

Acrísio Lins de Aguiar

**Estudo da Interação da Benzonitrila com
Nanoestruturas de Carbono (Grafeno,
Nanotubos e Fullerenos)**

Fortaleza-CE

11 de Fevereiro de 2008

Acrísio Lins de Aguiar

Estudo da Interação da Benzonitrila com Nanoestruturas de Carbono (Grafeno, Nanotubos e Fullerenos)

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Física, da Uni-
versidade Federal do Ceará, como requi-
sito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Física

Orientador:
Antônio Gomes de Souza Filho

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARA - DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Fortaleza-CE

11 de Fevereiro de 2008

Acrísio Lins de Aguiar

Estudo da Interação da Benzonitrila com Nanoestruturas de Carbono (Grafeno, Nanotubos e Fullerenos)

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Física, da Uni-
versidade Federal do Ceará, como requi-
sito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Física

Aprovada em 11 de Fevereiro de 2008

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr^a. Solange Binotto Fagan
Centro Universitário Franciscano (UNIFRA)

Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa
Universidade Federal do Ceará

*Ao Senhor dos
Exércitos...*

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Jesus Cristo, Senhor e Salvador da minha vida. Ao Deus Pai, o qual enviou seu único Filho para remir nossas acusações. Ao Deus Espírito, o qual nos consola todos os dias, nos conduz de volta ao Pai e nos dá a certeza de que Jesus voltará.

À minha família, que me deu todas as condições necessárias para o crescimento intelectual e para conclusão de mais essa etapa profissional.

À Ana Patrícia, o qual tem se mostrado companheira fiel e, acima de tudo, amiga. Distante de todos os problemas que enfrentamos nessa jornada está o meu amor por ela.

Ao Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho, pela orientação na construção desta Dissertação e por ter me introduzido na carreira científica desde a graduação.

Aos meus amigos e colegas do Departamento de Física. Mesmo àqueles que não vejo mais até àqueles que me aguentam todos os dias, aqui vai o meu sincero agradecimento. À eles: Abraão, Aldilene, Alexandre (Cabeludo), Ana Tereza, Andrey Chaves, Apiano, Arley, Assis, Bartolomeu, Cleânio, Clenilton, Diego Lucena, Éder, Eduardo, Elton, Erneson, Eveline, George, Gilberto, Glaydson, Hudson, J. Júnior (Jota), Jaime, Janilson, Jefferson (Grande), Jefferson (Pequeno), José Alves, Lavor, Leandro (Cigano), Marcelo (Montanha), Márcio (Ney), Michel, Neves, Pablo, Paschoal, Roberto (Shaolin), Roberto (Sobral), Rogelma, Roner, Sara, Saulo, Sérgio, Tayroni.

Às grandes amizades que fiz na Igreja de Deus em Vila Pery. Em especial, ao Edivaldo, Glerbson, Thiago, Tarcísio, Hudson, Revision, Júnior Gonzaga, Pr. Alisson e à Rosângela Café, Ana Cláudia e Wladma.

À Prof^a Dr^a. Solange Binotto Fagan, pelas sugestões e discussões na fase embrionária deste trabalho e por ter sido co-responsável por minha introdução no meio científico ainda na Graduação e, à Dr^a. Ivana Zanella pelas discussões e sugestões sobre esta Dissertação e pelo apoio no âmbito computacional aqui na UFC.

A todos os professores que fazem parte ou passaram pelo Departamento de Física da UFC e que contribuíram para minha formação. Em especial aos Professores: José Evangelista de Carvalho Moreira (Dedé), Josué Mendes Filho, José Ramos Gonçalves e Nilson Sena de Almeida.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Ao CENAPAD-SP pelo suporte computacional fornecido.

Resumo

Neste trabalho realizamos cálculos de primeiros princípios da interação da benzonitrila (uma típica base de Lewis) com várias nanoestruturas de carbono: Nanotubos de Carbono de Parede Simples, Grafeno e Fulerenos. Utilizamos de algumas modificações químicas tais como dopagens e modificações estruturais tais como a introdução de defeitos visando analisar possíveis modificações em nível eletrônico nestas estruturas de carbono. Os cálculos *ab initio* são baseados na teoria do funcional da densidade dentro das aproximações da densidade local (LDA) e do gradiente da densidade para o termo de troca e correlação. Os cálculos de energia total, com ou sem polarização de *spin*, foram realizados utilizando o código SIESTA, o qual têm se mostrado bastante eficiente nos cálculos de primeiros princípios. Os cálculos mostraram que a benzonitrila interage fracamente com nanotubos de carbono puros. A interação é relativamente mais forte via interação entre os anéis aromáticos ($\pi - \pi$) do que via o grupo nitrila (π -CN). Este comportamento é praticamente o mesmo quando modificamos os nanotubos de carbono através de um defeito (retirada de um átomo de carbono) significando que os defeitos não promovem a interação com a benzonitrila. Os cálculos com grafeno mostraram uma interação relativamente mais forte via interação $\pi - \pi$ do que em nanotubos de carbono. Cálculos com o fullereno C_{60} puro também mostraram que a interação da benzonitrila é fraca com essas moléculas. A interação torna-se mais intensa no que diz respeito à transferência de carga e grandes modificações na estrutura eletrônica quando introduzimos um átomo de Ferro nas paredes dos Nanotubos de Carbono e dos Fulerenos. As previsões teóricas são suportadas por experimentos espectroscópios realizados em amostras de nanotubos de carbono colocadas em contato com a benzonitrila confirmando que a benzonitrila não altera significativamente as propriedades dos nanotubos de carbono. Imagens de microscopia eletrônica revelam que a benzonitrila interage mais fortemente com partículas catalíticas e com nanopartículas de carbono do que propriamente com Nanotubos de Carbono. Experimentos óticos (Infravermelho, Raman, Absorção e Emissão) também revelam que a benzonitrila pouco interage com Nanotubos de Carbono purificados.

Abstract

In this work, we have performed *ab initio* calculations of the interaction of benzonitrile molecule, a typical Lewis base, with some carbon nanostructures such as Single Wall Carbon Nanotubes (SWNTs), Graphene and Fullerenes. We also have chemically modified these carbon nanostructures by doping with transition metals (Fe). Structural modifications such as vacancies were also investigated in order to improve the interaction. The behavior of interacting systems at electronic level was studied after structural relaxation. The *ab initio* calculations are based on Density Functional Theory (DFT) implemented in the SIESTA code which is very efficient for this purpose. It performs fully self-consistent calculations solving Kohn-Sham (KS) equations, adding for the exchange and correlation term the generalized gradient approximation (GGA) or local density approximation (LDA). Our calculations predicted that benzonitrile molecule weakly interacts with pristine SWNTs. There is a slightly increasing in the interaction energies when the axis molecule is parallel to the tube axis and the aromatic ring of benzonitrile is on tube surface. This suggests that $\pi - \pi$ interaction is stronger than π -CN interaction. This behavior is also observed when we modified the tubes with a single atom defect since the adsorption energies values are not modified. The latter result suggests that this defect does not improve the interaction of benzonitrile with SWNTs. The adsorption of benzonitrile molecule on a graphitic layer (graphene) revealed that graphene can interact more strongly than SWNTs via $\pi - \pi$ stacking. Our results for pristine fullerenes are similar to pristine SWNTs. The interaction can be significantly improved when a transition metal (Fe) intermediates the interaction between these carbon structures (SWNTs and fullerenes) with benzonitrile. In this adsorption process are observed: a strong rehybridization of orbitals, a considerable charge transfer between the systems, an increasing in binding energies values and significant modifications in the density of electronic states. Our calculations were confirmed by means experiments performed SWNTs and C_{60} in benzonitrile solutions. The spectroscopy analysis (IR, Raman, Absorption and Emission) revealed that benzonitrile interacts weakly with purified SWNTs. Nonpurified SWNTs were submitted to interaction with benzonitrile and some modifications were observed in absorption and Raman spectra. After purification process, the purified nanotubes did not interact strongly with benzonitrile. Experimental observations revealed no significant shifts in the RBM, D-band and G-band peaks of SWNTs. These results and TEM images of solutions suggest that benzonitrile interacts more strongly with impurities (other amorphous carbonaceous materials, nanoparticles, catalyst particles, etc.). We suggest that catalyst particles (such as Fe) can play a fundamental role in carbon nanotubes functionalization studies.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Introdução	p. 16
1 Os Materiais Carbonosos	p. 19
1.1 O Elemento Carbono	p. 19
1.2 Estrutura Eletrônica do Carbono	p. 19
1.3 Os Alótropos do Carbono	p. 24
1.3.1 Grafite e Diamante	p. 25
1.3.2 Fullerenos	p. 26
1.3.3 O Grafeno	p. 28
1.3.4 Os Nanotubos de Carbono	p. 31
2 Funcionalização de Nanoestruturas de Carbono via Processos de Dopagem	p. 39
2.1 Introdução	p. 39
2.2 Dopagens Substitucionais	p. 40
2.3 Dopagens Exoédricas (Intercalação) e Endoédricas (Encapsulamento) .	p. 41
2.3.1 Dopagens Exoédricas	p. 42
2.3.2 Dopagens Endoédricas	p. 44
3 Metodologia	p. 46

3.1	Introdução	p. 46
3.2	Aproximação Born-Oppenheimer	p. 46
3.3	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	p. 48
3.3.1	O Formalismo de Hohenberg-Kohn	p. 49
3.3.2	Transformação dos Funcionais e As Equações de Kohn-Sham	p. 51
3.3.3	Aproximações para o Termo de Troca-Correlação	p. 55
3.3.3.1	Aproximação LDA (<i>Local Density Approximation</i>)	p. 55
3.3.3.2	Aproximação GGA (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)	p. 57
3.3.3.3	Extensões: Funcionais Híbridos e o Meta-GGA	p. 57
3.3.3.4	Sobre os funcionais GGA e LDA: Considerações Gerais	p. 58
3.4	Solução das Equações de Kohn-Sham: Funções de Base	p. 58
3.5	Aproximação do Pseudopotencial	p. 60
3.5.1	Pseudopotenciais <i>ab initio</i>	p. 63
3.5.1.1	Desenvolvimento de Zunger-Cohen	p. 63
3.5.1.2	Esquema proposto por Hamann-Schluter-Chiang (HSC)	p. 64
3.5.1.3	Esquema proposto por Kerker	p. 66
3.5.1.4	Esquema proposto por Troullier-Martins (TM)	p. 68
3.6	O Código SIESTA: Um breve resumo	p. 69
3.6.1	Construção e Desenvolvimento do Hamiltoniano Eletrônico	p. 69
3.6.2	Orbitais Atômicos Numéricos	p. 71
3.6.2.1	Alcance dos Orbitais e Confinamento	p. 71
3.6.2.2	Tamanho da Base e Forma dos Orbitais	p. 72
3.6.3	Otimização Estrutural no SIESTA	p. 74
3.7	Espaço Recíproco: Pontos Especiais de Monkhorst - Pack	p. 75
3.8	Detalhes da Simulação nesta Dissertação	p. 77

3.8.1	Estudo em Nanotubos de Carbono	p. 78
3.8.2	Estudo em Grafeno	p. 78
3.8.3	Estudo em Fullerenos	p. 79
4	Adsorção de Benzonitrila em Nanoestruturas de Carbono	p. 80
4.1	Introdução	p. 80
4.2	Estudo em Nanotubos de Carbono Perfeitos	p. 82
4.3	Estudo em Nanotubos de Carbono Defeituosos	p. 87
4.4	Estudo em Grafeno	p. 91
4.5	Estudo em Fullerenos C ₆₀	p. 95
4.6	Purificação dos Nanotubos de Carbono: Análise Espectroscópica	p. 97
4.7	Estudo em Nanotubos de Carbono Dopados com Ferro	p. 100
4.8	Estudo em Fullerenos C ₆₀ Dopado com Ferro	p. 107
4.9	Presença de impurezas na interação da benzonitrila com SWNTs	p. 111
	Conclusões	p. 113
	Apêndice A – Métodos Complementares	p. 116
A.1	Aproximação de Hartree	p. 116
A.2	Aproximação de Hartree-Fock	p. 119
A.3	Abordagem de Thomas-Fermi	p. 123
	Referências	p. 129

Lista de Figuras

1	Parte angular dos orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$	p. 21
2	Orbitais Híbridos sp	p. 21
3	Orbitais híbridos sp formando ligação σ no etino ou acetileno.	p. 22
4	Os orbitais híbridos sp^2 formam um ângulo de 120° entre si.	p. 22
5	Orbitais híbridos sp^2 no poliacetileno.	p. 23
6	(a) Estrutura tetraédrica do metano CH_4 . (b) Ligações sp^3 na estrutura cristalina do diamante.	p. 24
7	Dois tipos de estrutura cristalina encontrada para o grafite.	p. 25
8	Estrutura Cristalina do Diamante.	p. 26
9	Geometria molecular dos fulerenos C_{60} , C_{70} e C_{80}	p. 27
10	Níveis energéticos para o fullereno molecular C_{60} . O número de pontos pretos sobre os níveis representa a sua correspondente degenerescência.	p. 28
11	Espaço Real (A) e Espaço Recíproco (B) para o grafeno. A figura ainda mostra os três primeiros vizinhos dos átomos A e B.	p. 30
12	Relação de dispersão para as bandas eletrônicas $\pi - \pi^*$ do grafeno. Os parâmetros utilizados foram $\epsilon_\pi = 0$, $t = -3,033eV$ e $s = 0,128$	p. 31
13	Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas (MWNT), de parede dupla (DWNT) e de parede simples (SWNT).	p. 32
14	Imagens de microscopia de transmissão eletrônica dos nanotubos de carbono observados por Iijima. [24]	p. 33
15	(a) Esquema conceitual de formação de um nanotubo de carbono. (b) Parâmetros estruturais que identificam um SWNT. Vetores quiral (\vec{C}_h) e translacional (\vec{T}), ângulo quiral (θ) e diâmetro (d_t).	p. 34

16	Relação de dispersão para as bandas eletrônicas π e π^* dos nanotubos (8,0) (A) e (5,5) (B). Os parâmetros utilizados foram $\epsilon_\pi = 0$, $t = -3,033eV$ e $s = 0,128$	p. 37
17	Definição dos diferentes tipos de dopagens em nanotubos de carbono [39]. . .	p. 40
18	Efeitos da dopagem substitucional de Boro e Nitrogênio em um SWNT (10,10). [39]	p. 41
19	(A) Densidade de Estados (DOS) para o SWNT (10,10) puro interagindo com NO_2 . (B) Curva do potencial de energia de interação mostrando que a adsorção de NO_2 em SWNTs pode ser quiralmente seletiva. [39]	p. 43
20	Espectros Raman de DWNT puros e intercalados com Br_2 na região do modo RBM (a) e na região da banda G (b). [66]	p. 44
21	Esquema de um cálculo autoconsistente.	p. 55
22	Pseudofunção de onda (linha cheias) e função de onda real (linha pontilhada) para o átomo de Molibidênio encontrada por Kerker. Observa-se que o raio de corte está mais próximo do pico máximo do que do último nodo. [111] . .	p. 67
23	Convergência da Energia Total com ondas planas (Diamante e Cobre(FCC)) para os Pseudopotenciais de Troullier-Martins comparados com os de Kerker, Hamann (HSC) e Vanderbilt. [112]	p. 68
24	Orbitais pseudoatômicos confinados para o oxigênio: (a) e (c) correspondem a função original $\phi_{1\zeta}^l$ e a função suave ϕ_l^* . (b) e (d) representam as duas funções da base DZ, $\phi_{1\zeta}^l$ e $\phi_{2\zeta}^l$. [124]	p. 72
25	Forma dos orbitais 3s para o manganês no MgO para diferentes esquemas de confinamento (a) e seus potenciais correspondentes (b). [120]	p. 74
26	Estrutura molecular da benzonitrila e parâmetros estruturais calculados no SIESTA comparados com os valores experimentais.	p. 80
27	Densidade de Estados eletrônicos (DOS) para a molécula de benzonitrila calculadas via <i>ab initio</i> com as metodologias LDA-CA e GGA-PBE.	p. 81
28	Coloração das suspensões obtidas da interação da benzonitrila com nanotubos de carbono não-purificados.	p. 81

29	Diferentes configurações estudadas para o tubo (5,5) (painéis superiores) e (8,0) (painéis inferiores) pela variação do ângulo ϕ no processo de adsorção via anel aromático: (A) <i>Hexagon</i> (B) <i>Bridge</i> (C) <i>Stack</i>	p. 83
30	Diferentes configurações estudadas para o tubo (8,0) e (5,5) no processo de adsorção da benzonitrila via grupo nitrila.	p. 84
31	DOS para interação via anel aromático da benzonitrila com os SWNTs puros. As linhas vermelhas pontilhadas representam os sistemas: (A) SWNT(5,5)+BZN na configuração <i>Bridge</i> ($\phi = 30^\circ$) e (B)SWNT(8,0)+BZN na configuração <i>Stack</i> ($\phi = 90^\circ$). As linhas sólidas pretas representam os nanotubos puros.	p. 86
32	Otimização de geometria dos nanotubos defeituosos (8,0) (a) e (5,5) (b). Visão de cima mostrada nos painéis superiores e visão lateral nos painéis inferiores.	p. 88
33	Configurações investigadas da interação da benzonitrila com os nanotubos defeituosos: (8,0)(painéis superiores) e (5,5)(painéis inferiores).	p. 89
34	Densidade de carga total ($isosurface = 0,03e/bohr^3$) sobre a interação SWNT-Vac+BZN. A figura mostra o <i>plot</i> 3D para as configurações energeticamente mais estáveis.	p. 90
35	Densidade de estados (DOS) para o cálculo da interação de benzonitrila em SWNTs defeituosos.	p. 90
36	À esquerda mostramos a supercélula unitária de grafeno com 98 átomos utilizada para os cálculos. À direita mostramos a adsorção da benzonitrila via anel aromático nas configurações: <i>Hexagon</i> (a), <i>Stack1</i> (b), <i>Rotated</i> (c), <i>Stack2</i> (d).	p. 91
37	Configurações estudadas para a adsorção da benzonitrila no grafeno via grupo nitrila: <i>Nit-C</i> e <i>Nit-Hex</i>	p. 92
38	Estrutura de bandas para a adsorção da benzonitrila no grafeno. As linhas sólidas pretas representam as bandas do grafeno puro e as linhas pontilhadas vermelhas representam a interação nas diferentes configurações: (A)- <i>Stack2</i> , (B)- <i>Nit-Hex</i>	p. 93
39	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para a adsorção da benzonitrila sobre o grafeno. As linhas cheias sólidas representam a DOS para o grafeno puro e as linhas pontilhadas vermelhas representam a DOS nas diferentes configurações: (A)- <i>Hexagon</i> , (B)- <i>Stack1</i> , (C)- <i>Nit-Hex</i> , (D)- <i>Rotated</i> , (E)- <i>Stack2</i> , (F)- <i>Nit-C</i> . Os picos de pequena intensidade decorrem do número de pontos k utilizados.	p. 94

40	Configurações otimizadas da benzonitrila interagindo com C_{60} puro.	p. 95
41	Densidade de Estados Eletrônicas (DOS) para algumas conformações estudadas de adsorção de benzonitrila em fulereno C_{60} com o funcional LDA: (a) <i>1-LDA</i> , (b) <i>2-LDA</i> , (c) <i>3-LDA</i> , (d) <i>4-LDA</i> . Para melhor visualização, fizemos um deslocamento vertical dos níveis moleculares do composto $C_{60} - BZN$ (linhas vermelhas) em relação aos níveis moleculares do fulereno C_{60} puro (linhas pretas).	p. 96
42	Coloração das suspensões obtidas da interação da benzonitrila com nanotubos de carbono purificados. Observa-se que a as soluções obtidas (5-liq, 6-liq e 7-liq) são diferentes das anteriores e semelhantes a coloração da benzonitrila	p. 98
43	Espectro de absorção UV-Vis dos nanotubos de carbono e fulerenos em suspensão com a benzonitrila. [135]	p. 99
44	(A) Espectro de fotoluminescência das suspensões obtidas. (B) Espectro Raman das amostras sólidas depois da interação com a benzonitrila. O comprimento de onda do laser usada para a excitação dos espectros Raman foi 632,8 nm. [135]	p. 100
45	Espectro FTIR da benzonitrila, dos SWNTs em contato com benzonitrila (5-sol) e em contato com benzonitrila em vapor. [135]	p. 101
46	Otimização estrutural de um átomo de Ferro (Fe) adsorvido no centro de um hexágono dos tubos (5,5) e (8,0). A figura ainda mostra as distâncias do Ferro aos átomos de carbono dos nanotubos.	p. 102
47	Formação do complexo “sanduíche” entre SWNT, Fe e a Benzonitrila. (A) SWNT(5,5)-Fe-BZN. (B) SWNT(8,0)-Fe-BZN	p. 102
48	Representação esquemática das energias de ligação entre os componentes do complexo SWNT-Fe-BZN	p. 103
49	Densidade de carga total (<i>isosurface</i> = $0,03e/bohr^3$) sobre o sistemas interagentes. (A) <i>SWNT(8,0)+Fe+BZN</i> . (B) <i>SWNT(5,5)+Fe+BZN</i> . . .	p. 104

50	Estrutura de Bandas para os sistemas: SWNT puro, SWNT + Fe e SWNT + Fe + BZN para os tubos (8,0). As linhas horizontais pontilhadas representam o nível de Fermi do sistema. As linhas azuis correspondem às bandas eletrônicas de spins <i>down</i> e as linhas vermelhas às bandas eletrônicas de spin <i>up</i> . Esta convenção será adotada para todos os cálculos que consideram polarização de spin.	p. 105
51	Estrutura de Bandas para os sistemas: SWNT puro, SWNT + Fe e SWNT + Fe + BZN para os tubos (5,5). As linhas horizontais pontilhadas representam o nível de Fermi do sistema. As linhas azuis correspondem às bandas eletrônicas de spins <i>down</i> e as linhas vermelhas às bandas eletrônicas de spin <i>up</i> . Esta convenção será adotada para todos os cálculos que consideram polarização de spin.	p. 106
52	Densidade de Estados eletrônicos projetada (PDOS) sobre os orbitais de valência do Ferro (4s,3d) na interação com o tubo: (A) PDOS para o Ferro interagindo com (5,5).(B) PDOS para o Ferro interagindo com (8,0).	p. 107
53	Densidade de Estados projetada (PDOS) sobre os orbitais de valência do Ferro (4s,3d) e sobre toda a molécula da benzonitrila (BZN) na interação mista com o nanotubo (8,0) e com a benzonitrila.	p. 107
54	Estrutura otimizada do C ₆₀ dopado com Ferro interagindo com a molécula de benzonitrila.	p. 108
55	Densidade de Estados (DOS) total para: (A) C ₆₀ -puro (B) C ₆₀ + Fe (C) C ₆₀ + Fe + BZN. DOS para spins <i>up</i> (vermelho) e para spins <i>down</i> (azul).	p. 109
56	Densidade de Estados projetada (PDOS) sobre os orbitais de valência do Ferro (4s,3d) na interação com o fulereno: (A) PDOS para o Ferro interagindo com C ₆₀ .(B) PDOS para o Ferro intermediando a ligação do fulereno com a benzonitrila. Está mostrado ainda a PDOS sobre a molécula.	p. 110
57	Imagens TEM da suspensão 1-liq. [135]	p. 111
58	Impurezas presentes nas amostras de SWNTs estariam interagindo mais fortemente com a benzonitrila do que os próprios nanotubos.	p. 111

Lista de Tabelas

1	Rotas de preparação inicial e de interação dos SWNTs não-purificados (como recebidos) com benzonitrila. [135]	p. 82
2	Resultados de distâncias otimizadas, transferência de carga ΔQ e energias de ligação (E_b) para o cálculo da interação da benzonitrila com o nanotubo (8,0).	p. 84
3	Resultados de distâncias otimizadas, transferência de carga ΔQ e energias de ligação (E_b) para o cálculo da interação da benzonitrila com o nanotubo (5,5).	p. 85
4	Resultados para o processo de adsorção via grupo nitrila. Distâncias otimizadas, transferência de carga ΔQ e energias de ligação E_b	p. 86
5	Tabela com resultados para o cálculo em nanotubos defeituosos. Distâncias otimizadas, transferência de carga ΔQ e energias de ligação E_b	p. 88
6	Tabela com resultados de distâncias otimizadas, transferência de carga ΔQ e energias de ligação (E_b) para a interação da benzonitrila com o grafeno.	p. 92
7	Resultados do cálculo da interação da benzonitrila com C_{60} puro.	p. 96
8	Rotas de purificação dos SWNTs e de contato com benzonitrila. As amostra 8-liq correspondem a interação de fulereno C_{60} com benzonitrila. [135]	p. 97
9	Resultados para as energias de ligação do complexo SWNT-Fe-BZN na configuração mostrada na Figura 47.	p. 103
10	Transferência de carga do complexo SWNT-Fe-BZN.	p. 103
11	Transferência de carga do complexo C_{60} -Fe-BZN.	p. 108
12	Resultados das energias de ligação do complexo C_{60} -Fe-BZN.	p. 109

Introdução

A primeira manifestação científica de que o mundo atômico e molecular poderia ser explorado de uma forma extremamente abrangente foi abordada na famosa palestra do Físico americano Richard P. Feynman em 1959 intitulada como “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” (Há muito espaço lá em baixo). Nesta palestra, Feynman levantou questionamentos sobre a possibilidade de visualização e manipulação individual de cada átomo em um material. Estes pensamentos se tornaram realidade ao longo das últimas décadas, graças ao advento do Microscópio de Varredura por Tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscope*) e o Microscópio de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*) na década de 80. O desenvolvimento destas técnicas permitiu não somente a “visualização” mas também a manipulação de átomos e moléculas individuais, criando um novo e fértil campo de pesquisa científica chamado de *Nanociência*. A descoberta dos Fullerenos (1985) por Kroto, Curl e Smalley, e dos Nanotubos de Carbono (1991) por Iijima, juntamente com a síntese de nanocristais semicondutores e de nanopartículas de metais e óxidos, fortaleceu e impulsionou o crescimento desta área de pesquisa.

Por *Nanociência/Nanotecnologia* entende-se como a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico em nível atômico, molecular ou macromolecular na escala de 1 a 100nm. Os efeitos envolvidos nessa escala são estritamente ligados ao tamanho reduzido dos sistemas afetando de forma drástica as suas propriedades físicas e químicas. O objetivo principal dessa área de pesquisa é o entendimento fundamental dos fenômenos e dos materiais nessa escala, projetar e utilizar essas estruturas, desenhar dispositivos e sistemas que possuam propriedades intrinsecamente ligadas aos seus tamanhos e forma. Nanotecnologia ainda pode se referir a introdução destes nanosistemas a materiais e dispositivos na escala macroscópica. O estudo desses sistemas oferece a oportunidade de observar novos fenômenos e assim testar e/ou aprimorar modelos já existentes como também estimula a formulação de novos modelos nas diferentes áreas do conhecimento. Essa área de pesquisa é multi/interdisciplinar e abrange áreas tais como: física aplicada, ciência dos materiais, física de dispositivos, físico-química quântica e molecular, medicina, biologia, sistemas coloidais e até mesmo engenharia eletromecânica.

Os nanomateriais são importantes por que eles diferenciam-se de forma dramática

dos seus precursores “bulk” (tamanho grande) ou sólido estendido. As propriedades desses materiais são determinadas pelo tamanho e pela morfologia dotando os mesmos de uma fascinante sintonia em suas propriedades físico-químicas. Durante a última década os nanotubos de carbono têm servido de sistema modelo e têm atraído grande atenção dos cientistas e preenchido as revistas científicas com suas incríveis propriedades. Eles são bastante versáteis para integrar-se a diferentes áreas do conhecimento e capazes de promover uma interdisciplinaridade muito forte. A pesquisa em nanotubos de carbono cruza a fronteira da física, da química, das ciências dos materiais, da biologia e desenvolve-se rapidamente nas ciências biomédicas.

Os nanotubos de carbono quando puros são quimicamente estáveis apresentando reatividade muito baixa. A modificação química dos nanotubos e fulerenos (funcionalização ou dopagem) é fundamental para potencializar as aplicações desses materiais e melhorar o entendimento da química desses sistemas. Existem diversos trabalhos na literatura sobre a interação de nanoestruturas de carbono (principalmente nanotubos) com compostos aromáticos [1–4]. Em geral, a interação dos nanotubos com essas moléculas é fraca. Os nanotubos e o grafeno podem ser vistos como um sistema com elétrons π estendidos e é natural pensar que esses sistemas são suscetíveis a interagir com outros sistemas aromáticos levando a uma funcionalização não covalente. O tamanho das moléculas e a polarizabilidade dos nanotubos semicondutores e metálicos são fatores determinantes na intensidade das interações. Moléculas pequenas tais como benzeno e diclorobenzeno não apresentam seletividade quanto a interagir com tubos metálicos ou semicondutores [6]. Já as moléculas maiores tais como tetraceno ou fenantraceno interagem fortemente com os nanotubos [5, 7].

Esta Dissertação, se insere no contexto da nanociência contribuindo para o avanço desse campo de pesquisa estudando a interação de nanoestruturas de carbono com benzonitrila (uma típica base de Lewis) e está organizada da seguinte maneira: No Capítulo 1 serão exploradas, com mais detalhes, as propriedades dos Nanotubos de Carbono juntamente com as outras estruturas de carbono tais como o Fulereo e o Grafeno. Estes últimos são também co-responsáveis por toda esta ascensão da nanotecnologia.

No Capítulo 2 será apresentada uma das rotas de funcionalização mais estudadas e de alto poder de aplicabilidade para os nanotubos de carbono atualmente, que são as *dopagens*. Este rota sugere que é possível modificar de forma controlada as propriedades eletrônicas, vibracionais, óticas e mecânicas dos nanotubos promovendo a interação dessas estruturas com átomos, moléculas, ou compostos.

No Capítulo 3 mostraremos toda a fundamentação teórica de uma das mais diversificadas e avançadas ferramentas de trabalho que vêm sendo desenvolvidas no âmbito computacional nestes últimos anos, o código SIESTA o qual tem se mostrado altamente eficiente na simulação e previsão de nanoestruturas. As ferramentas avançadas e a relativa simplicidade dos sistemas da nanociência fazem com que se possa projetar dispositivos e materiais num ambiente computacional. Existem inúmeros exemplos onde a realização experimental surge depois da concepção teórica.

Nos Capítulo 4, apresentaremos os resultados da interação da benzonitrila com diversas nanoestruturas de carbono. Os resultados teóricos são discutidos e confirmados por resultados experimentais.

1 Os Materiais Carbonosos

1.1 O Elemento Carbono

O carbono é o quarto elemento mais abundante em massa no universo e possui uma incrível versatilidade em formar os mais diversos compostos que dão ao carbono o título, dentro da química, de o elemento base de toda vida terrestre. Mesmo o carbono sendo capaz de formar esta variedade de compostos, a maioria desses compostos são pouco reativos sob condições normais de temperatura e pressão. Isto é uma tendência normal do elemento que possui em seus dois principais alótropos uma estabilidade química e física bastante acentuada. O grafite, apesar de ser uma das substâncias mais maleáveis existentes, é extremamente estável juntamente com o diamante, que é a substância de maior dureza encontrada na natureza sob condições normais. Mesmo assim, o carbono possui uma incrível afinidade em formar ligações com todos os outros átomos através de ligações covalentes extremamente estáveis e ligações iônicas com metais.

Toda esta versatilidade está diretamente ligada ao fato do carbono exibir o fenômeno da hibridização. Orbitais híbridos do tipo sp , sp^2 e sp^3 geram diversos materiais em diversas geometrias (morfologias) com as mais variadas propriedades físico-químicas.

1.2 Estrutura Eletrônica do Carbono

O átomo de carbono em seu estado fundamental possui seis elétrons cuja distribuição eletrônica é dada por $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$. Os dois elétrons dos orbitais $1s$ estão fortemente ligados ao núcleo devido ao potencial extremamente atrativo sofrido por eles naquela região e quase não participam das ligações químicas. São chamados de elétrons de caroço. Os quatro elétrons dos orbitais $2s$ e $2p$ são chamados de elétrons de valência e efetivamente são estes que participam das ligações químicas porque não estão fortemente ligados ao núcleo, sendo influenciados pelo ambiente químico no qual o carbono se encontra. Em princípio, o carbono somente poderia compartilhar os 2 elétrons dos orbitais $2p_x$ e

$2p_y$. Entretanto, observamos compostos estáveis como metano CH_4 onde o carbono faz 4 ligações covalentes, compartilhando 4 de seus elétrons e este fato é explicado pelo modelo de *hibridização dos orbitais*.

A hibridização acontece quando dois ou mais orbitais se combinam (por estarem em níveis energéticos próximos) para formar novos orbitais. Para o caso do carbono, temos hibridização do tipo sp^ξ com este ξ variando de 1 até 3. Quando *um* orbital s se junta a *um* orbital p (p_x, p_y ou p_z), temos a formação de outros dois orbitais híbridos sp . Quando *um* orbital s se liga a *dois* orbitais p (p_x e p_y , por exemplo) temos a formação de três orbitais híbridos sp^2 . No último caso, podemos obter quatro orbitais sp^3 com a união de *um* orbital s mais os *três* orbitais p .

Em primeira aproximação (desprezando as interações entre os elétrons), os orbitais eletrônicos, para um átomo qualquer α , podem ser dados pela resolução da equação de Schrödinger para um núcleo iônico de carga $+Z_\alpha e$ localizado em \vec{R}_α e um elétron com carga $-e$ localizado em \vec{r} . O Hamiltoniano desse sistema pode então ser resolvido de modo bem conhecido:

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2\mu} - \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right) \Psi = E\Psi$$

As soluções também são bastante conhecidas:

$$\begin{aligned} \Psi \implies |nlm\rangle &= R_{n,l}(\rho) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \\ |nlm\rangle &= C_{n,l} \rho^l \exp^{-\rho/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

onde $C_{n,l}$ é uma constante de normalização.

Em geral, considera-se que a interação eletrônica não afeta a parte angular dos orbitais, de tal modo que a forma dos harmônicos esféricos é preservada. Assim, a parte angular dos orbitais $2s$ e $2p$ é escrita como:

$$\begin{aligned} 2s \implies G(\rho) Y_{0,0} &= G(\rho) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\ 2p \implies \begin{cases} G(\rho) Y_{1,-1} \rightarrow G(\rho) p_x &= G(\rho) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin(\theta) \exp^{-i\varphi} \implies G(\rho) \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) \sin\varphi \\ G(\rho) Y_{1,0} \rightarrow G(\rho) p_z &= G(\rho) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) \\ G(\rho) Y_{1,1} \rightarrow G(\rho) p_y &= -G(\rho) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin(\theta) \exp^{i\varphi} \implies G(\rho) \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) \cos\varphi \end{cases} \end{aligned}$$

onde $G(\rho)$ seria a parte dos orbitais que seria afetada pelas correlações eletrônicas e é calculada por métodos tais como a teoria do funcional da densidade (DFT). Entretanto,

como os harmônicos esféricos $Y_{1,-1}$ e $Y_{1,1}$ são funções complexas, afim de visualização obtém-se novos orbitais reais através de combinações lineares dos anteriores.

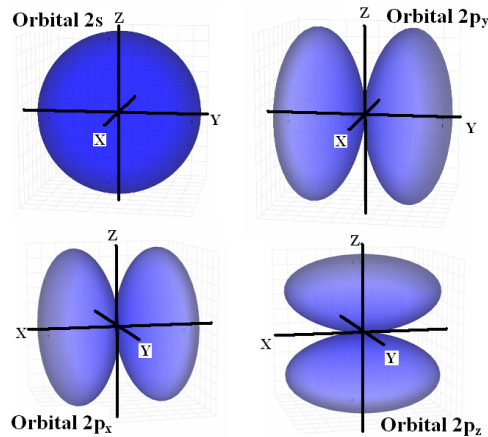


Figura 1: Parte angular dos orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$.

Na verdade, a palavra *orbital* refere-se à densidade de probabilidade (módulo quadrado) de cada função de onda $2s$ e $2p$. Na Figura 1 podemos observar a parte angular dos orbitais $2s$ e $2p$. O orbital $2s$ é esférico enquanto os orbitais $2p$ são simétricos em relação aos eixos cartesianos e tem a forma de duas esferas achatadas em torno da origem do sistema.

A hibridização sp acontece quando se forma novos estados ortonormalizados através de combinações lineares dos orbitais $|2s\rangle$ e $|2p_x\rangle$ por exemplo.

$$|sp_a\rangle = C_1|2s\rangle + C_2|2p_x\rangle$$

$$|sp_b\rangle = C_3|2s\rangle + C_4|2p_x\rangle$$

Observando as condições de ortonormalização ($\langle sp_a|sp_a\rangle = 1$ e $\langle sp_a|sp_b\rangle = 0$) obtemos que: $C_3 = C_4 = C_1 = -C_2 = 1/\sqrt{2}$. Assim, vemos que a forma dos orbitais híbridos sp é

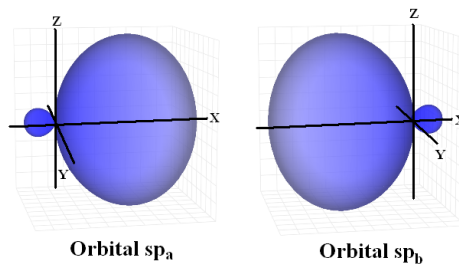


Figura 2: Orbitais Híbridos sp .

mais alongada (Figura 2) numa determinada direção do eixo (eixo x, no nosso exemplo). É interessante notar que o ângulo entre os orbitais sp é 180° e o carbono tende a ligar-se a outros átomos formando cadeias lineares como mostrado na Figura 3. Dois átomos de carbono se unem esquematicamente através de ligações triplas sendo que uma delas é chamada de σ (sigma) e é a mais forte, pois engloba uma superposição frontal de orbitais híbridos sp dos dois átomos de carbono, e as outras duas ligações são chamadas de ligações π (pi) e estas são mais fracas, pois os orbitais residuais p_y e p_z dos dois átomos se unem lateralmente havendo pouco compartilhamento de carga. Um composto formado por este tipo de ligação é o acetileno, $HC \equiv CH$ (Figura 3), onde mostramos apenas a formação de uma ligação σ .

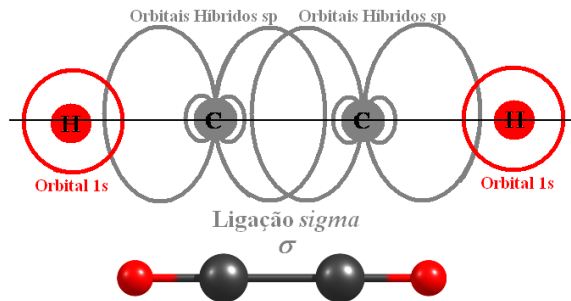


Figura 3: Orbitais híbridos sp formando ligação σ no etino ou acetileno.

Orbitais híbridos sp^2 surgem quando geramos um novo conjunto de funções através de combinações lineares dos orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$:

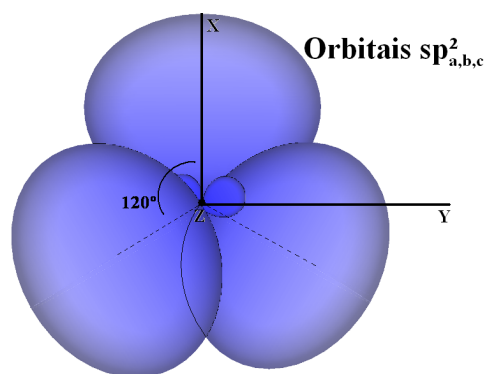


Figura 4: Os orbitais híbridos sp^2 formam um ângulo de 120° entre si.

$$|sp_a^2\rangle = C_1|2s\rangle + C_2|2p_y\rangle + C_3|2p_x\rangle$$

$$|sp_b^2\rangle = C_4|2s\rangle + C_5|2p_y\rangle + C_6|2p_x\rangle$$

$$|sp_c^2\rangle = C_7|2s\rangle + C_8|2p_y\rangle + C_9|2p_x\rangle$$

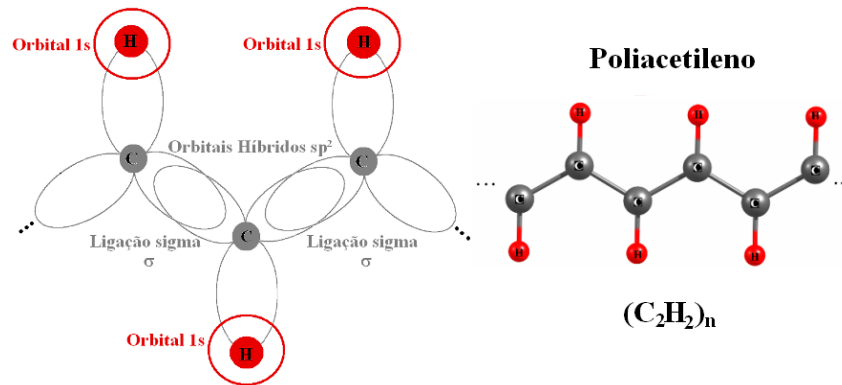


Figura 5: Orbitais híbridos sp^2 no poliacetileno.

e utilizando as mesmas condições de ortonormalização, podemos obter, embora arbitrariamente, que a matriz representante dos coeficientes é dada por:

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 0 & -\sqrt{2}/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{3} & \sqrt{2}/2 & 1/\sqrt{6} \\ -1/\sqrt{3} & -\sqrt{2}/2 & 1/\sqrt{6} \end{bmatrix}$$

Os três orbitais híbridos sp^2 se arranjam no plano (x e y, no nosso exemplo) de tal forma que o ângulo entre eles seja 120° (Figura 4). Esta hibridização possibilita ao carbono fazer três ligações covalentes planares com outros átomos. Numa folha de grafeno perfeita, todas as ligações covalentes entre os átomos de carbono são superposição de orbitais híbridos sp^2 e, devido ao ângulo entre esses orbitais híbridos, o arranjo é hexagonal, restando em cada átomo um orbital p_z perpendicular ao plano do grafeno. Assim, os átomos se alternam entre duplas e simples; entre as ligações duplas, uma ligação σ tem grande superposição dos orbitais híbridos sp^2 e conseqüentemente é mais forte, a outra ligação, a qual é sobreposição lateral dos orbitais p_z , é do tipo π e é mais fraca. Podemos ver na Figura 5 que a estrutura do poliacetileno $(C_2H_2)_n$ é regida por esta hibridização.

Da mesma forma, os quatro orbitais sp^3 são gerados pela mistura dos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Analiticamente, temos:

$$\begin{aligned} |sp_a^2\rangle &= C_1|2s\rangle + C_2|2p_x\rangle + C_3|2p_y\rangle + C_4|2p_z\rangle \\ |sp_b^2\rangle &= C_5|2s\rangle + C_6|2p_x\rangle + C_7|2p_y\rangle + C_8|2p_z\rangle \\ |sp_c^2\rangle &= C_9|2s\rangle + C_{10}|2p_x\rangle + C_{11}|2p_y\rangle + C_{12}|2p_z\rangle \\ |sp_d^2\rangle &= C_{13}|2s\rangle + C_{14}|2p_x\rangle + C_{15}|2p_y\rangle + C_{16}|2p_z\rangle \end{aligned}$$

Ortonormalizando estes orbitais híbridos podemos ter a seguinte matriz de coeficientes:

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$$

Os orbitais sp^3 formam uma estrutura tetraédrica com ângulo de $109,5^\circ$ entre si com o átomo de carbono no centro do tetraedro. Este tipo de hibridização permite o carbono fazer quatro ligações covalentes e explica a estabilidade da molécula de metano CH_4 bem como a estrutura cristalina do diamante. No diamante os primeiros vizinhos de um átomo de carbono são ligados por orbitais híbridos sp^3 e fazem portanto 4 ligações covalentes σ como podemos observar na Figura 6.

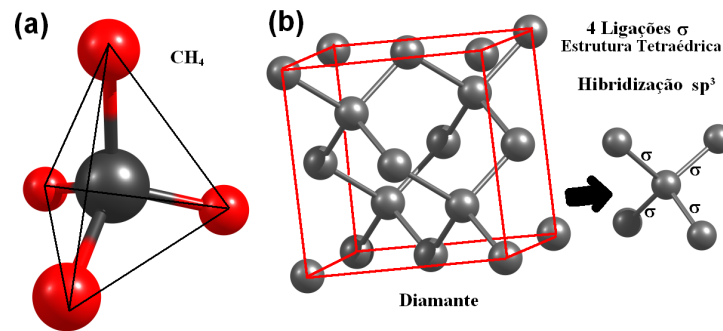


Figura 6: (a) Estrutura tetraédrica do metano CH_4 . (b) Ligações sp^3 na estrutura cristalina do diamante.

É interessante notar que alguns alótropos do carbono como os fulerenos e os nanotubos têm átomos de carbono com hibridização intermediária entre sp^2 e sp^3 , ou seja, os átomos não estão arranjados num plano como no grafeno (sp^2) e nem arranjados tetraedricamente como no diamante (sp^3). Por causa disso, se diz que os átomos sofrem hibridização tipo $sp^{2+\xi}$ com $0 < \xi < 1$ nestas estruturas devido à curvatura [8].

1.3 Os Alótropos do Carbono

O carbono é o único elemento da tabela periódica capaz de formar alótropos com diferentes dimensionalidades tais como 0D (fulerenos), 1D (nanotubos), 2D (grafenos) e 3D (grafite) e ainda formar estruturas amorfas. Esta versatilidade está diretamente ligada ao fato do carbono interagir com outros átomos de carbono através dos mais diversos or-

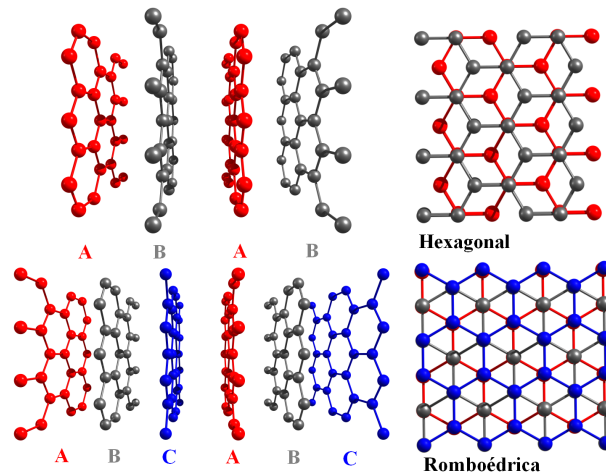


Figura 7: Dois tipos de estrutura cristalina encontrada para o grafite.

bitais híbridos. A seguir será apresentado uma rápida descrição dos alótropos do carbono mais conhecidos e estudados.

1.3.1 Grafite e Diamante

O grafite e diamante são os alótropos mais antigos e conhecidos do carbono de tal forma que suas estruturas moleculares e suas propriedades físico-químicas já são bem fundamentadas. O grafite tem uma coloração preta e é bastante maleável. Suas principais aplicações estão na fabricação de lápis e na sua utilização como lubrificante. Ainda pode ser usado como pigmento e tem algumas aplicações em dispositivos eletrônicos. É a forma mais estável e abundante do carbono e sua estrutura cristalina é dada pelo empilhamento de camadas de carbono chamadas de *grafeno* as quais são estruturalmente formadas de anéis hexagonais de carbono formando uma rede tipo “favo de mel” (*honeycomb lattice*). Os planos de grafeno podem se sobrepôr de forma paralela para formar o grafite em dois arranjos. No arranjo hexagonal e no arranjo romboédrico ambos tem as mesmas propriedades físicas diferindo apenas na estrutura cristalina. Enquanto na fase hexagonal o cristal do grafite preserva a seqüência de planos ABAB, a fase romboédrica mantém a seqüência ABCABC de planos (Figura 7). Estes planos de carbono são fracamente ligados entre si devido à presença de ligações tipo π que são energeticamente fracas e permitem um deslocamento das camadas entre si, o que explica o fato do grafite ser um excelente lubrificante bem como a sua capacidade de marcar uma superfície.

O diamante é incolor e é a substância de maior dureza encontrada na superfície terrestre. Seu brilho intenso torna-o atraente e bastante utilizado em jóias e peças decorati-

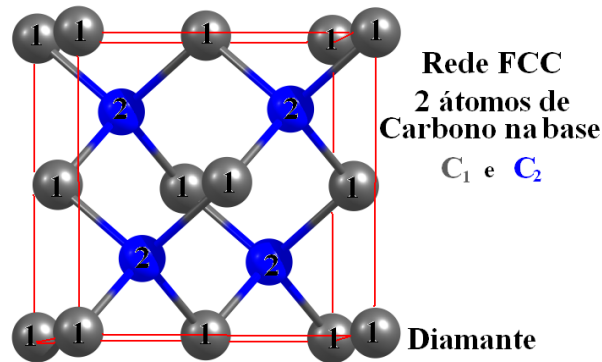


Figura 8: Estrutura Cristalina do Diamante.

vas. Diamantes também são utilizados na indústria para corte, polimento e lapidação de outros objetos, sendo bastante utilizado em bisturis cirúrgicos. Sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada (FCC) mas com uma base de dois átomos como mostrado na Figura 8. Enquanto o grafite é excelente lubrificante o diamante é um excelente abrasivo. Outra característica importante é que o diamante é isolante elétrico enquanto o grafite pode facilmente conduzir eletricidade.

1.3.2 Fulerenos

Em 1985, durante experimentos de evaporação de grafite por irradiação a laser, H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley observaram através de experimentos de espectrometria de massa a presença dominante de um *cluster* extremamente estável de carbono com 60 átomos [9]. Em suas primeiras análises, observaram que a abundância de C_{60} era maior, mas ainda não era dominante sobre outros *clusters* formados C_n ($n > 40$). Os experimentos foram refinados e eles observaram um acréscimo significativo do pico para o C_{60} e uma diminuição dos outros *clusters*. Finalizando o experimento a abundância de C_{60} prevaleceu e foi constatado a sua estabilidade. Ao mesmo tempo, observou-se ainda um pequeno pico para o C_{70} embora extremamente inferior ao C_{60} , mas com estabilidade comparável.

Faltava apenas imaginar como os 60 átomos de carbono poderiam se arranjar para formar um composto estruturalmente estável. Se eles tentassem imaginar uma estrutura tipo tetraédrica do diamante, a superfície deste *cluster* teria átomos de carbono com valências não satisfeitas (ligações erráticas). Imaginaram construir uma estrutura com ligações sp^2 e com este critério, somente uma estrutura esferoidal poderia satisfazê-lo. Baseado nos estudos do arquiteto americano R. Buckminster Fuller, propuseram um icosaedro trun-

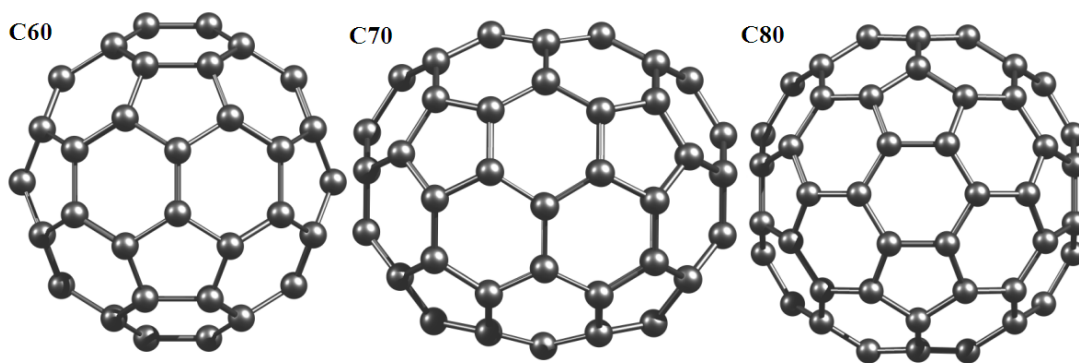


Figura 9: Geometria molecular dos fulerenos C_{60} , C_{70} e C_{80} .

cado constituindo de 20 hexágonos e 12 pentágonos onde cada vértice representaria um átomo de carbono com o aspecto típico de uma bola de futebol. Assim, estava descoberto o *buckminsterfullerene* (C_{60}), uma nova forma alotrópica do carbono que rendeu a Kroto, Curl e Smalley o prêmio Nobel de Química em 1996.

Diferentemente do grafite ou do diamante, os fulerenos são uma família de moléculas fechadas, consistindo de pentágonos e hexágonos (9). Para fazer uma caixa fechada, todas as moléculas de fulerenos devem ter a fórmula C_{20+m} , onde m é um número inteiro. O C_{60} é a molécula padrão de mais alta simetria dessa família. As ligações no C_{60} são de dois tipos devido a um acréscimo nas ligações duplas nos pentágonos. O comprimento de uma ligação nos pentágonos é $1,45\text{\AA}$, e entre dois pentágonos é de $1,40\text{\AA}$. A hibridização é principalmente sp^2 porque cada carbono faz três ligações, uma dupla e duas simples, mas devido à curvatura há contribuição dos orbitais híbridos sp^3 . Os *gaps* HOMO-LUMO do C_{60} e C_{70} são $1,68\text{eV}$ e $1,76\text{eV}$, respectivamente. A simetria do fullereno C_{60} exige que os orbitais HOMO sejam 5 vezes degenerado e os orbitais LUMO sejam 3 vezes degenerado (Figura 10).

Os fulerenos podem ser preparados através de processos extremamente simples. Bastões de grafite são vaporizados em atmosfera gasosa inerte (hélio é a melhor) passando uma alta corrente elétrica por eles. Isto produz uma fuligem luminosa de fullereno, a qual contém várias espécies de fulerenos. Os fulerenos podem ser extraídos individualmente por uma variedade de solventes. Tolueno é o mais freqüentemente utilizado devido seu baixo custo, baixo ponto de ebulição e sua capacidade relativamente alta de solubilizar fulerenos. A separação e a purificação podem ser realizadas em coluna cromatográfica [10, 11].

Os fulerenos se tornaram, no começo da última década, um dos “tópicos quentes” (*hot*

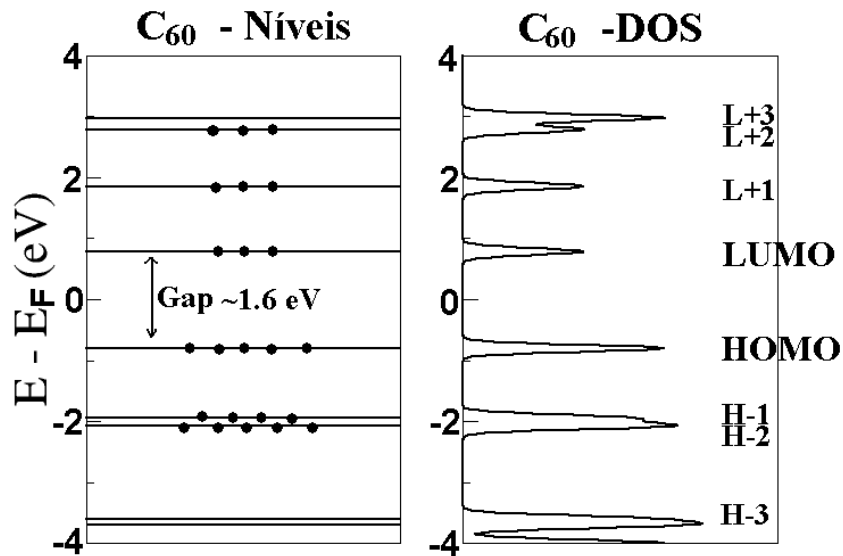


Figura 10: Níveis energéticos para o fulereno molecular C_{60} . O número de pontos pretos sobre os níveis representa a sua correspondente degenerescência.

topics) estudados pelos cientistas de materiais. Atualmente, há muito interesse em estudar possíveis atividades biológicas dos fulerenos com o objetivo de usá-los no campo da biomedicina. Apesar de serem altamente solúveis em benzeno, tolueno e 1, 2, 4 - triclorobenzeno, os fulerenos são, em geral, insolúveis nos mais conhecidos solventes biologicamente compatíveis. Torna-se necessário fazer modificações químicas ou funcionalizá-los a fim de adquirir a solubilidade desejada [12, 13]. Fulerenos funcionalizados com alguns grupos químicos podem ser utilizados como inibidores enzimáticos quando induzidos por baixa luminosidade [14], podem inibir os sítios ativos de proteases específicas do vírus HIV, diminuindo seu ciclo reprodutivo através de uma redução drástica da superfície hidrofóbica desta enzima ao ligar-se ao fulereno [15, 16]. Mesmo quando há células infectadas, podem ter uma atividade antiviral reduzindo a infecção interagindo diretamente com o vírus [17]. Estudos recentes mostram que os fulerenos, quando irradiados com luz, também podem atuar no processo de clivagem do DNA [18]. Ainda atuam como um bom agente anti-microbiano intercalando e desestruturando as membranas celulares das bactérias [19].

1.3.3 O Grafeno

Em nível acadêmico, o grafeno tem uma longa história porque o mesmo constitui a base para o estudo estrutural e eletrônico do grafite, dos fulerenos e dos nanotubos de carbono. Sua estrutura planar e hexagonal foi concebida como um *modelo ideal* para

todas as propriedades físico-químicas das outras estruturas de carbono com hibridização sp^2 . É a parte bidimensional do grafite e trata-se de um arranjo de átomos unidos por ligações σ provenientes de orbitais híbridos tipo sp^2 de modo perfeitamente hexagonal onde seu aspecto é semelhante a um favo de mel. Sobre a superfície planar do grafeno há um “mar” de orbitais π vazios em cada átomo de carbono. Do ponto de vista teórico, os cientistas estavam quase convictos que uma folha de grafeno jamais poderia ser isolada experimentalmente devido sua alta instabilidade mecânica, ou seja, a tendência em perder a sua forma planar e gerar *clusters* de carbono amorfo ou até mesmo enrolar-se devido à presença das ligações terminais que são abertas. De outra maneira era necessário, a fim de garantir a estabilidade, a presença de mais grafenos alinhados paralelamente para formar o grafite. Os pesquisadores haviam conseguido isolar em solução finas camadas de grafite mas nunca constituída de apenas uma simples camada com a “espessura” de um átomo de carbono. Entretanto, um grande avanço nessa área foi realizado em 2004 quando um grupo de cientistas, liderado por K. S. Novoselov e A. K. Geim [20] da Universidade de Manchester que observaram uma única folha de grafeno sobre uma superfície de SiO_2 , após exfoliação mecânica de grafite.

Devido sua estrutura eletrônica apresentar *gap* nulo, os elétrons no grafeno podem se mover a altíssimas velocidades ($c/300$) e perder pouca energia no nível de Fermi. O grafeno promete ser um sistema com propriedades eletrônicas mais controláveis que os nanotubos de carbono, e muitos projetam que uma eletrônica baseada no carbono poderá ser implementada usando o grafeno. Estruturas de grafeno podem ser fabricadas litograficamente usando tecnologias compatíveis com a indústria do silício. No grafeno, a velocidade dos elétrons é independente da energia, ou seja, os elétrons movem-se como fótons atuando como se fossem partículas praticamente sem massa, podendo ser assim descritos como férmions sem massa usando a teoria de Dirac. Em novembro de 2005, experimentos de Efeito Hall quântico confirmaram estas propriedades [21, 22].

A estrutura eletrônica do grafeno pode ser estudada através de um modelo bem simples de *tight-binding* [23], onde considera-se que os elétrons pode ser representados por orbitais atômicos bem localizados. A estrutura de bandas para os elétrons π (orbitais $2p_z$) do grafeno pode ser idealizada através deste modelo. Os vetores de rede do espaço real e recíproco do grafeno podem ser visualizados na Figura 11. Considera-se que os elétrons π sejam descritos por funções de onda fortemente localizadas através dos orbitais atômicos $2p_z$. Aplicando o teorema de Bloch para este sistema cristalino e considerando apenas as interações com os três primeiros vizinhos dos átomos A e B (ver Figura 11C) podemos

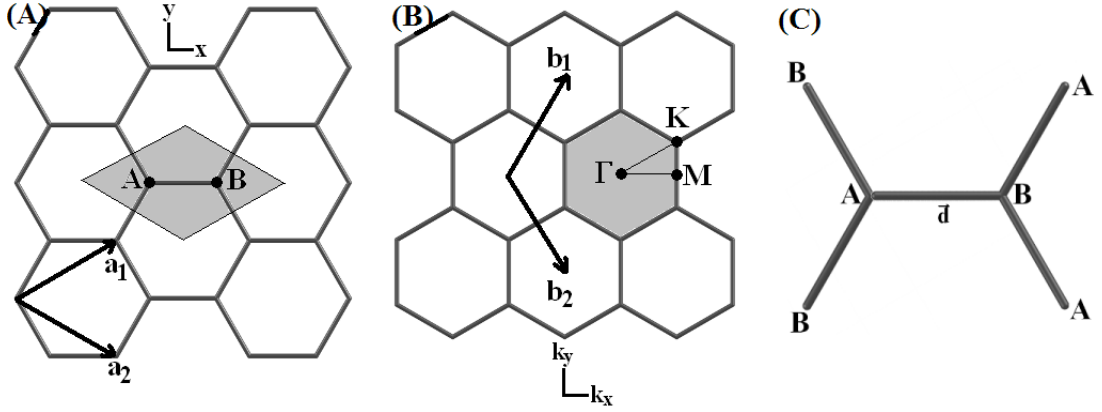


Figura 11: Espaço Real (A) e Espaço Recíproco (B) para o grafeno. A figura ainda mostra os três primeiros vizinhos dos átomos A e B.

escrever

$$\Psi = \sum_{\vec{R}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \left\{ \sum_n a_n \varphi_n^A(\vec{r} - \vec{R}) + \sum_m b_m \varphi_m^B(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}) \right\} \quad (1.1)$$

Ao aplicarmos a equação de Schrödinger $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ devemos fazer as considerações de que $a_n = b_m = 0$ para todo n e m diferente de π . Resolvendo o problema da matriz secular correspondente aos coeficientes a_π e b_π .

$$\begin{pmatrix} \epsilon_\pi & f(\vec{k})t \\ f^*(\vec{k})t & \epsilon_\pi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\pi \\ b_\pi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & f(\vec{k})s \\ f^*(\vec{k})s & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\pi \\ b_\pi \end{pmatrix}$$

onde ϵ_π é igual a energia do orbital atômico $2p_z$ dada por $\langle \varphi_\pi^A(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi_\pi^A(\vec{r}) \rangle$, o termo t vale $\langle \varphi_\pi^A(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi_\pi^B(\vec{r} - \vec{d}) \rangle$ e corresponde ao efeito da interação entre os orbitais do átomo A sobre um dos seus três primeiros vizinhos simétricos B através do Hamiltoniano \hat{H} . O valor de s é $\langle \varphi_\pi^A(\vec{r}) | \varphi_\pi^B(\vec{r} - \vec{d}) \rangle$ e representa o termo de *overlap* entre os orbitais $2p_z$ de A e B.

O valor de $f(\vec{k})$ é dado por uma soma de exponenciais sobre os vetores da rede do grafeno $\vec{R} = k\vec{a}_1 + l\vec{a}_2$ para o qual consideramos a interação entre os átomos. Isto conduz a

$$f(\vec{k}) = 1 + 2e^{-i\sqrt{3}k_x a/2} \cos(k_y a/2) \quad (1.2)$$

Resolvendo o problema da matriz secular, encontramos

$$E^\pm(\vec{k}) = \frac{\epsilon_\pi \mp t\sqrt{|f(\vec{k})|^2}}{1 \mp s\sqrt{|f(\vec{k})|^2}} \quad (1.3)$$

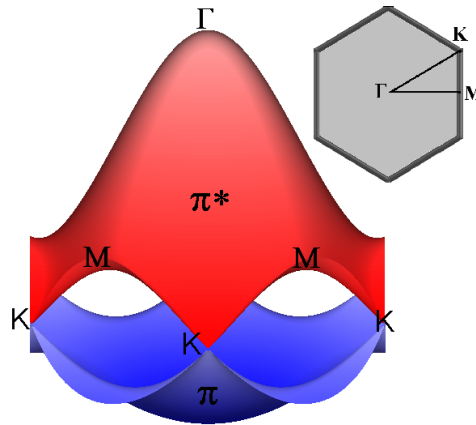


Figura 12: Relação de dispersão para as bandas eletrônicas $\pi - \pi^*$ do grafeno. Os parâmetros utilizados foram $\epsilon_\pi = 0$, $t = -3,033eV$ e $s = 0,128$.

O gráfico destas duas “bandas” (Eq. 1.3) sobre a primeira zona de Brillouin do grafeno está mostrado na Figura 12. A folha de grafeno é um semicondutor de *gap* nulo (semimetal), onde a estrutura eletrônica próxima à energia de Fermi é dada por uma banda preenchida π e uma banda vazia π^* que depende do vetor de onda de forma linear. Este modelo pode ser melhorado para reproduzir resultados reais levando em consideração a interação dos orbitais sp^2 com o orbitais π , produzindo as bandas eletrônicas σ e σ^* .

1.3.4 Os Nanotubos de Carbono

Os Nanotubos de Carbono (*CNTs-Carbon Nanotubes*) são alótropos do carbono com grande destaque na comunidade científica. Estruturalmente, um Nanotubo de Carbono de Parede Simples (*SWNT-Single Wall Carbon Nanotube*) é uma camada de grafeno enrolada sobre si formando um cilindro com diâmetro da ordem de nanômetros (em geral entre 0,5 e 2,0nm). São considerados cristais unidimensionais pois apresentam uma razão comprimento/diâmetro da ordem de 10^4 . Observa-se ainda, experimentalmente, a formação de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (*MWNT-Multi Wall Carbon Nanotube*) onde vários SWNTs de diferentes diâmetros e quiralidades se agrupam coaxialmente para formar um MWNT. Observa-se que a distância entre as paredes de dois SWNTs dentro de um MWNT está em torno de 0,33nm que é aproximadamente a distância entre os planos no grafite 3D.

Sobre a descoberta dos nanotubos de carbono existe ainda uma grande controvérsia. A maioria dos pesquisadores, juntamente com quase toda a literatura acadêmica creditam a descoberta destes novos alótropos do carbono ao Prof. Sumio Iijima em 1991 [24]. En-

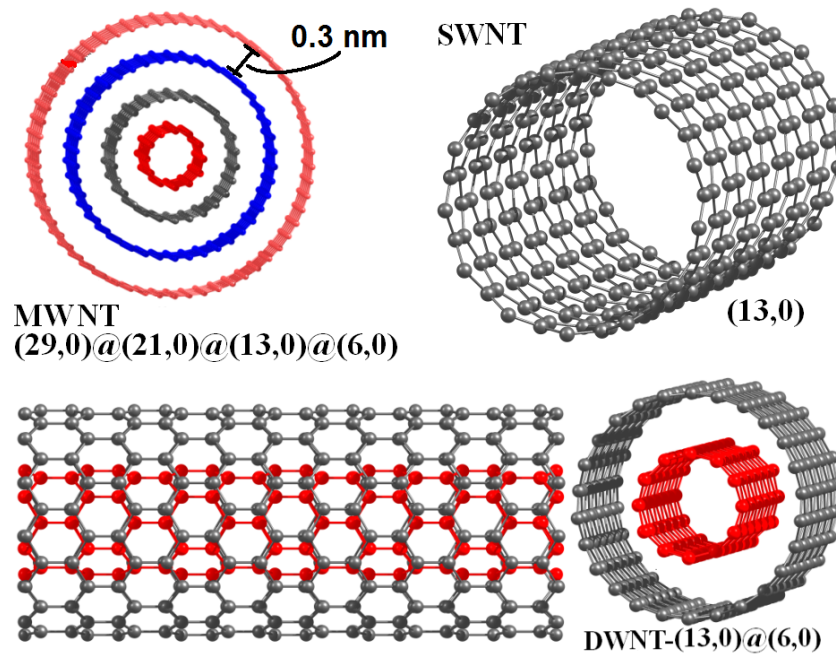


Figura 13: Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas (MWNT), de parede dupla (DWNT) e de parede simples (SWNT).

tretanto, um editorial publicado em 2006 na revista *Carbon* por Monthioux e Kuznetsov questiona a autoria da descoberta [25]. A evidência experimental dos SWNTs indiscutivelmente deve ser atribuída ao Prof. Iijima e Ichiashi do Japão [26] e a Bethune e seus colaboradores da IBM-EUA [27], os quais independentemente publicaram seus resultados em 1993.

Com relação aos MWNTs, segundo Monthioux e Kuznetsov, o trabalho de Iijima em 1991 (ver Figura 14) não seria a primeira evidência experimental dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Existem imagens de uma possível formação de microfios de carbono desde 1889, ou seja, dois séculos atrás! A partir de então, mais trabalhos apareceram na literatura [28] focalizando a natureza tubular, nanométrica e multilame-lar destes fios de carbono. Devido aos recursos que existiam na época (apenas microscópios óticos) não foi possível distinguir se eram realmente tubos de carbono em dimensões nanométricas embora os processos de crescimento envolvidos na preparação dos microfios eram bastante semelhantes aos usados para sintetizar os nanotubos atualmente. A invenção do microscópio de transmissão eletrônica (TEM) possibilitou a investigação da textura e morfologia destes fios de carbono com grande precisão.

Entretanto, nenhum desses trabalhos anteriores teve o impacto do trabalho de Iijima em 1991. Isto se justifica devido a nova era em que os pesquisadores estavam entrando, a

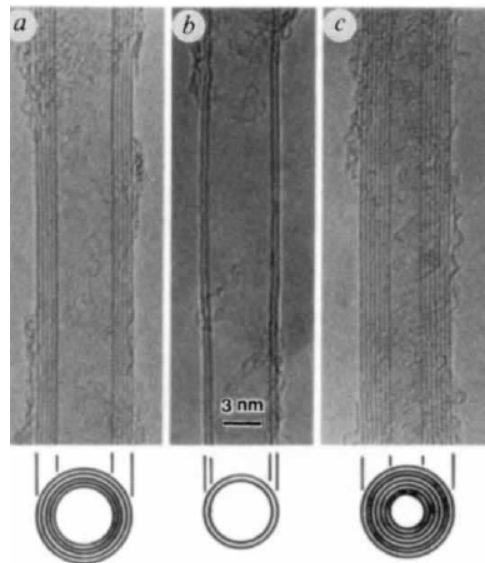


Figura 14: Imagens de microscopia de transmissão eletrônica dos nanotubos de carbono observados por Iijima. [24]

era da nanociência. Com a descoberta dos fulerenos em 1985, os cientistas começaram a direcionar suas mentes para este novo “nanomundo” e o trabalho de Iijima entrou com uma combinação de fatores favoráveis, isto é, materiais certos, teoria, evolução de ferramentas de trabalho, a nova mentalidade dos pesquisadores e divulgado o trabalho numa revista altamente conceituada, a *Nature*. O conjunto destes fatores fazem do trabalho de Iijima um marco na ciência e em especial na nanociência.

Desde então, várias técnicas têm sido desenvolvidas e aprimoradas com a finalidade de produzir nanotubos de carbono em larga escala. Dentro as principais podemos citar o método de *Descarga por Arco Elétrico* que se baseia na sublimação de carbono contido em um eletrodo negativo devido às altas temperaturas causadas pela descarga. Por ser a técnica que foi responsável pela primeira observação dos nanotubos, é a mais utilizada. No processo de *Ablação à Laser* um pulso de laser vaporiza o grafite em um reator de altas temperaturas e um gás inerte é lançado na câmara. Os nanotubos desenvolve-se aderidos as superfícies resfriadas do reator quando o carbono vaporizado condensa. Tal técnica foi desenvolvida por R. Smalley para observar modificações no grafite. Somente depois do aparecimento dos nanotubos Smalley verificou que a técnica poderia ser utilizada para tal fim [29]. É a técnica mais cara, mas consegue produzir SWNTs e com um controle mais preciso do diâmetro. A técnica de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) é mais antiga (desenvolvida em 1959 [30]) mas somente foi usada para sintetizar nanotubos de carbono em 1993 [31]. Ela é baseada no crescimento de nanotubos sobre um substrato contendo nanopartículas catalisadoras tais como Níquel, Cobalto, Ferro e suas ligas. Os nanotubos

crecem com o diâmetro determinado pelo tamanho da nanopartícula catalisadora devido à presença de uma atmosfera gasosa contendo carbono.

Estruturalmente, um nanotubo de carbono pode ser visto como uma folha de grafeno (uma única camada de grafite) enrolada para formar um cilindro cuja parede tem a “espessura” de um único átomo de carbono (Figura 15a). Observa-se que as propriedades dos nanotubos de carbono dependem fortemente de como o grafeno é enrolado, pois diferentes simetrias podem ser obtidas ao longo da circunferência do cilindro. Basicamente, os nanotubos de carbono são classificados em três tipos: *armchair*, *zigzag* e *quirais* [8]. É interessante notar que devido a grande diferença entre diâmetro e comprimento ($1\text{nm}/10^4\text{nm}$), os nanotubos são considerados estruturas unidimensionais de tal modo que as extremidades são geralmente negligenciadas nos modelos teóricos e o sistema é tratado como infinito.

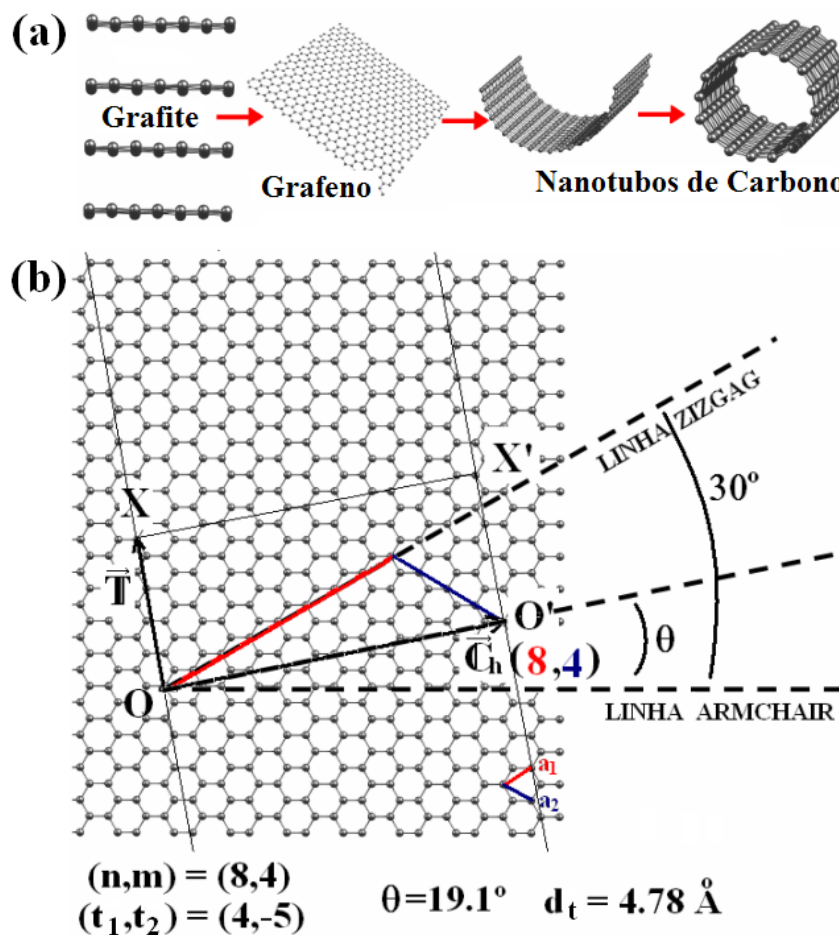


Figura 15: (a) Esquema conceitual de formação de um nanotubo de carbono. (b) Parâmetros estruturais que identificam um SWNT. Vetores quiral (\vec{C}_h) e translacional (\vec{T}), ângulo quiral (θ) e diâmetro (d_t).

Os índices (n,m) determinam as propriedades estruturais de um nanotubo conforme a Figura 15b. O vetor *quiral* \vec{C}_h caracteriza o tubo pois é escrito como $\vec{C}_h = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 \equiv (n, m)$, onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores de base da rede hexagonal do grafeno, e têm módulo dado por $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a = \sqrt{3}a_{C-C}$; onde a_{C-C} é a distância entre dois átomos de carbono no grafeno (distância C-C). Uma outra forma de caracterizar estruturalmente os nanotubos de carbono é através de seu diâmetro (d_t) e sua quiralidade (θ), os quais são facilmente encontrados através das relações:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}{\pi} \quad (1.4)$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| \cdot |\vec{a}_1|}\right) = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{(2n + m)}\right) \quad (1.5)$$

Nanotubos tipo *zigzag* possuem n arbitrário mas $m = 0$ ($n, 0$) e $\theta = 0^0$. Nanotubos tipo *armchair* possuem $n = m$ (n, n) e $\theta = 30^0$. Nanotubos *quirais* possuem n e m arbitrários (n, m) e θ arbitrário ($0^0 < \theta < 30^0$). Os vetores que definem a rede unidimensional de um nanotubo de carbono são os vetores quiral \vec{C}_h e o vetor *translacional* \vec{T} definido por:

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \quad (1.6)$$

Adicionando o vetor translacional \vec{T} ao vetor quiral \vec{C}_h podemos definir a célula unitária do nanotubo projetada no plano de grafeno. É necessário que $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ e que $|\vec{T}|$ seja o menor possível. Estas condições exigem que o vetor \vec{T} una dois átomos de carbono cristalograficamente equivalentes e ao mesmo tempo gere a célula mínima de repetição ao longo do eixo do tubo. Da primeira condição, temos que:

$$\frac{t_1}{t_2} = -\frac{(2m + n)}{(2n + m)} \quad (1.7)$$

e se desejamos satisfazer a segunda condição:

$$t_1 = \frac{(2m + n)}{d_r} \quad e \quad t_2 = -\frac{(2n + m)}{d_r} \quad (1.8)$$

onde $d_r = \text{mdc}(2m + n, 2n + m)$. A célula unitária de um nanotubo de carbono projetada sobre a folha de grafeno é um retângulo formado pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} conforme mostramos na Figura 15b, representado pelo retângulo $OO'X'X$. A célula unitária do nanotubo consiste da união do ponto O ao ponto O' e do ponto X ao ponto X' .

Se cada célula primitiva da rede hexagonal do grafeno formada pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 contém dois átomos de carbono e um hexágono contém dois átomos de carbono, então o

número de hexágonos N dentro de uma célula unitária de um nanotubo será dado pela razão entre a área definida pelos vetores \vec{T} e \vec{C}_h e a área de um hexágono, ou seja:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = 2 \frac{(n^2 + m^2 + mn)}{d_r} \quad (1.9)$$

A rede recíproca de um nanotubo de carbono dentro deste esquema pode ser encontrada usando as relações:

$$\vec{K}_1 \cdot \vec{C}_h = \vec{K}_2 \cdot \vec{T} = 2\pi \quad (1.10)$$

$$\vec{K}_1 \cdot \vec{T} = \vec{K}_2 \cdot \vec{C}_h = 0 \quad (1.11)$$

Utilizando estas relações encontramos que:

$$\vec{K}_1 = \frac{(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2)}{N} \quad (1.12)$$

$$\vec{K}_2 = \frac{(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2)}{N} \quad (1.13)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores que geram o espaço recíproco do grafeno (ver Figura 11) e que satisfazem a condição $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$.

Os valores de t_1 e t_2 são inteiros, significando que $N\vec{K}_1 = -t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2$ é um vetor da rede recíproca do grafeno. Desde que t_1 e t_2 não têm divisor comum (exceto 1), nenhum dos $\mu\vec{K}_1$ ($\mu = 1, 2, \dots, N-1$) são vetores da rede recíproca do grafeno. Eles formam um conjunto quantizado de N vetores (juntamente com $\vec{k} = 0$) associados com as condições de contorno periódicas para o vetor quiral \vec{C}_h . Associados ao vetor translacional \vec{T} temos infinitos vetores da rede recíproca (caso o tubo seja infinito). Assim para um valor de k contínuo devemos considerar o conjunto infinito dos $k\vec{K}_2/|\vec{K}_2|$ vetores.

A estrutura eletrônica 1D dos nanotubos de carbono pode ser obtida, em primeira aproximação, aplicando o método de dobramento de zona às bandas eletrônicas da estrutura 2D do grafeno. Então, para os CNTs devemos apenas aplicar as condições de contorno anteriormente encontradas para a rede recíproca de um CNT.

$$E_{CNT}(k, \mu) = E_{graf2D} \left(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1 \right) \quad (\mu = 0, 1, 2, \dots, N-1) \quad (1.14)$$

Aplicando este resultado para os nanotubos (8,0) e (5,5), obtemos, em primeira aproximação via *tight binding*, as relações unidimensionais de dispersão dos elétrons (estrutura de bandas) para este tubos, como verificado na Figura 16.

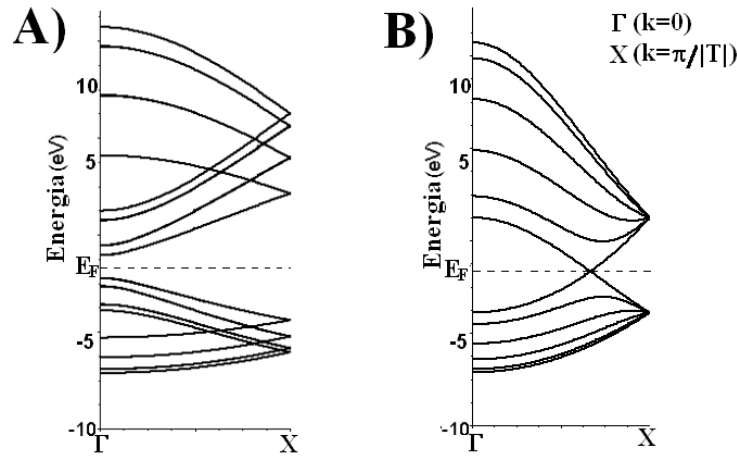


Figura 16: Relação de dispersão para as bandas eletrônicas π e π^* dos nanotubos (8,0) (A) e (5,5) (B). Os parâmetros utilizados foram $\epsilon_\pi = 0$, $t = -3,033eV$ e $s = 0,128$.

Podemos observar que somente com este modelo o nanotubo (8,0) aparece como semicondutor de *gap* não-nulo. O nanotubo (5,5), entretanto, mostra-se metálico pois há níveis se tocando no nível de Fermi (E_F), o qual neste modelo corresponde a $\epsilon_\pi = 0$. Pode-se mostrar que tubos *armchair* ($n = m$) são sempre metálicos e nanotubos em que $n - m$ não é múltiplo de 3, são semicondutores [8].

Os CNTs são os materiais mais fortes e rígidos conhecidos, em termos de tensão aplicada e módulo elástico, respectivamente. Estas extraordinárias propriedades mecânicas foram medidas em laboratório [32], e observou-se que eles são cinquenta vezes mais rígidos que o aço. Isto possibilita aos CNTs serem mais indicados em revestimentos de estruturas mecânicas fortemente tensionadas como aviões, carros de corrida, prédios, naves espaciais, etc [33]. Outra grande propriedade é sua baixa densidade ($1,3g/cm^3$) que os tornam estruturas bastante leves quando comparadas com outros materiais [34]. Podem, portanto, ser utilizados em roupas e materiais esportivos, coletes balísticos e até elevadores espaciais [35].

Os MWNTs têm a interessante propriedade de permitir o deslizamento entre os tubos concêntricos. Esta propriedade permite o deslocamento linear ou rotacional de um tubo interno em relação a um outro externo sem fricção, semelhante a um telescópio [36]. Uma consequência disso é que os MWNTs podem ser estruturas básicas para a formação de nanomotores, nanoreostatos, e nanosciladores como mostrado em um estudo teórico em que os autores sugerem que os tubos internos podem manter um movimento oscilatório dentro de outros tubos com diâmetro maiores com frequência da ordem de 1GHz [37].

Uma das mais incríveis propriedades dos SWNTs é a capacidade de serem metálicos ou

semicondutores dependendo apenas dos parâmetros estruturais. SWNTs *armchair* (n,n) são excelentes condutores metálicos com condutividade elétrica previstas teoricamente como superiores a da prata e do cobre [34]. Um nanotubo de pequeno diâmetro também pode ser metálico se $n - m$ for múltiplo de 3. Os nanotubos têm se mostrado como estruturas com grande potencial na indústria nanoeletrônica. *Transistors* baseados em CNTs são capazes de operar à temperatura ambiente e transmitir sinais digitais usando um único elétron [38].

Além destas propriedades mecânicas e eletrônicas, os nanotubos ainda são excelentes condutores térmicos ao longo do eixo do tubo e bons isolantes através da lateral [34]. Eles têm sido utilizados também em compósitos poliméricos para melhorar as propriedades térmicas do produto como um todo [32]. De fato, os nanotubos de carbono, em pouco mais de dez anos, alcançaram o topo da atenção dos cientistas de materiais devido às suas incríveis propriedades físico-químicas e estes podem ser modificados através de funcionalização como serão apresentadas no Capítulo 2.

2 Funcionalização de Nanoestruturas de Carbono via Processos de Dopagem

2.1 Introdução

Os processos de dopagens seguem na frente dentre os métodos de funcionalização de nanoestruturas de carbono [39]. Estudos em estruturas defeituosas e mecanicamente deformadas são bastante intensos porque representam muito melhor a situação real do aparato experimental e/ou do ambiente em que os materiais estão inseridos e estudos recentes mostram que esses fatores alteram significativamente as propriedades eletrônicas das nanoestruturas de carbono e, em muitos casos, até mais que dopagens convencionais. Entretanto este tipo de metodologia é bastante limitada e torna-se muito ineficiente dentro de um sistema química e biologicamente ativo. A principal propriedade que torna estas principais nanoestruturas de carbono como fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno com um nível de aplicação extremamente alto é o poder que elas têm de interagir com os mais diversos tipos de sistemas moleculares e serem sensíveis à presença de diversas moléculas, até mesmo aquelas consideradas quimicamente inativas, quando próximas de sua superfície.

Quase todas as aplicações dessas nanoestruturas de carbono requerem modificações químicas a fim de controlar ou mudar suas propriedades físico-químicas. A interação dos nanotubos com as espécies dopantes pode ser não-covalente (sistemas que interagem fracamente com os nanotubos) e covalente (sistemas que interagem fortemente com os nanotubos de carbono gerando modificações drásticas nas suas propriedades). São esses nanotubos funcionalizados que irão potencializar o uso destes materiais em nanocompósitos, dispositivos eletrônicos, sensores, etc. Há três principais formas de dopagem: dopagens exoédricas (intercalação), dopagens endoédricas (encapsulamento) e dopagens no plano (substitucionais) como definidos na Figura 17. É possível neste tipo de estrutura sp^2

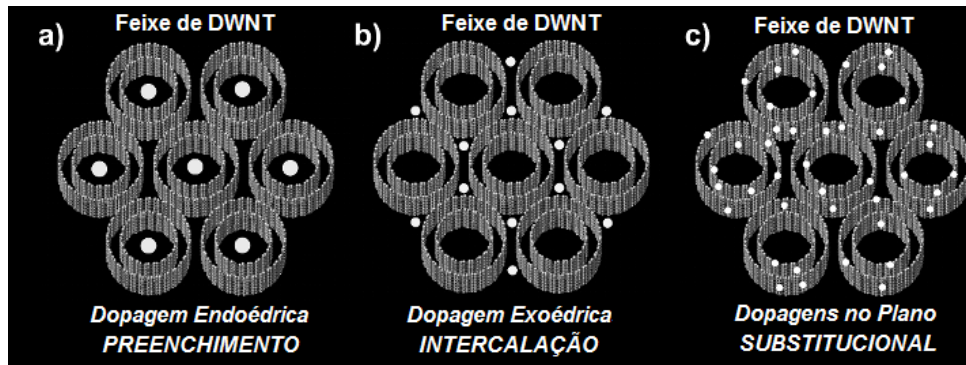


Figura 17: Definição dos diferentes tipos de dopagens em nanotubos de carbono [39].

modificar consideravelmente suas propriedades introduzindo diferentes espécies químicas mesmo em baixas concentrações. As estruturas dopantes podem interagir unicamente com uma nanoestrutura de carbono (um único SWNT, DWNT, MWNT, C_{60} , grafeno). Podem ainda, da forma mais experimentalmente observada, interagir preenchendo os espaços vazios existentes nos aglomerados e feixes (*bundles*) de CNTs, nas regiões interlamelares do grafite ou nas regiões intersticiais do cristal de C_{60} .

2.2 Dopagens Substitucionais

Este tipo de dopagem se dá quando átomos de carbono são removidos da estrutura e substituídos por outros átomos tais como B , N , Si e mais recentemente, substituídos por P [39]. Em geral, os átomos substituídos comportam-se de igual modo ao carbono no que diz respeito a hibridização, a fim de garantir a estabilidade da estrutura, mas induzem propriedades completamente diferentes em relação a estrutura eletrônica original. A utilização de metais também modifica consideravelmente as estruturas e as tornam quimicamente mais reativas devido ao excesso ou falta de elétrons em relação ao carbono criando naturalmente sistemas dopados *tipo n* e *tipo p*, respectivamente.

Dopagem com átomo de boro (B) em grafite mostrou um aumento da cristalinidade do grafite (aumento das distâncias no plano e diminuição das distâncias interlamelares) [40]. Folhas de grafeno dopadas com nitrogênio (N) também já foram estudadas [41, 42] e observou-se que pequenas concentrações de dopagem são capazes de diminuir a cristalinidade destes materiais [43]. Grafite dopado com N tem sido obtido experimentalmente em altas temperaturas [44]. Este sistema híbrido tem uma reatividade química aumentada nas regiões ricas em N devido ao excesso de cargas.

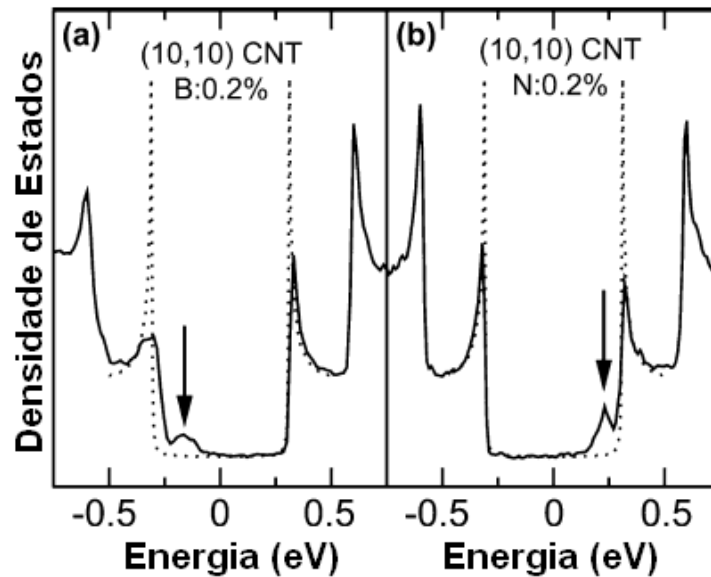


Figura 18: Efeitos da dopagem substitucional de Boro e Nitrogênio em um SWNT (10,10). [39]

Efeitos de dopagem em nanotubos de carbono com B e N refletem traços fortemente localizados nas bandas de valência e de condução, respectivamente, dependendo da concentração dos dopantes. Tais sistemas têm comportamento eletrônico de condutor do tipo-*p* e tipo-*n* respectivamente, devido a falta ou excesso de elétrons no B ou N em relação ao carbono (ver Figura 18). Trabalhos recentes [45, 46] sugerem também que nanotubos dopados com B ou N têm suas propriedades mecânicas significativamente alteradas. O valor do módulo de Young é reduzido de aproximadamente 1TPa para 30GPa quando dopado com altas concentrações de N. Dopagens com outros elementos tais como Si e P são possíveis nos SWNTs [47, 48]. Tubos dopados com Si foram previstos e mostram fortes deformações na superfície cilíndrica dos tubos tornando essas regiões mais reativas que os tubos não dopados [49].

2.3 Dopagens Exoédricas (Intercalação) e Endoédricas (Encapsulamento)

Essas dopagens envolvem processos de funcionalização covalente e não-covalente. A funcionalização covalente também pode ser entendida como adsorção química e sua principal característica é que tanto a molécula dopante como a estrutura de carbono são significativamente modificadas tanto eletronicamente como, em alguns casos, estruturalmente. Este processo envolve energias de adsorção relativamente altas da ordem das próprias ligações químicas entre os átomos de carbono, formando uma típica ligação química co-

valente entre as estruturas, com grande compartilhamento de carga. A funcionalização não-covalente pode ser interpretado como uma adsorção física. Não há formação de uma ligação química propriamente dita e, em geral, as energias de adsorção são relativamente baixas. O processo de adsorção física é governado por interações tipo Van der Waals.

A principal vantagem da adsorção não-covalente (adsorção física) sobre a adsorção covalente (adsorção química) é que a primeira pode modificar as propriedades eletrônicas de uma estrutura de carbono (SWNTs, fulerenos, grafeno, etc) de maneira considerável mas não modifica drasticamente sua estrutura atômica tornando o processo facilmente reversível e preservando quase a totalidade das propriedades advindas do confinamento quântico. Como não há a formação de ligações químicas entre os sistemas interagentes, as propriedades químicas e mecânicas são fracamente perturbadas. Um exemplo muito ilustrativo do uso dessa característica da funcionalização não-covalente é a solubilização dos nanotubos de carbono envolvendo-os (individualmente) com cadeias poliméricas de surfactantes [50]. Esse processo revolucionou a área de pesquisa em nanotubos de carbono porque permitiu observar o espectro de fotoluminescência dos nanotubos individuais cujos dados serviram como base para apontar/corrigir deficiências nos modelos semi-empíricos usados na descrição de suas propriedades eletrônicas e óticas.

2.3.1 Dopagens Exoédricas

Muitos trabalhos têm sido publicados estudando o comportamento de moléculas e átomos interagindo externamente à superfície de nanoestruturas de carbono. Sabe-se que os feixes de SWNTs podem ter um comportamento anfótero, ou seja, doar ou aceitar elétrons dependendo dos sistemas dopantes [51, 52].

SWNTs dopados com potássio na superfície podem ter sua resistência elétrica à temperatura ambiente bem reduzida em relação a SWNTs não-dopados [52]. Metais alcalinos intercalados se comportam como doadores de elétrons. Efeitos de transferência de carga enfraquece as ligações C-C e desloca os picos do espectro Raman dos SWNTs para baixas frequências. Comportamento similares são observados quando compostos são intercalados em grafite, os quais dependendo do seu comportamento doador/aceitador ocasiona variações no espectro ótico destas nanoestruturas de carbono [53, 54].

Um dos campos mais estudados em CNTs e no grafite (grafeno) é a possibilidade destes materiais interagirem com moléculas gasosas com a finalidade de utilizá-los como sensores. Resultados teóricos apontam que as propriedades eletrônicas dos SWNTs e dos MWNTs podem ser extremamente sensíveis à adsorção física de certas moléculas tais

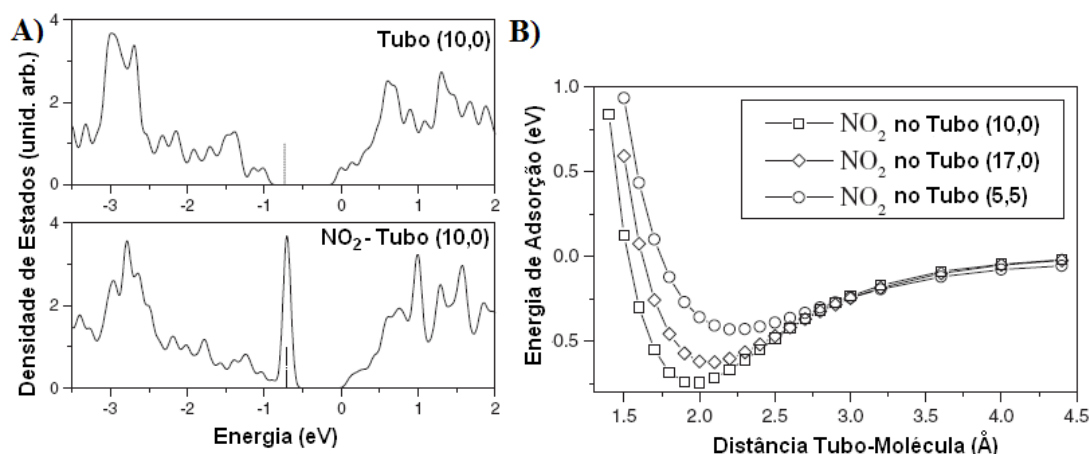


Figura 19: (A) Densidade de Estados (DOS) para o SWNT (10,10) puro interagindo com NO_2 . (B) Curva do potencial de energia de interação mostrando que a adsorção de NO_2 em SWNTs pode ser quiralmente seletiva. [39]

como NO_2 , O_2 , NH_3 e N_2 [55] apesar de interagirem fracamente. A presença de NO_2 é extremamente influente na superfície dos nanotubos e quiralmente seletiva (ver Figura 19). O caráter doador ou aceitador de espécies dopantes modificam os tipos de portadores no grafeno (elétrons ou buracos) afetando drasticamente a densidade de portadores no ponto de Dirac com reflexos muito fortes nas propriedades de transporte. Neste sentido, um trabalho recente [56] demonstrou o potencial do grafeno detectar apenas uma molécula. Através de medidas de efeito Hall quântico, os autores mostraram que quando interagindo com grafeno o NO_2 , H_2O e I_2 comportam-se como aceitadores de elétrons enquanto que NH_3 , CO e etanol comportam-se como doadores de elétrons. É um exemplo de funcionalização não-covalente mas que induz pequenos efeitos de transferência de carga os quais modificam significativamente as propriedades de transporte deste materiais [57].

Interações entre moléculas orgânicas e os SWNTs são, em geral, governadas por interações de Van der Waals e interações tipo $\pi-\pi$. Estudos teóricos nas moléculas orgânicas aromáticas TCNQ (*7,7,8,8-Tetracianoquinodimetano*) [58], benzeno [59] e naftaleno [60], têm revelado que os valores de transferência de carga e as energias de adsorção são extremamente dependentes do diâmetro dos tubos e da conformação estrutural do sistema dopante. Nanotubos de Carbono também têm sido propostos como sistemas eficientes para remoção de poluentes, tais como diclorobenzeno [61, 62] e dioxina [63]. Mostra-se através de resultados experimentais [63] e teóricos [64] que os nanotubos de carbono são capazes de remover dioxinas do ambiente através da interação entre os anéis da dioxina com os anéis do tubo. Os resultados teóricos mostraram que SWNTs defeituosos podem ser mais eficientes nessa tarefa. Comportamento semelhante foi observado para o 1,2-

diclorobenzeno, cuja adsorção nas paredes dos nanotubos ocorre via interações do tipo empilhamento π (π -stacking) [62, 65].

O estudo de nanotubos interagindo com moléculas doadoras e receptoras é importante também para o entendimento das propriedades dos nanotubos. Um estudo recente envolvendo nanotubos de carbono de paredes duplas (DWNT) interagindo com Br_2 mostrou que a dopagem modifica os valores das transições eletrônicas dos nanotubos, deslocando-as para altas energias para alguns tubos e para baixas energias para outros [66]. Esse estudo também revelou que os nanotubos metálicos são mais sensíveis à presença do Br_2 que os semicondutores. Esse sistema é interessante porque é possível observar também o espectro das moléculas de Br_2 e identificar os picos no espectro Raman relacionado com o dopante (Figura 20).

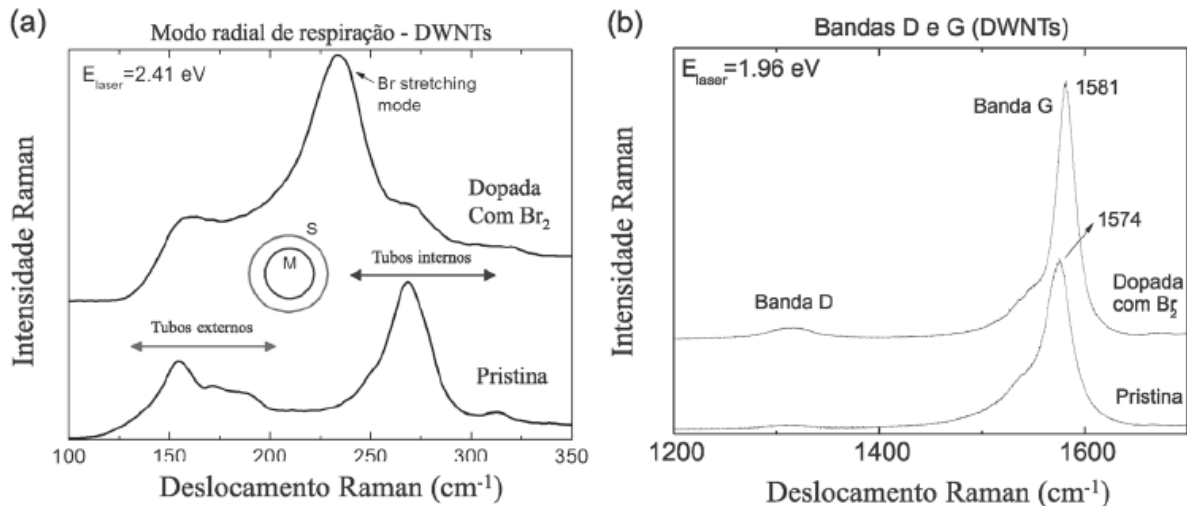


Figura 20: Espectros Raman de DWNT puros e intercalados com Br_2 na região do modo RBM (a) e na região da banda G (b). [66]

2.3.2 Dopagens Endoédricas

Acontecem quando compostos são introduzidos dentro das nanoestruturas carbonosas que apresentam cavidades tais como os fulerenos e nanotubos. Nos CNTs, a descoberta da propriedade de capilaridade dos tubos desencadeou uma nova área de pesquisa, sendo possível encapsular moléculas, átomos e até estruturas cristalinas 1D no interior dos nanotubos. Os primeiros trabalhos teóricos [67] e experimentais [68] nesse campo tiveram como objetivo explorar as regiões internas dos nanotubos através da inclusão de partículas metálicas, óxidos de chumbo e outros materiais, observando possíveis modificações eletrônicas nos nanotubos [69, 70].

Nanotubos de carbono podem também ser preenchidos com C_{60} formando interessantes estruturas híbridas similares às vagens de ervilhas (*peapods*) [71]. Tais sistemas permitiram a observação em tempo real de fenômenos de dimerização, difusão e coalescência em nível molecular [72, 73]. Tem sido também bastante investigado a habilidade que os CNTs têm para armazenar H_2 devido o caráter das forças no interior dos tubos serem altamente atrativas [74]. Este resultado sugere que nanotubos de carbono podem ser introduzidos na mecânica veicular para construir células de combustíveis à base de H_2 .

Sistemas unidimensionais como os CNTs também podem ser utilizados para encapsulamento de metalocenos [75] e sistemas amorfos unidimensionais [76]. Uma outra possibilidade é estudar o escoamento de moléculas de água dentro dos nanotubos com grande interesse para a biologia e nanofluídica e possibilitar possíveis reações químicas no interior dos CNTs [77, 78]. A cavidade do nanotubo é um reator muito especial em virtude da dimensão. Efeitos de compostos orgânicos como os metalocenos dentro de SWNTs conduzem a um sistema híbrido que afeta diretamente as propriedades eletrônicas e óticas dos tubos [79].

Alguns metais de transição com Ti, Pd, Mn, Fe, etc., mostram-se como elementos com grande capacidade de adsorver nas paredes dos SWNTs. O que é mais interessante é que esse metais podem ter um comportamento completamente diferente quando adsorvidos exoedralmente e endoedralmente às paredes de um nanotubo. Resultados teóricos mostram que o Ferro interage covalentemente com um SWNT, de tal forma que quando o átomo interage dentro do tubo há uma significativa redução da magnetização devido ao efeito de confinamento, quando comparado com a interação do átomo com a parede externa tubo [80].

3 Metodologia

3.1 Introdução

A descrição quântica completa de um sistema de muitas partículas tem sido, desde o começo do século passado, um alvo importante para os físicos. Com o advento da equação de Schrödinger criou-se uma expectativa enorme quanto a sua eficiência ao ser aplicada a átomos, moléculas, cristais e etc. Mas, logo no princípio os físicos observaram que havia grandes dificuldades a serem superadas. Soluções analíticas da equação de Schrödinger são possíveis somente para poucos sistemas e soluções numéricas exatas só eram encontradas para um pequeno número de átomos e moléculas. Então, era necessário fazer aproximações, restringir a aplicabilidade das equações e desenvolver novas idéias para corrigir os cálculos dos sistemas estudados. Se podemos falar que a matéria é composta de núcleos positivamente carregados e de elétrons, então precisamos considerar o fato que os núcleos são de 10^3 a 10^4 vezes mais pesados que os elétrons. Isto torna possível, em excelente aproximação, separar a discussão do movimento eletrônico da discussão do movimento nuclear, pois os elétrons se movimentam muito mais rapidamente que os núcleos. Em outras palavras, os elétrons “percebem” os núcleos como imóveis, ao passo que, para os núcleos só a média do movimento eletrônico é que interessa. Esta aproximação feita para um sistema de elétrons e núcleos (prótons e nêutrons) é a chamada *Aproximação Adiabática de Born-Oppenheimer* (BO) cujos ingredientes fundamentais são descritos a seguir.

3.2 Aproximação Born-Oppenheimer

O hamiltoniano completo de um sistema de M núcleos e N elétrons pode ser representado por

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

$$\begin{aligned}
& + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(i \leq j)}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
\hat{H} & = \hat{T}_n(\vec{R}_\alpha) + \hat{T}_e(\vec{r}_i) + \hat{V}_{e-n}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) + \hat{V}_{n-n}(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}_i, \vec{r}_j),
\end{aligned}$$

considerando as coordenadas eletrônicas e nucleares por \vec{r}_i e \vec{R}_α , respectivamente. O termo $\hat{T}_n(\vec{R}_\alpha)$ representa a energia cinética dos núcleos, $\hat{T}_e(\vec{r}_i)$ é o operador energia cinética dos elétrons, $\hat{V}_{e-n}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ é o potencial eletrostático da interação entre os elétrons com carga $-e$ e os núcleos positivamente carregados com carga $+Z_\alpha e$. O penúltimo termo $\hat{V}_{n-n}(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta)$ representa a interação entre os núcleos e $\hat{V}_{e-e}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$, a interação entre os elétrons.

O problema a ser resolvido é a Equação de Schrödinger para este sistema de muitos corpos. A formulação teórica da aproximação de Born-Oppenheimer é bem simples. Define-se o operador Hamiltoniano eletrônico como

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\vec{r}_i) + \hat{V}_{e-n}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \quad (3.1)$$

e supõem-se que para uma configuração nuclear sejam conhecidas todas as autofunções eletrônicas e as autoenergias designadas por $\psi_m(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha)$ e $\varepsilon_m(\vec{R}_\alpha)$ respectivamente, de tal forma que

$$\hat{H}_e \psi_m(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha) = \varepsilon_m(\vec{R}_\alpha) \psi_m(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha) \quad m = 1, 2, \dots, \infty. \quad (3.2)$$

Como o conjunto $\{\psi_m(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha)\}$ é completo, ele constitui uma base, então podemos expandir a função de onda total do sistema (núcleos e elétrons) nesta base,

$$\xi_\lambda(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \sum_m \Theta_m^\lambda(\vec{R}_\alpha) \psi_m(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha). \quad (3.3)$$

Então, após desprezarmos termos da ordem de m_e/M_α os quais, comparados com o termo cinético nuclear e a energia eletrônica, são pequenos [81], podemos escrever que:

$$\left\{ \hat{T}_n(\vec{R}_\alpha) + \hat{V}_{n-n}(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta) + \varepsilon_l(\vec{R}_\alpha) \right\} \Theta_l^\lambda(\vec{R}_\alpha) = E_\lambda \Theta_l^\lambda(\vec{R}_\alpha). \quad (3.4)$$

Então, a equação para os núcleos será resolvida utilizando equações clássicas de movimento com um potencial efetivo $U_{ef}(\vec{R}_\alpha)$.

$$\begin{aligned}
U_{ef}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) & = \hat{V}_{n-n}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) + \varepsilon_l(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \\
\vec{F}_\alpha & = -\nabla_\alpha U_{ef}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)
\end{aligned}$$

A energia eletrônica $\varepsilon_l(\vec{R}_\alpha)$ é encontrada através da solução do problema eletrônico:

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

onde

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

Aqui, $\hat{h}(\vec{r}_i)$ é o operador que representa a energia cinética de um elétron juntamente com o potencial iônico o qual está submetido. O termo $\hat{V}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ representa a interação entre os elétrons e a introdução de um fator (1/2) se deve a permissão de contagem dupla nos somatórios com exceção para termos onde $i = j$.

O problema eletrônico é intrinsecamente quântico e não pode ser atacado de maneira clássica. O problema está em encontrar uma função de onda apropriada que represente o sistema eletrônico. No **Apêndice A** estão descritos alguns métodos que, embora não façam parte da metodologia do código computacional utilizado nesta dissertação (o SIESTA), introduzem conceitualmente alguns termos presentes na **Teoria do Funcional da Densidade** (DFT).

3.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Uma abordagem diferente do problema eletrônico foi, inicialmente e de forma separada, feita por Thomas (1927) e Fermi (1928) (ver **Apêndice A.3**), os quais propuseram um esquema baseado na *densidade eletrônica do sistema* $n(\vec{r})$ no lugar de uma complexa função de onda de N variáveis correlacionadas, diferentemente dos métodos de *Hartree* e *Hartree-Fock*. Neste novo método, a densidade $n(\vec{r})$ desempenha um papel importante na qual o sistema de elétrons pode ser comparado, de uma maneira figurativa, a um líquido clássico. A DFT considera o efeito do potencial de Hartree e de troca (do inglês, *exchange*) sobre a densidade eletrônica do sistema. Esta teoria ainda implementa

o problema introduzindo os efeitos de correlação entre as partículas e recebeu um rigoroso embasamento teórico com o trabalho de Hohenberg e Kohn [82] em 1964, e depois por Kohn e Sham [83] em 1965.

3.3.1 O Formalismo de Hohenberg-Kohn

Partindo do hamiltoniano eletrônico temos

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \sum_{i=1}^N \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i), \quad (3.5)$$

onde \hat{T}_e e \hat{V}_{e-e} são, respectivamente, operadores de energia cinética e de interação elétron-elétron. $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ é o potencial sentido pelos elétrons devido a presença dos núcleos. Para toda densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ que pode ser representada por uma função de onda antisimétrica de N variáveis $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, define-se o seguinte funcional

$$\hat{F}[\rho] = \langle \Psi_\rho | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \Psi_\rho \rangle. \quad (3.6)$$

O funcional $\hat{F}[\rho]$ é chamado de universal para qualquer sistema Coulombiano no sentido de que não depende de nenhum sistema específico nem do potencial externo $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$. Se podemos representar a densidade $\rho(\vec{r})$ através da função de onda total, então a energia será calculada como:

$$E[\rho] = \langle \Psi_\rho | \hat{H}_e | \Psi_\rho \rangle = \hat{F}[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \quad (3.7)$$

Teorema 1: *A densidade eletrônica $\rho_{GS}(\vec{r})$ do estado fundamental é um funcional único, a menos de uma constante aditiva trivial, do potencial externo $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$*

A prova disso é simples e procede por *reductio ad absurdum* onde assumimos que outro potencial $\hat{V}'_{ext}(\vec{r})$ (diferente de $\hat{V}_{ext}(\vec{r}) + C$), com seu estado fundamental Ψ'_{GS} origina a mesma densidade $\rho_{GS}(\vec{r})$. Vamos fazer para o caso em que o estado fundamental Ψ_{GS} é não-degenerado, mas isto pode ser facilmente estendido para o caso degenerado. Então, $\hat{V}'_{ext}(\vec{r})$ e $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ determinam dois hamiltonianos diferentes \hat{H}'_e e \hat{H}_e , respectivamente. Se E_{GS} é estado fundamental, pode-se dizer que:

$$E_{GS} = \langle \Psi_{GS} | \hat{H}_e | \Psi_{GS} \rangle \quad e \quad E'_{GS} = \langle \Psi'_{GS} | \hat{H}'_e | \Psi'_{GS} \rangle \quad (3.8)$$

Desta forma devemos, obrigatoriamente, ter:

$$\begin{aligned}
E_{GS} &< \langle \Psi'_{GS} | \hat{H}_e | \Psi'_{GS} \rangle \\
E_{GS} &< \langle \Psi'_{GS} | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \sum_i^N \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) | \Psi'_{GS} \rangle \\
E_{GS} &< \langle \Psi'_{GS} | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \underbrace{\sum_i^N \hat{V}'_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_i^N \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) - \sum_i^N \hat{V}'_{ext}(\vec{r}_i)}_{=0} | \Psi'_{GS} \rangle \\
E_{GS} &< \langle \Psi'_{GS} | \hat{H}'_e | \Psi'_{GS} \rangle + \langle \Psi'_{GS} | \sum_i^N \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) - \sum_i^N \hat{V}'_{ext}(\vec{r}_i) | \Psi'_{GS} \rangle \\
E_{GS} &< E'_{GS} + \int \rho_{GS}(\vec{r}) \{ \hat{V}_{ext}(\vec{r}) - \hat{V}'_{ext}(\vec{r}) \} d\vec{r} \tag{3.9}
\end{aligned}$$

Utilizamos que a função de onda Ψ'_{GS} produz, como suposto, a mesma densidade do estado fundamental $\rho_{GS}(\vec{r})$ (ver Eq. A.47). Raciocinando através do outro estado fundamental temos

$$\begin{aligned}
E'_{GS} &< \langle \Psi_{GS} | \hat{H}'_e | \Psi_{GS} \rangle \\
E'_{GS} &< E_{GS} + \int \rho_{GS}(\vec{r}) \{ \hat{V}'_{ext}(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \} d\vec{r}, \tag{3.10}
\end{aligned}$$

somando 3.9 com 3.10 chegamos a seguinte contradição:

$$E_{GS} + E'_{GS} < E'_{GS} + E_{GS}. \tag{3.11}$$

Isto significa que não existe outro $\hat{V}'_{ext}(\vec{r})$ tal que origine a mesma densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_{GS}(\vec{r})$. Deste modo, a densidade $\rho_{GS}(\vec{r})$ é unicamente determinada por $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$.

Teorema 2: *O funcional da energia dado por $E[\rho] = \hat{F}[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r})$ (Eq. 3.7) assume valor mínimo para a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_{GS}(\vec{r})$.*

Este teorema está baseado num princípio variacional. Assumindo densidades $\tilde{\rho}(\vec{r})$ restritas a condições tais como $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, é sabido que para um sistema de N partículas o funcional da energia de $\tilde{\Psi}$ é igual a:

$$E[\tilde{\Psi}] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H}_e | \tilde{\Psi} \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \sum_i^N \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) | \tilde{\Psi} \rangle + \langle \tilde{\Psi} | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \tilde{\Psi} \rangle \tag{3.12}$$

o qual terá um valor mínimo para o estado $\tilde{\Psi}$ que represente o estado fundamental ($\tilde{\Psi} = \Psi_{GS}$) ao fazermos variações em $\tilde{\Psi}$, mantendo fixo o número de partículas pelo vínculo da Eq. A.57. Em particular, se tomarmos uma função tentativa $\tilde{\Psi}$ a qual corresponde a uma

densidade $\tilde{\rho}(\vec{r})$ e utilizarmos esta função para o funcional da Eq. 3.7 teremos,

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H}_e | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F[\tilde{\rho}] = E_v[\tilde{\rho}] \quad (3.13)$$

o que obrigatoriamente exige que:

$$E_v(\tilde{\rho}) \geq E_v(\tilde{\rho}_{GS}) \quad (3.14)$$

Uma outra interessante maneira de abordar o segundo teorema de Hohenberg-Kohn foi dada por Levy [84] e Lieb [85]. O processo de minimização da energia é separado em dois passos. Para uma dada densidade $\tilde{\rho}(\vec{r})$ existe uma infinita classe de funções $\{\Psi_{\tilde{\rho}}\}$ que correspondem a esta mesma densidade devido a quadratura da integral da Eq. A.47. No caso do estado fundamental existe uma infinidade de funções antisimétricas que correspondem a mesma densidade $\rho_{GS}(\vec{r})$ (não necessariamente são estados fundamentais do sistema). Para encontrar então o verdadeiro estado fundamental Ψ_{GS} procede-se através de uma “busca vinculada” (*constrained search method*). Minimiza-se o funcional da energia em relação a esta classe de funções de onda antisimétricas $\{\Psi_{\tilde{\rho}}\}$ para uma densidade $\tilde{\rho}(\vec{r})$ fixa, então minimiza-se o funcional resultante em relação as densidades $\tilde{\rho}(\vec{r})$.

$$\begin{aligned} E_{GS} &= \min_{\tilde{\Psi}} \langle \tilde{\Psi} | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \sum_{i=1}^N \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) | \tilde{\Psi} \rangle \\ E_{GS} &= \min_{\tilde{\rho}} \left\{ \min_{\tilde{\Psi} \rightarrow \tilde{\rho}} \langle \tilde{\Psi} | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \sum_{i=1}^N \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) | \tilde{\Psi} \rangle \right\} \\ E_{GS} &= \min_{\tilde{\rho}} \left\{ \min_{\tilde{\Psi} \rightarrow \tilde{\rho}} \left[\langle \tilde{\Psi} | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \tilde{\Psi} \rangle \right] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} \right\} \\ E_{GS} &= \min_{\tilde{\rho}} \left\{ F_{min}[\tilde{\rho}] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} \right\} \\ E_{GS} &= \min_{\tilde{\rho}} E[\tilde{\rho}] \end{aligned} \quad (3.15)$$

3.3.2 Transformação dos Funcionais e As Equações de Kohn-Sham

Como vimos nas seções anteriores o funcional $F[\tilde{\rho}]$ é chamado de universal por não depender do potencial externo $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ e conseqüentemente vale para todo sistema de elétrons com interações Coulombianas. Devido as interações Coulombianas serem de longo alcance, é mais conveniente retirar de $F[\tilde{\rho}]$ a interação clássica Coulombiana e escrever

$$F[\tilde{\rho}] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + G[\tilde{\rho}]. \quad (3.16)$$

$E[\tilde{\rho}]$ pode ser escrito como

$$E_v[\tilde{\rho}] = \int v(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r}) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int d\vec{r}d\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + G[\tilde{\rho}], \quad (3.17)$$

onde $G[\tilde{\rho}]$ é um funcional universal assim como $F[\tilde{\rho}]$.

Hohenberg e Kohn contribuíram com a exploração do funcional $G[\tilde{\rho}]$ e fizeram várias aproximação e expansões em termos da função de correlação. Utilizaram as matrizes densidades de uma de duas partículas, $\rho_1(\vec{r}, \vec{r}')$ e $\rho_2(\vec{r}, \vec{r}'; \vec{r}, \vec{r}'')$, respectivamente, e encontraram resultados interessantes para $G[\tilde{\rho}]$ nos casos de sistemas como pouca variação na densidade, inclusive recaindo como primeira aproximação nas equações de Thomas-Fermi. Mas foi em 1965 que Kohn e Sham [83] tornaram o formalismo da DFT feito por Hohenberg-Kohn mais prático. Eles propuseram para $G[\tilde{\rho}]$ um esquema análogo ao método de Hartree mas contendo uma grande parte dos efeitos de troca-correlação. Escrevendo $G[\tilde{\rho}]$ como

$$G[\tilde{\rho}] = T_o[\tilde{\rho}] + E_{xc}[\tilde{\rho}] \quad (3.18)$$

retira-se de $G[\tilde{\rho}]$, o termo $T_o[\tilde{\rho}]$ que representa a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes em termos da densidade eletrônica $\tilde{\rho}(\vec{r})$. As correções da energia cinética real $T[\tilde{\rho}]$ de um sistema interagente juntamente com efeitos de troca e correlação estariam reunidas no termo $E_{xc}[\tilde{\rho}]$. Logicamente, para uma densidade arbitrária $\tilde{\rho}(\vec{r})$ não se pode dar ainda uma expressão exata para $E_{xc}[\tilde{\rho}]$. Assim, o princípio variacional de Hohenberg-Kohn para elétrons interagentes toma a forma

$$E_{GS} \leq E_v[\tilde{\rho}] = \int v_{ext}(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r}) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int d\vec{r}d\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + T_o[\tilde{\rho}] + E_{xc}[\tilde{\rho}].$$

Isto equivale a encontrar uma densidade $\tilde{\rho}(\vec{r})$ tal que,

$$\delta E_v[\tilde{\rho}] = 0 \quad \text{com} \quad \int \tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} = N$$

o que conduz a

$$\begin{aligned} \delta \left\{ E_v[\tilde{\rho}(\vec{r})] - \mu \left(\int \tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right\} &= 0 \\ \delta \left\{ \int v(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r}) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int d\vec{r}d\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + T_o[\tilde{\rho}] + E_{xc}[\tilde{\rho}] - \mu \left(\int \tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right\} &= 0. \end{aligned}$$

Resolvendo esta última equação, temos

$$\int v(\vec{r})\delta\tilde{\rho}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int d\vec{r}d\vec{r}' \frac{\delta\tilde{\rho}(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \delta T_o[\tilde{\rho}] + \delta E_{xc}[\tilde{\rho}] - \mu \int \delta\tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} = 0. \quad (3.19)$$

Pela definição da diferencial funcional para um determinado funcional $A[\tilde{\rho}]$ podemos escrever

$$\delta A[\tilde{\rho}] = \int \left\{ \frac{\delta A[\tilde{\rho}]}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r})} \right\} \delta \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.20)$$

Aplicando 3.20 a Eq 3.19 temos

$$\int \left\{ v(\vec{r}) + \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \mu(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\tilde{\rho}]}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r})} + \frac{\delta T_o[\tilde{\rho}]}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r})} \right\} \delta \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = 0. \quad (3.21)$$

Analisando agora o caso de elétrons não interagentes sujeitos a um mesmo potencial qualquer $\tilde{v}(\vec{r})$ externo a todos, sabemos que devemos resolver apenas uma equação de Schrödinger para um único elétron, ou seja,

$$\left\{ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + \tilde{v}(\vec{r}) - \epsilon_i \right\} \varphi_i(\vec{r}) = 0. \quad (3.22)$$

Neste raciocínio, a energia total total e a densidade eletrônica deste sistema seriam escritas como

$$E_{Total} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad \text{e} \quad \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.23)$$

Aplicando o princípio variacional sobre o funcional da energia para o hamiltoniano completo deste sistema,

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_{i=1}^N \tilde{v}(\vec{r}_i) \right\} | \Psi \rangle \\ E &= \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \int \tilde{v}(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} \\ E[\tilde{\rho}(\vec{r})] &= T_o[\tilde{\rho}(\vec{r})] + \int \tilde{v}(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Se minimizarmos este funcional sob o mesmo vínculo (Eq. A.96) teremos

$$\int \left\{ \tilde{v}(\vec{r}) - \mu(\vec{r}) + \frac{\delta T_o[\tilde{\rho}]}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r})} \right\} \delta \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = 0. \quad (3.25)$$

Esta última equação é semelhante a Eq A.13, obtida na aproximação de Hartree onde o elétron se move sob um potencial efetivo (ver **Apêndice A**). Comparando a Eq A.13 com as Eqs 3.25 e 3.21, Kohn e Sham concluíram que a densidade eletrônica para o caso de elétrons interagentes também poderia ser escrita no estado fundamental como

$$\tilde{\rho}_{GS}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^{KS}(\vec{r})|^2, \quad (3.26)$$

onde $\varphi_i^{KS}(\vec{r})$ são chamados *orbitais de Kohn-Sham* e seriam soluções de uma equação do

tipo Schrödinger de um única partícula com um potencial efetivo $v_{ef}(\vec{r})$ dado por,

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (3.27)$$

onde

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\tilde{\rho}]}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r})}. \quad (3.28)$$

Então, podemos escrever as *equações de Kohn-Sham* como

$$\left\{ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{ef}(\vec{r}) - \epsilon_i^{KS} \right\} \varphi_i^{KS}(\vec{r}) = 0. \quad (3.29)$$

A energia do estado fundamental (ver Eq. 3.24) será dada por

$$E[\tilde{\rho}] = \int v(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + T_o[\tilde{\rho}] + E_{xc}[\tilde{\rho}]. \quad (3.30)$$

Da Eq. 3.27, $v(\vec{r})$ é escrito como

$$v(\vec{r}) = v_{ef}(\vec{r}) - \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - v_{xc}(\vec{r}). \quad (3.31)$$

Assim a Eq. 3.30 torna-se

$$\begin{aligned} E[\tilde{\rho}] &= T_o[\tilde{\rho}] + \int v_{ef}(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\tilde{\rho}] - \int v_{xc}(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} \\ E[\tilde{\rho}] &= \sum_{i=1}^N \epsilon_i^{KS} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\tilde{\rho}] - \int v_{xc}(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Devemos observar que o potencial efetivo de Kohn-Sham dado pela Eq. 3.27 depende de $\tilde{\rho}(\vec{r})$ que conseqüentemente depende de v_{ef} . Assim, a solução para Eq. 3.29 deve ser obtida através de um cálculo autoconsistente (ver Figura 21), ou seja, escolhemos um conjunto de “funções tentativas” (base de Kohn-Sham) a fim de encontrar o potencial efetivo de Kohn-Sham; resolvemos o problema de autovalores de Kohn-Sham; encontramos um novo conjunto de base e comparamos com o conjunto anterior através de um certo critério de convergência e caso não o satisfaça; o conjunto “saída” passa a ser o conjunto “tentativa”, procedendo assim até a convergência.

O cálculo exato com um potencial efetivo de uma partícula $v_{ef}(\vec{r})$ dentro da teoria de Kohn-Sham conduz à mesma densidade real $\tilde{\rho}(\vec{r})$ para elétrons interagentes sob ação do potencial externo $v(\vec{r})$. Em princípio, nem os orbitais de Kohn-Sham $\varphi_i^{KS}(\vec{r})$ nem as auto-energias ϵ_i^{KS} têm significado físico direto. Entretanto, recentemente têm sido

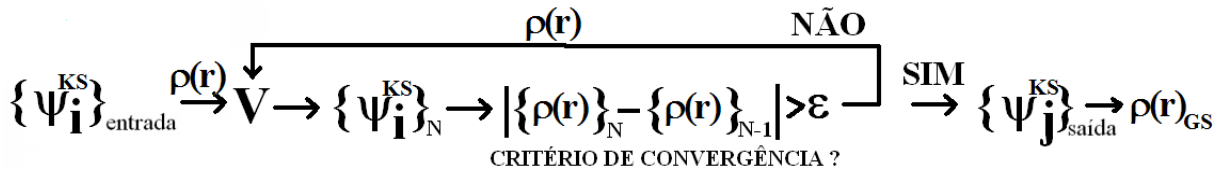


Figura 21: Esquema de um cálculo autoconsistente.

desenvolvidos métodos que permitem correlacionar os autovalores de Kohn-Sham com energias de ionização e a afinidade eletrônica. Assim, os valores de ϵ_i^{KS} teriam uma interessante relação com o *gap* óptico a partir do *gap* de Kohn-Sham [86, 87]. O teorema de Janak [88] mostra que a derivada do funcional da energia com respeito a ocupação n_i do orbital $\varphi_i^{KS}(\vec{r})$ é igual ao autovalor de Kohn-Sham associado ϵ_i^{KS} . Tal desenvolvimento leva ao conhecimento da energia de ionização a partir dos autovalores de Kohn-Sham. Um recente desenvolvimento [89] mostrou ser possível converter estes autovalores nas energias de ligação dos elétrons correspondentes através de algumas correções de maneira independente do comportamento do funcional $E_{xc}[\rho]$ (*correction scheme*). A compreensão do real significado dos autovalores de Kohn-Sham e dos seus respectivos orbitais ainda é assunto amplamente discutido na literatura. A principal conexão que ainda pode ser feita diretamente com algum observável físico, nesse caso com a densidade $\tilde{\rho}(\vec{r})$, é através da Eq. 3.26.

3.3.3 Aproximações para o Termo de Troca-Correlação

Se tivermos o conhecimento do termo de troca-correlação $E_{xc}[\tilde{\rho}]$ exato e o potencial, todos os efeitos de muitos corpos estariam incluídos na DFT, o que tornaria esta teoria a mais adequada dentro de suas pretensões. Claramente, isto direciona nossa atenção para o funcional $E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})]$ e a aplicabilidade do cálculo de estado fundamental da DFT depende inteiramente das aproximações feitas para ele que necessita ser simples e precisas. Entretanto, na maioria dos casos, a forma de $E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})]$ é complicada e de difícil significado físico.

3.3.3.1 Aproximação LDA (*Local Density Approximation*)

Esta é a aproximação mais simples e ao mesmo tempo incrivelmente aplicável nos sistemas atuais. Esteve presente nos trabalhos de Kohn-Hohenberg-Sham e é considerada a “mãe” de quase todas as aproximações atualmente em uso na DFT. Considera-se aqui que os elétrons se comportam com um gás homogêneo com poucas variações da densidade

$\tilde{\rho}(\vec{r})$. Cada elemento de volume contribuiria para este termo como se fosse um sistema com a mesma densidade. Na forma funcional esta aproximação é escrita como

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}(\tilde{\rho}(\vec{r}))\tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (3.33)$$

onde $\epsilon_{xc}(\tilde{\rho}(\vec{r}))$ representa a energia de troca-correlação por partícula de um gás de elétrons de densidade uniforme $\tilde{\rho}$. A parte de troca é separada da parte de correlação de forma que temos

$$\begin{aligned} \epsilon_{xc}(\tilde{\rho}) &= \epsilon_x(\tilde{\rho}) + \epsilon_c(\tilde{\rho}) \\ E_{xc}^{LDA}(\tilde{\rho}(\vec{r})) &= E_x^{hom}(\tilde{\rho}(\vec{r})) + \int \epsilon_c(\tilde{\rho}(\vec{r}))\tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r}, \end{aligned} \quad (3.34)$$

$E_x^{hom}(\tilde{\rho}(\vec{r}))$ é a energia de troca de Hartree-Fock para um sistema de um gás de elétrons livres de densidade $\tilde{\rho}(\vec{r})$. Este termo é idêntico ao termo implementado por Dirac na teoria de Thomas-Fermi (Eq. A.46). O termo $\epsilon_c(\tilde{\rho}(\vec{r}))$ representa a energia de correlação de um gás de elétrons homogêneo e tem uma forma desconhecida e não pode ser calculado nem mesmo de forma exata para este caso.

Wigner [90] estimou primeiramente a parte de correlação para um sistema desse tipo. No entanto, Ceperley e Alder [91] conseguiram estimar com alta precisão os efeitos de correlação para este sistema de gás de elétrons livres usando métodos de Monte-Carlo quântico. Seus resultados foram parametrizados por Perdew e Zunger [93] através do raio de Wigner $r_s = (\frac{3}{4\pi\rho})^{1/3}$:

$$\begin{aligned} \epsilon_{xc}(\tilde{\rho}) &= \epsilon_x(\tilde{\rho}) + \epsilon_c(\tilde{\rho}) \\ \epsilon_x(\tilde{\rho}) &= -\frac{0.4582}{r_s} \\ \epsilon_c(\tilde{\rho}) &= \begin{cases} \frac{-0.1423}{(1 + 1.9529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s)} & r_s > 1 \\ (-0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s) & r_s < 1 \end{cases} \end{aligned}$$

Ceperley e Alder fizeram uma amostragem estocástica da solução exata da equação de Schrödinger para um gás de elétrons. Esta parametrização (LDA-CA) tem se mostrado muito eficiente para as energias de correlação. Há ainda a extensão para sistemas com dependência de spin, a chamada aproximação local da densidade dependente do spin (LSD - *Local Spin Density*) [94] que representa a dependência de estados de spin *down* e *up*

separadamente:

$$\begin{aligned}\tilde{\rho} &= \tilde{\rho} \uparrow + \tilde{\rho} \downarrow \\ E_{xc}^{LSD}(\tilde{\rho} \uparrow, \tilde{\rho} \downarrow) &= \int \tilde{\rho}(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{unif}(\tilde{\rho} \uparrow, \tilde{\rho} \downarrow) d\vec{r}\end{aligned}\quad (3.35)$$

com ϵ_{XC}^{unif} bem estabelecido por Perdew e Wang [92].

3.3.3.2 Aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*)

Para sistemas em que temos um forte caráter não-homogêneo da densidade eletrônica $\tilde{\rho}(\vec{r})$, a aproximação local não é adequada. Com isso, desenvolve-se uma extensão do funcional de troca-correlação dada por:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\tilde{\rho}(\vec{r}), |\nabla\tilde{\rho}(\vec{r})|) \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r}\quad (3.36)$$

Neste caso a forma funcional de f dependerá não só de $\tilde{\rho}(\vec{r})$ mas do módulo do gradiente $|\nabla\tilde{\rho}(\vec{r})|$ o que torna sua forma parametrizada muito mais complexa e arbitrária por ser escrita em termo de duas variáveis ($x = \tilde{\rho}$ e $y = |\nabla\tilde{\rho}|$). Devido a arbitrariedade do módulo do gradiente, existem várias propostas de parametrização para esta aproximação, dentre as quais podemos destacar a de Lee-Yang-Parr-Becke [95, 96], de Perdew-Yue [97], de Perdew [98], de Becke [99], e a mais popular, que é a desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA-PBE)[100] a qual obtemos excelentes resultados para sistemas com grandes variações de densidade eletrônica tais como metais de transição e sistemas moleculares.

3.3.3.3 Extensões: Funcionais Híbridos e o Meta-GGA

Um outro tipo de funcional é o chamado *funcional híbrido*. Este tipo de funcional consiste em misturar uma fração de *exchange* de Hartree-Fock e uma função com parâmetros empiricamente ajustados para formar o funcional da DFT. Portanto é uma forma semi-empírica de tratar o problema. Os funcionais mais conhecidos são os introduzidos por A. Becke [96]

$$E_x^{BKE} = E_x^{LDA} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + \gamma x_{\sigma}^2)} d\vec{r},\quad (3.37)$$

onde $x_{\sigma} = |\nabla\rho_{\sigma}|/\rho_{\sigma}^{4/3}$ e, β e γ são parâmetros ajustados empiricamente.

Uma outra maneira de ir além da forma restrita de funcional GGA (Eq.3.36) é construir um funcional completamente não-local. Uma maneira prática de fazer isso é con-

struir o *Meta-GGA* [101], o qual expande os argumentos do intergrando da Eq. 3.36 incluindo informação semilocal, isto é, o laplaciano $\nabla^2\rho_\sigma$ ou uma densidade de energia cinética dos orbitais de Kohn-Sham ocupados

$$\tau_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{occup} |\nabla\psi_{\alpha\sigma}(\vec{r})|^2. \quad (3.38)$$

Apesar de $\tau_\sigma(\vec{r})$ ser um funcional não-local da densidade, este é acessível para todos os cálculos e o custo computacional cresce linearmente com o número de átomos, o que torna-os computacionalmente eficientes.

3.3.3.4 Sobre os funcionais GGA e LDA: Considerações Gerais

Além das aplicações diretas da definição do LDA, o qual se mostra mais aplicável a sistemas cristalinos ou sistemas que tem variação mais uniforme da densidade, e do GGA, que se mostra mais eficiente para descrever sistemas moleculares, estes funcionais ainda possuem certas discrepâncias. Primeiramente, eles possuem dificuldades em descrever interações tipo Van der Waals e outros tipos de forças dispersivas. A energia total de superfícies metálicas é subestimada pelo LDA quando comparado com valores experimentais. As energias de *exchange* são subestimadas em 15% a 20% e as energias de correlação são superestimadas até 100%. Nestes dois últimos casos o GGA se mostra melhor. Um outro problema é a subestimação também das distâncias atômicas pelo LDA e a superestimação destas pelo GGA. Sistemas experimentalmente estáveis como ânions negativos são previstos instáveis pelo GGA. Energias de interação não-covalente são mais bem descritas pelo LDA que pelo GGA. Há ainda uma subestimação dos *gaps* em relação às medidas experimentais em óxidos de metais de transição.[102].

3.4 Solução das Equações de Kohn-Sham: Funções de Base

Todo o problema da DFT está concentrado na solução prática das equações de partícula única de Kohn-Sham e na representação do potencial de troca-correlação $v_{xc}(\tilde{\rho}(\vec{r}))$. Na prática, as soluções das equações de Kohn-Sham são obtidas expandindo as funções $\varphi_i^{KS}(\vec{r})$ num conjunto de bases adequadas, resolvendo a equação secular para os coeficientes e encontrando os auto-valores do hamiltoniano de Kohn-Sham. Podemos identificar o con-

junto de base como $\{\chi_i\}$ e escrever um orbital de Kohn-Sham da seguinte forma

$$\varphi_i^{KS} = \sum_j C_{ij} \chi_j. \quad (3.39)$$

Substituindo esta expansão nas Equação de Kohn-Sham, podemos obter uma solução não-trivial para os coeficientes C_{ij} resolvendo o problema da matriz secular

$$\sum_j (H_{lj}^{ks} - \epsilon_i^{KS} S_{lj}) C_{ij} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.40)$$

$$\text{Det} \left[H_{lj}^{ks} - \epsilon_i^{KS} S_{lj} \right] = 0,$$

com

$$H_{lj}^{ks} = \int \chi_l^* \hat{H}^{KS} \chi_j d\vec{r} \quad \text{e} \quad S_{lj} = \int \chi_l^* \chi_j d\vec{r}.$$

Obtemos os N autovalores e substituímos na Eq. 3.40 para obter os valores dos coeficientes. Procedemos de modo autoconsistente através da densidade $\rho(\vec{r})$ até a convergência.

A construção de uma base mais adequada é melhor compreendida e elaborada com uma eficiência maior dentro da teoria de muitos corpos que vai além da DFT. A escolha da base depende muito do problema em questão e do custo computacional exigido pela base, o qual é, na maioria das vezes, determinante. Alguns conjuntos de base são mais utilizados como: ondas planas, orbitais atômicos localizados, bases Gaussianas e bases do tipo Slater. Um conjunto de onda planas (*PW-Plane Waves*) pode ser utilizado para descrever os orbitais de Kohn-Sham

$$\varphi_i^{KS} = \sum_{\vec{k}_j} C_{\vec{k}_j}^i e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}}. \quad (3.41)$$

O uso de ondas planas apresenta algumas vantagens dentre elas, a própria simplicidade em manipular estas funções, o fato de que este conjunto não fazer nenhuma pré-concepção sobre a forma da solução, a ausência de erro de superposição de base (*BSSE - Basis Set Superposition Error*) e capacidade de calcular eficientemente as forças sobre os átomos. Em princípio, o conjunto deve ser infinito para que seja completo. Mas, na prática, define-se um \vec{k}_{max} para o qual obtenhamos convergência dos resultados, tal que $\hbar^2/2m|\vec{k}_{max}|^2 = E_{cut}$, onde o parâmetro E_{cut} é chamado de *Energia de Corte*. Este simples parâmetro também é uma vantagem sobre outros métodos os quais dependem freqüentemente de vários parâmetros para obter convergência. A principal desvantagem deste método é

o custo computacional. É necessário uma base muito grande de ondas planas quando queremos descrever estados eletrônicos que sentem um forte potencial atrativo (próximos aos núcleos). A função exibe oscilações e nodos que inviabilizam o método para muitos sistemas por falta de memória computacional suficiente para guardar estas bases extensas.

Ao utilizarmos uma combinação de orbitais atômicos localizados (*LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals*) supomos que os orbitais de Kohn-Sham podem ser descritos por funções atômicas localizadas $\chi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_\alpha)$, ou seja,

$$\varphi_i^{KS} = \sum_{\mu,\alpha} C_\mu^i \chi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_\alpha). \quad (3.42)$$

A função $\chi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_\alpha)$ representará um estado atômico centrado em \vec{R}_α cujos índices varre todos os núcleos atômicos do sistema e define suas posições. Esta função pode ainda ser escrita como

$$\chi_\mu(\vec{r}) = R_\mu(r) Y_{lm}^\mu(\theta, \varphi), \quad (3.43)$$

onde $Y_{lm}^\mu(\theta, \varphi)$ representa os harmônicos esféricos e $R_\mu(r)$ podem ser funções exponenciais, gaussianas ou soluções numéricas do tipo Hartree-Fock. Este é um dos métodos mais utilizados na física dos materiais pois permite tratar problemas envolvendo centenas de átomos com uma base não muito extensa comparada com ondas planas. A principal vantagem de utilizar orbitais atômicos é sua eficiência (são necessários poucos orbitais por átomo para obter precisão) e a principal desvantagem é a falta de uma sistemática para a convergência.

3.5 Aproximação do Pseudopotencial

A teoria do pseudopotencial é uma formulação bem fundamentada desde a metade do século XX e com reconhecido sucesso no meio científico. Seu incrível poder de aplicabilidade contribuiu para o avanço da teoria de muitas partículas aplicada a átomos, moléculas e sólidos. Ela está fundamentada no fato de que os elétrons em um átomo podem ser separados em dois grupos: *elétrons de valência* e *elétrons de caroço*. Elétrons de caroço são aqueles que estão em níveis energéticos mais baixos nos átomos, estando mais fortemente presos aos núcleos e possuindo assim estados mais localizados. O íon formado pelo núcleo mais os elétrons de caroço é chamado de *caroço iônico*. Elétrons de valência são aqueles que estão em níveis energéticos mais altos e, conseqüentemente, menos ligados aos núcleos. Estes são os que efetivamente participam das ligações químicas. Na verdade, o problema estaria em resolver o sistema considerando apenas os elétrons de valência com

uma correção no hamiltoniano de Kohn-Sham ocasionada pelos estados de caroço. A seguir, será dada uma explanação da teoria baseado nos trabalhos de Philips-Kleinamm [103] e Austin [104].

Temos como objetivo resolver a equação do tipo Kohn-Sham (Eq. 3.29):

$$\begin{aligned}\hat{H}^{KS}\varphi_i(\vec{r}) &= \epsilon_i^{KS}\varphi_i(\vec{r}) & i = 1, 2, \dots, N \\ \hat{H}^{KS}\varphi_\alpha(\vec{r}) &= \epsilon_\alpha^{KS}\varphi_\alpha(\vec{r}) & \alpha = c, v,\end{aligned}\quad (3.44)$$

onde os índices c e v referem-se a elétrons de caroço e de valência. Como foi visto na seção anterior uma das formas de resolver as equações de Kohn-Sham é utilizar combinação de ondas planas e diagonalizar a matriz do Hamiltoniano em relação aos coeficientes da expansão. É sabido que estados de valência têm rápidas oscilações na região do caroço devido ao potencial fortemente atrativo naquela região, e isto torna a descrição destes estados numericamente mais trabalhosa, exigindo uma base muito maior. Então, a idéia é substituir os estados de valência $\varphi_v(\vec{r})$ por outros $\phi_v(\vec{r})$ que tenham um caráter mais suave na região do caroço, mas que nos conduza aos mesmos auto-valores ϵ_v^{KS} . Vamos supor que $\phi_v(\vec{r})$ sejam soluções do hamiltoniano modificado $\hat{H}_R = \hat{H}^{KS} + V_R$, ou seja,

$$\hat{H}_R\phi_v(\vec{r}) = (\hat{H}^{KS} + V_R)\phi_v(\vec{r}) = \epsilon_v^{KS}\phi_v(\vec{r}). \quad (3.45)$$

Como os estados de caroço são conhecidos, podemos escrever o projetor para os estados de caroço da forma

$$\hat{P} = \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|. \quad (3.46)$$

Desejamos descrever os estados de valência como combinação de ondas planas, mas queremos ao mesmo tempo que sejam ortogonais aos orbitais de caroço. Uma onda plana ortogonalizada (*OPW - Orthogonalized Plane Wave*) é definida como um estado resultante da aplicação do operador de complemento $(1 - \hat{P})$ sobre uma onda plana. Representando uma onda plana por $|\vec{k}_i\rangle$ temos

$$|\vec{k}_i\rangle_{OPW} = (1 - \hat{P})|\vec{k}_i\rangle. \quad (3.47)$$

Desta forma, podemos escrever os estados de valência tais que sejam combinação das OPW

$$|\varphi_v\rangle = \sum_i c_{k_i}^v |\vec{k}_i\rangle_{OPW}, \quad (3.48)$$

e pode-se facilmente verificar que $\langle\varphi_c|\varphi_v\rangle = 0$. Então, podemos trabalhar com os estados

de valência $|\varphi_v\rangle$. Substituindo as Eqs. 3.47 e 3.48 no hamiltoniano de Kohn-Sham, temos

$$\begin{aligned}\hat{H}^{KS}|\varphi_v\rangle &= \epsilon_{KS}^v|\varphi_v\rangle \\ \hat{H}^{KS} \sum_i c_{k_i}^v |\vec{k}_i\rangle_{OPW} &= \epsilon_{KS}^v \sum_i c_{k_i}^v |\vec{k}_i\rangle_{OPW} \\ \left(\hat{H}^{KS} + \sum_c (\epsilon_{KS}^v - \epsilon_{KS}^c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|\right) \sum_i c_{k_i}^v |\vec{k}_i\rangle &= \epsilon_{KS}^v \sum_i c_{k_i}^v |\vec{k}_i\rangle\end{aligned}\quad (3.49)$$

Encontramos a equação suposta anteriormente

$$\hat{H}_R \phi_v = (\hat{H}^{KS} + V_R) \phi_v = \epsilon_v^{KS} \phi_v, \quad (3.50)$$

onde $V_R = \sum_c (\epsilon_{KS}^v - \epsilon_{KS}^c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|$ e $\phi_v = \sum_i c_{k_i}^v |\vec{k}_i\rangle$. A função ϕ_v está relacionada com φ_v através das relações

$$\begin{aligned}|\varphi_v\rangle &= \sum_i c_{k_i}^v |\vec{k}_i\rangle_{OPW} \\ |\varphi_v\rangle &= |\phi_v\rangle - \sum_c \langle\varphi_c|\phi_v\rangle |\varphi_c\rangle.\end{aligned}\quad (3.51)$$

A função $\phi_v(\vec{r})$ é chamada de pseudofunção do estado de valência v e o operador \hat{V}_R pode ser chamado de pseudopotencial quando adicionado aos outros potenciais do sistema (iônico, coulombiano, troca-correlação, etc.). A equação a ser resolvida passa a ser

$$\begin{aligned}(\hat{T} + V_{ION} + V_H + V_{XC} + \hat{V}_R) |\varphi_v\rangle^{PS} &= \epsilon_{KS}^v |\varphi_v\rangle^{PS} \\ (\hat{T} + \hat{V}_{PS}) |\varphi_v\rangle^{PS} &= \epsilon_{KS}^v |\varphi_v\rangle^{PS},\end{aligned}\quad (3.52)$$

onde representamos na equação de Kohn-Sham, $|\varphi_v\rangle^{PS}$ com pseudofunção e \hat{V}_{PS} como pseudopotencial. É interessante observar que isto permite resolver as equações de Kohn-Sham na forma original obtendo, inclusive, os mesmos autovalores ϵ_{KS}^v com uma função de onda $|\varphi_v\rangle^{PS}$ que possui um caráter mais suave que as funções de valência $|\varphi_v\rangle$ originais. A função $|\varphi_v\rangle^{PS}$ representa a parte da função de onda de valência sem os nodos característicos na região de caroço, os quais dificultam a convergência ao descrever estas oscilações. Esta é a principal vantagem da teoria do pseudopotencial.

Existem na literatura dois grandes métodos para construir o pseudopotencial. O primeiro é chamado de pseudopotenciais *semi-empíricos* e envolvem um conjunto de parâmetros que são ajustados de modo a reproduzir resultados experimentais desejados. Estes pseudopotenciais são descritos para um ambiente atômico em particular e, conseqüentemente, não podem simplesmente ser transferidos para outros ambientes. O segundo enfoque é chamado de pseudopotenciais *ab initio* e, atualmente, são mais utiliza-

dos no meio científico.

3.5.1 Pseudopotenciais *ab initio*

Dentre os potenciais *ab initio* existe ainda uma divisão tradicional entre pseudopotenciais de norma-conservada e sem conservação da norma [105, 106]. Os pseudopotenciais de norma conservada recebem atenção especial por serem largamente utilizados nos cálculos de DFT. Foram propostos por Zunger e Cohen [107] e progrediram com os trabalhos de Haman, Schluter e Chiang (HSC) e implementado por Bachelet [108–110], Kerker [111], Troullier-Martins [112, 113] e ainda com os pseudopotenciais *ultra-soft* de Vanderbilt [114].

3.5.1.1 Desenvolvimento de Zunger-Cohen

Zunger e Cohen apresentaram um método para obter pseudopotenciais *ab initio* não-locais dentro do esquema da DFT invertendo diretamente o problema exato de autovalores para as pseudofunções. A partir das funções de onda verdadeiras (*all-electron*) para um átomo isolado usando DFT, então a equação tipo Schrödinger é invertida para achar o pseudopotencial o qual reproduzirá as pseudofunções. Estes pseudopotenciais conduzem ao estado fundamental exato da DFT para o espectro de autovalores de valência e das autofunções as quais são rotações unitárias em relação as funções de onda *all-electron* com máximo de vínculos de similaridade e de suavidade.

O problema *all-electron* corresponde a

$$\left\{ \frac{-1}{2} \nabla^2 - \frac{(Z_v + Z_c)}{r} + V_{ee}(\rho_g(r)) + V_{xc}(\rho_g(r)) \right\} \psi_{nl}^g = \varepsilon_{nl}^g \psi_{nl}^g. \quad (3.53)$$

Os pseudo orbitais $\chi_{nl}^g(r)$ são relacionados com as funções de onda *all-electron* ψ_{nl}^g por uma simples rotação unitária tal que

$$\chi_{nl}^g(r) = \sum_{n'}^M C_{nl,n'l}^g \psi_{n'l}^g. \quad (3.54)$$

Se denotarmos a densidade de carga *all-electron* e a pseudo-densidade por $\rho(r)$ e $n(r)$ respectivamente. Podemos dizer que o pseudopotencial é dado por

$$V_{PS}(r) = \varepsilon_{nl}^g + \frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \chi_{nl}^g(r)}{\chi_{nl}^g(r)} - \left[\frac{-Z_v}{r} + V_{ee}(n_g(r)) + V_{xc}(n_g(r)) \right]. \quad (3.55)$$

Este procedimento produzirá pseudopotenciais que podem ser transferidos para qual-

quer ambiente desejado. Eles acharam que estes potenciais reproduziram bem as regularidades químicas de muitos elementos da Tabela Periódica, principalmente as propriedades de espalhamento do caroço iônico por elétrons em vários estados de momento angular.

3.5.1.2 Esquema proposto por Hamann-Schluter-Chiang (HSC)

Eles introduziram algumas propriedades dos pseudopotenciais *ab initio* de norma conservada:

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

As propriedades (3) e (4) são fundamentais para otimização da transferabilidade destes pseudopotenciais para os mais diversos ambientes químicos, pois a pseudocarga contida na região de 0 a r_c (a qual deve ser conservada igualmente à carga real) é tratada como um objeto físico real, fundamental para descrever o potencial externo sentido pelos elétrons de valência e pelos outros átomos envolvidos no sistema. Esta aproximação difere um pouco da proposta de OPWs pois não há necessidade de ortogonalizar funções de valência aos estados de caroço. A condição (3) garante através do teorema de Gauss que o potencial eletrostático produzido além de r_c é idêntico tanto para a carga real como para a pseudocarga, enquanto que a condição (4) garante que as propriedades de espalhamento do caroço iônico são mantidas com um erro mínimo. É interessante observar que estas duas propriedades são unidas através de uma identidade desenvolvida por Saw-Harrison [115].

$$\left[(r\varphi)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \left[\frac{d \ln \varphi}{dr} \right] \right]_{r=r_c} = 2 \int_0^{r_c} \varphi^2 r^2 dr \quad (3.56)$$

Segundo o esquema HSC chamaremos respectivamente de $V(r)$ e $u_l(r)$ como o potencial e a função de valência multiplicada por r. Então temos

$$\left\{ -\frac{d^2}{2dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right\} u_l(r) = \varepsilon_l u_l(r). \quad (3.57)$$

Chamando o pseudopotencial de V_{1l}^{PS} define-se

$$V_{1l}^{PS} = \left\{ 1 - f\left(\frac{r}{r_c^l}\right) \right\} V(r) + c_l f\left(\frac{r}{r_c^l}\right), \quad (3.58)$$

onde $f(x)$ é uma função de corte a qual é ajustada juntamente como o raio de caroço r_c^l , que é escolhido como sendo 0,5 a 1,0 vezes o raio do pico mais externo de $u_l(r)$ e a função $f(x)$ foi otimizada para $\exp(-x^4)$. O pseudopotencial V_{1l}^{PS} é adaptado a se tornar igual ao potencial real além de r_c . A constante c_l é ajustada para que V_{1l}^{PS} produza uma pseudofunção de onda sem nodos pela equação

$$\left\{ -\frac{d^2}{2dr^2} + V_{1l}^{PS}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right\} w_{1l}(r) = \varepsilon_l^1 w_{1l}(r). \quad (3.59)$$

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

$$\gamma_l w_{1l}(r) = u_l(r) \quad p/r \geq r_c. \quad (3.60)$$

Sendo a condição (1) satisfeita, vamos satisfazer as condições (2)-(4) através da conservação da norma. Modificando $w_{1l}(r)$ para

$$w_{2l} = \gamma_l \left\{ w_{1l} + \delta_l g_l(r/r_c^l) \right\}, \quad (3.61)$$

onde $g_l(x)$ foi escolhida com bons resultados como sendo $x^{l+1} \exp(-x^4)$. Esta função $g_l(x)$ deve ser cortada para $x > 1$ ($r > r_c^l$) para garantir a normalização de w_{2l} , tal que,

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty \left[w_{1l}(r) + \delta_l g_l(r/r_c^l) \right]^2 dr = 1. \quad (3.62)$$

Na Eq. 3.61 δ_l é a menor solução da equação quadrática 3.62 que garante a normalização. O pseudopotencial final $V_{2l}^{PS}(r)$ é então produzido pela pseudofunção $w_{2l}(r)$ invertendo a equação de Schrodinger. Para formar o pseudopotencial para o caso iônico, a pseudo-densidade de carga de valência é encontrada com o uso das funções $w_{2l}(r)$ na mesma configuração como no átomo original. Então, as interações de Coulomb e de troca-correlação devido a esta densidade são subtraídas para cada $V_{2l}^{PS}(r)$. Bachelet [109] introduziu efeitos relativísticos na construção HSC através das soluções para funções de onda proveniente das equações de Dirac. Átomos pesados afetam significativamente os elétrons de valência devido aos efeitos relativísticos, e portanto, as pseudo-funções de onda precisam ser correlacionadas com as duas componentes acopladas das funções de onda *all-electron* proveniente da solução das equações de Dirac para o caroço iônico. Este método foi implementado depois por Hamann, Schlüter e Bachelet [110], os quais construíram pseudopotenciais com transferibilidade maximizada no esquema HSC para

muitos elemento da Tabela Periódica (do H ao Pu), incluindo os efeitos relativísticos.

3.5.1.3 Esquema proposto por Kerker

Baseado no trabalho de Hamann [108], Kerker [111] propôs um método alternativo para extrair pseudopotenciais *ab initio* de um cálculo atômico. Ele propôs fazer, ao contrário de Hamann, modificações na própria pseudofunção de onda e não diretamente no pseudopotencial, pois é sobre a função de onda que deve-se fazer restrições e satisfazer certas condições para que o método possa ser aplicado. Se $R_l^{PS}(r)$ é a parte radial da pseudofunção de onda supõe-se que

$$F(r) = rR_l^{PS}(r) = r^{l+1}f(r). \quad (3.63)$$

A função $f(r)$ pode ser igual a:

$$f(r) = \begin{cases} p(r) = \alpha r^4 + \beta r^3 + \gamma r^2 + \delta \\ \exp(p(r)) \end{cases}$$

No polinômio $p(r)$ o termo linear foi suprimido para evitar uma singularidade no potencial em $r = 0$. Então, para determinar os coeficientes em $p(r)$, aplica-se as seguintes condições adaptadas dos pseudopotenciais *ab initio* HSC:

- (1) O átomo real e o pseudo-átomo devem ter os mesmos autovalores de valência para uma dada configuração eletrônica (em geral, o estado fundamental)
- (2) A pseudofunção $R_l^{PS}(r)$ não deve ter nodos e deve ser idêntica a função de valência real além do raio do caroço r_c .
- (3) A primeira e a segunda derivada da função de onda $F(r)$ devem ser igualadas para todos os valores reais em torno de r_c .
- (4) A pseudo carga contida na esfera com raio r_c deve ser idêntica a carga real nessa esfera.

Aplicando estas condições sobre a pseudofunção de onda $R_l^{PS}(r)$ Kerker chegou a um conjunto de quatro equações sendo três lineares as quais podem ser facilmente resolvidas analiticamente. A outra equação é a única não-linear que deve ser resolvida numericamente. A parte radial da equação de Schrödinger com potencial efetivo de Kohn-Sham pode ser escrita como

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{KS}^{eff}(r) - E_l \right\} P_l(r) = 0, \quad (3.64)$$

onde $P_l(r)$ é a parte radial da função com todos os elétrons (*all-electron*) multiplicado

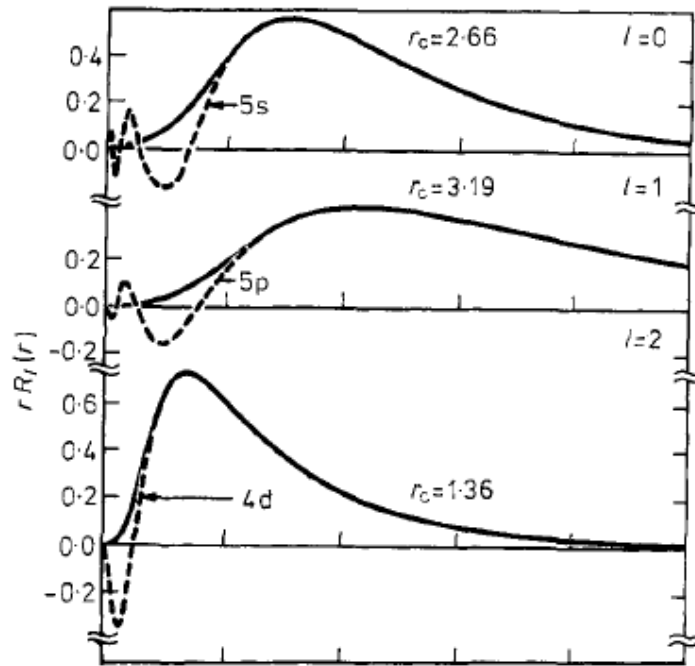


Figura 22: Pseudofunção de onda (linha cheias) e função de onda real (linha pontilhada) para o átomo de Molibidênio encontrada por Kerker. Observa-se que o raio de corte está mais próximo do pico máximo do que do último nodo. [111]

cada por r ($P_l(r) = R_l(r)r$). Para a pseudofunção podemos escrever também

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_l^{PS}(r) - E_l \right\} F_l(r) = 0, \quad (3.65)$$

onde $V_l^{PS}(r)$ é o pseudopotencial e $F_l(r)$ foi definida anteriormente na Eq. 3.63. Invertendo esta equação podemos escrever o pseudopotencial como

$$V_l^{PS}(r) = E_l - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{F_l''(r)}{2F_l(r)}. \quad (3.66)$$

Encontrado os parâmetros α, β, γ e δ o pseudopotencial é escrito como (utilizando a forma exponencial de $f(r)$)

$$V_l^{PS}(r) = E_l + \lambda(2l+2 + \lambda r^2) + 12\alpha r^2 + 6\beta r + 2\gamma, \quad (3.67)$$

com $\lambda = 4\alpha r^2 + 3\beta r + 2\gamma$.

Para manter a transferibilidade do pseudopotencial para sistemas maiores, representando bem o pseudo-átomo e sem violar as quatro condições anteriores, Kerker discutiu a escolha do raio de caroço ou raio de corte r_c . Propôs a escolha do raio de corte entre o último nodo e o último máximo como mostrado na Figura 22. Observou que ao utilizar

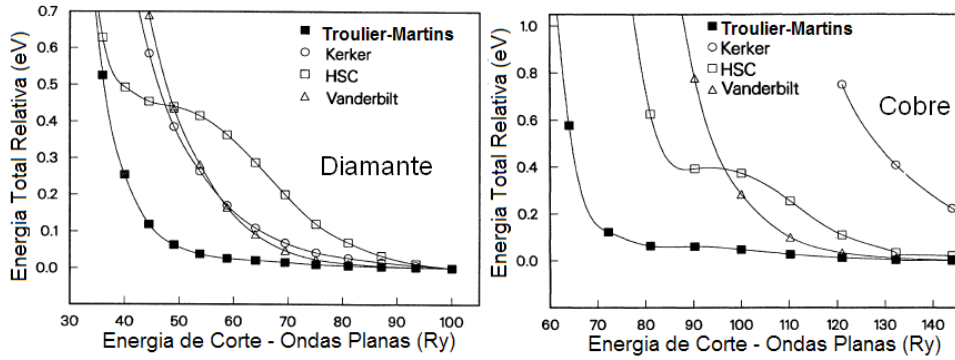


Figura 23: Convergência da Energia Total com ondas planas (Diamante e Cobre(FCC)) para os Pseudopotenciais de Troullier-Martins comparados com os de Kerker, Hamann (HSC) e Vanderbilt. [112]

a forma exponencial para $f(r)$, a condição (4) não poderia ser satisfeita se a escolha de r_c estivesse muito próxima ao último nodo. Então, é conveniente escolher um raio de corte um pouco mais próximo do último máximo. Através da pseudo-densidade de carga calcula-se um potencial blindado que é dado como soma dos efeitos coulombianos e de troca-correlação. Ao subtrair este potencial do pseudo-potencial $V_l^{PS}(r)$ obtém-se um potencial unicamente devido ao caroço iônico.

3.5.1.4 Esquema proposto por Troullier-Martins (TM)

Troullier e Martins [112, 113] se basearam nos pseudopotencias desenvolvidos por Kerker e fizeram uma implementação no polinômio utilizado por Kerker

$$f(r) = \begin{cases} p(r) = \alpha r^4 + \beta r^3 + \gamma r^2 + \delta \\ \exp(p(r)) \end{cases}$$

e introduziram um novo polinômio de ordem maior

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (3.68)$$

Os sete coeficientes deste polinômio são determinados pelas mesmas condições de Kerker e continuidade das primeiras quatro derivadas no raio de corte r_{cl} , o qual impõe uma continuidade do potencial blindado $V_{scr,l}(r)$ e de suas duas primeiras derivadas em r_{cl} e ainda condições de o potencial seja suave na origem. Estes tipos de pseudopotencias se mostraram muitos mais eficientes e de rápida convergência quando comparado com outros (Figura 23). Estes pseudopotenciais foram utilizados nesta Dissertação como implementados no código SIESTA.

3.6 O Código SIESTA: Um breve resumo

Nas seções anteriores, abordamos as principais teorias utilizadas nesta Dissertação que são implementadas no pacote computacional do SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*)[116]. A seguir será descrito, de modo mais direto, todo o processo de otimização e cálculo de estrutura eletrônica utilizado.

3.6.1 Construção e Desenvolvimento do Hamiltoniano Eletrônico

Primeiramente, observamos o pseudopotencial baseado na parametrização de Troulier-Martins e transformado da sua forma semilocal para uma forma completamente não-local proposto por Kleinman e Bylander (KB):

$$\hat{V}^{PS} = V_{local}(r) + \hat{V}^{KB} \quad (3.69)$$

$$\hat{V}^{KB} = \sum_{l=0}^{l_{max}^{KB}} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{N_l^{KB}} |\chi_{lmn}^{KB}\rangle v_{ln}^{KB} \langle \chi_{lnm}^{KB}| \quad (3.70)$$

$$v_{ln}^{KB} = \langle \phi_{ln} | \delta V_l(r) | \phi_{ln} \rangle \quad (3.71)$$

onde $\delta V_l(r) = V_l(r) - V_{local}(r)$ e $\chi_{lmn}^{KB}(r) = \chi_{ln}^{KB} Y_{lm}(\theta, \phi)$ com $\chi_{ln}^{KB} = \delta V_l(r) \phi_{ln}(r)$, estas últimas são chamadas de funções de projeção KB.

Utilizando então esta abordagem não-local para o pseudopotencial, o Hamiltoniano de um elétron de Kohn-Sham pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(r) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + V^{hartree} + V^{xc}(r). \quad (3.72)$$

Os termos $V_I^{local}(r)$, $V^{hartree}$, $V^{xc}(r)$ são potenciais de longo alcance. Para eliminar o longo alcance de $V_I^{local}(r)$, é feito um procedimento de blindagem através de um potencial adicional V_I^{atom} , criado por uma densidade de carga atômica ρ_I^{atom} construída pelo preenchimento das funções de base com uma carga de valência apropriada. Se as funções de base se anulam além de um certo raio de corte $r_I^c = \max_l(r_{ll}^c)$, o potencial blindado $V_{NA} \equiv V_I^{local} + V_I^{atom}$, correspondente a um átomo neutro (*NA-neutral atom*), deve se anular além deste raio. Seja $\delta\rho(r)$ a diferença entre a densidade de carga do cálculo auto-consistente $\rho(r)$ e a densidade total atômica $\rho^{atom} = \sum_I \rho_I^{atom}$, e se chamarmos de $\delta V^H(r)$ o potencial eletrostático criado por $\delta\rho(r)$, então o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{NA}(r) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \delta V^H(r) + V^{xc}(r). \quad (3.73)$$

Os elementos de matriz correspondentes aos dois primeiros termos envolvem apenas integrais de dois-centros atômicos e são calculados no espaço \vec{k} . As matrizes de *overlap* e os termos do Hamiltoniano (Eq. 3.73) são calculados e dependem apenas da distância entre os dois centros atômicos; podendo ser escrito como

$$S(\vec{R}) = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^*(\vec{r}) \psi(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}, \quad (3.74)$$

onde ψ_1 e ψ_2 podem ser as funções de base ϕ_{lmn} , os projetores KB do pseudopotencial χ_{lmn} ou outro tipo de função localizada. Fazendo algumas manipulações estas integrais são resolvidas usando rápidas transformadas de Fourier (*FFTs-Fast Fourier Transforms*) e em termos de expansões sobre os harmônicos esféricos. Para cada par de funções, este termo é calculado e armazenado em um *grid* preciso R_i até a distância máxima $R_{\max} = r_1^c + r_2^c$ para o qual as funções ψ_1 e ψ_2 possuem sobreposição não-nula. Termos para a energia cinética $T(\vec{R}) = \langle \psi_1^* | \frac{-1}{2} \nabla^2 | \psi_2 \rangle$ também serão semelhantes a $S(\vec{R})$ exceto por um fator extra de k^2 na expansão integral de Fourier.

Os outros três termos da Eq. 3.73 envolvem potenciais que são calculados num *grid* real tridimensional. A precisão deste *grid* é controlada por um *grid cutoff* E_{cut} , o qual corresponde ao máximo da energia cinética de uma onda plana utilizada. O termo de curto alcance V_{NA} é facilmente tabulado em função da distância entre os átomos. Entretanto, os outros dois devem ser calculados através da densidade eletrônica no *grid*. Para isso, escreve-se

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu} \phi_{\mu}(\vec{r}) c_{\mu i} \quad (3.75)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.76)$$

onde $\phi_{\mu}(\vec{r})$ são as funções de base e n_i é o número de ocupação do estado i . Podemos escrever

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \sum_i c_{\mu i} \phi_{\nu}^*(\vec{r}) \phi_{\mu}(\vec{r}). \quad (3.77)$$

Calcula-se $\rho^{atom}(\vec{r})$ nos pontos do *grid* e em seguida esta é subtraída de $\rho(\vec{r})$ para achar $\delta\rho(\vec{r})$. Resolve-se a equação de Poisson para obter o potencial $\delta V^H(\vec{r})$. Então, calcula-se $V(r) = V^{NA}(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + V^{XC}(\vec{r})$. Para cada ponto do *grid* obtém-se o valor de

$$V(r) \phi_{\nu}^*(\vec{r}) \phi_{\mu}(\vec{r}) \Delta r^3, \quad (3.78)$$

onde todos os pares ϕ_{μ} e ϕ_{ν} que se sobrepõem no espaço (Δr^3 é o volume de cada ponto

do *grid*). Para células unitárias ortogonais, $E_{cut} = (\pi/\Delta x)^2/2$ com Δx sendo o intervalo do *grid*.

3.6.2 Orbitais Atômicos Numéricos

Dentro do SIESTA, o uso de pseudopotenciais impõe orbitais de base adaptados a ele. São utilizados orbitais atômicos numéricos (NAOs - Numerical Atomic Orbitals) [120] ou seja, soluções numéricas via DFT de um átomo isolado com o pseudopotencial e com as mesmas aproximações (funcional de troca-correlação) que é utilizado nos sólidos ou moléculas. A base é definida conforme o problema e depende muito dos átomos envolvidos. Em geral, observa-se apenas alguns critérios fundamentais:

- (1) As funções de base devem ser do tipo atômica, ou seja, uma função radial multiplicada pelos harmônicos esféricos;
- (2) A parte radial deve ser finitamente definida, ou seja, cada orbital deve anular-se além de um certo raio de corte r_c definido anteriormente.

3.6.2.1 Alcance dos Orbitais e Confinamento

A necessidade de localidade dos orbitais nos algoritmos que trabalham com uma eficiência computacional linearmente dependente do número de átomos, impõe um alcance finito para os elementos de matriz, o qual tem um forte influência na eficiência do método. Esse é um grande desafio dos pesquisadores atuais: achar uma base de pequeno alcance mas que conduza a um cálculo de alta precisão. A maneira tradicional de fazer isto é negligenciar os elementos de matriz entre orbitais distantes com valores de superposição abaixo de uma tolerância. Este procedimento implica numa destruição do espaço de Hilbert original e é numericamente instável para pequenos alcances. Ao invés disso, a utilização de orbitais que se anulam além de um raio r_c foi proposto por Sankey [121]. Este procedimento conduz a matriz esparsas consistentes dentro do espaço de Hilbert medido pela base e são numericamente forte mesmo para pequenos alcances. Então, NAOs confinados num determinado poço de potencial é o ponto de partida para nossas bases.

No SIESTA, existe uma forma geral de definir o raio de corte r_c da parte radial para cada orbital através de um único parâmetro, o *Energy Shift* ΔE . Este parâmetro corresponde ao acréscimo de energia de um dado orbital pseudoatômico experimenta ao

ser confinado num poço potencial.

$$\left\{ -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right\} \phi_l(r) = (\epsilon_l + \Delta E) \phi_l(r) \quad (3.79)$$

O Energy Shift ΔE é definido tal que $\phi_l(r_c^l) = 0$. Este único parâmetro define os raios de corte para cada NAO de uma maneira balanceada que permite uma convergência sistemática das quantidades físicas com a precisão requerida.

3.6.2.2 Tamanho da Base e Forma dos Orbitais

O SIESTA dispõe de um conjunto de base predefinidas e padronizadas que seguem uma linha de hierarquia. São as chamadas múltiplas-zeta, MZ (*multiple* – ζ). Desde a base mínima *single* – ζ (SZ), a qual é a mais simples, até bases mais complexas como a *triple* – ζ (TZ). Desta forma as mais complexas vão aumentando de tamanho ao incluir novas funções e garantem uma melhor descrição das quantidades físicas do sistema.

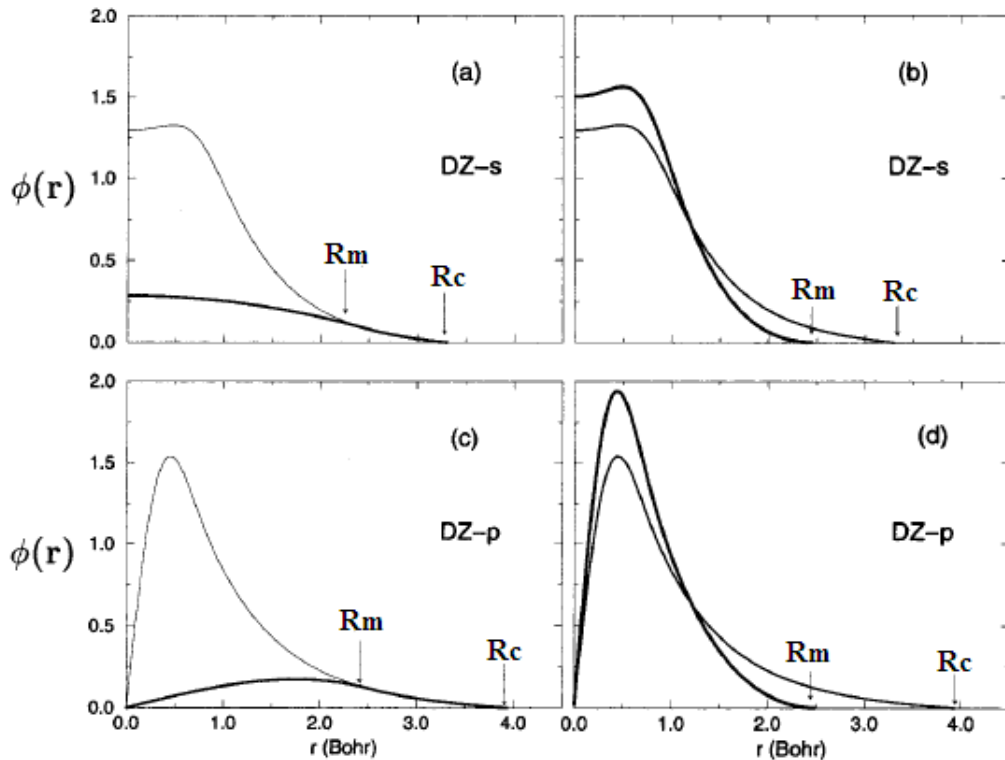


Figura 24: Orbitais pseudoatômicos confinados para o oxigênio: (a) e (c) correspondem a função original $\phi_{1\zeta}^l$ e a função suave ϕ_l^* . (b) e (d) representam as duas funções da base DZ, $\phi_{1\zeta}^l$ e $\phi_{2\zeta}^l$. [124]

A base SZ (*single* – ζ) é a mínima base padronizada que se pode utilizar no SIESTA. Possui uma única função radial para cada valor de momento angular e somente para

valores de momento angular com uma quantidade substancial de carga de valência para o pseudoátomo livre. Flexibilização radial pode ser obtida adicionando uma segunda função radial por momento angular l que corresponde a base DZ (*double* – ζ). Vários esquemas têm sido desenvolvidos para gerar esta segunda função radial, entre eles tomar os dois termos da expansão em gaussianas do orbital atômico original [122] ou tomar estados excitados dos átomos confinados [123]. Uma extensão dentro do esquema de *split-valence* para NAOs bem localizados foi proposto E. Artacho [124] de modo extremamente satisfatório. Consiste em tomar uma nova função ϕ_l^* radial exatamente igual ao primeiro orbital original $\phi_{1\zeta}^l$ a partir de um certo raio r_m . Para a parte interna a r_m , o segundo orbital passa a ter uma dependência suave de $r^l(a - br^2)$, onde a e b são constantes que garantem a continuidade da função e de sua derivada em r_m . A segunda função *zeta* $\phi_{2\zeta}^l$ consiste portanto da diferença entre a função suave ϕ_l^* e o primeiro orbital original $\phi_{1\zeta}^l$ (ver Figura 24).

$$\phi_l^*(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & r \leq r_m \\ \phi_{1\zeta}^l(r) & r \geq r_m \end{cases}$$

$$\phi_{2\zeta}^l(r) = \phi_l^*(r) - \phi_{1\zeta}^l(r) \quad r \geq r_m$$

Com isso, a segunda função ζ é mais curta, se anula além de r_m e reduz o número de termos não-nulos dos elementos de matriz, sem nenhuma perda da liberdade variacional. Os valores de r_m são definidos individualmente para cada orbital ou de uma forma bem padronizada todos os r'_m s podem ser definidos através de um único valor que corresponde ao valor da norma desta parte além de r_m para ϕ_l^* chamada de “split-norm”. Encontra-se um valor otimizado de 0,15 para todos os sistemas (exceto para o hidrogênio que é 0,50). Assim, podemos generalizar as bases *multiple* – ζ .

Afim de obter flexibilização angular obtêm-se orbitais com altos valores de momento angular. Para obtê-los existem duas maneiras básicas: Utilizar NAOs de altos valores de momento angular com algum tipo de confinamento ou resolver o problema do átomo via DFT na presença de um pequeno campo elétrico e obter os orbitais $l + 1$ da perturbação de primeira ordem dos orbitais l pelo campo. Com isso, obtemos uma base *dupla* – ζ mais orbitais de polarização P , proporcionando uma base DZP com boa otimização e bem sucedida para a aplicação aos mais diversos materiais.

Falta ainda determinar com clareza que comportamento o orbital têm dentro do confinamento ou seja, para $r_c \leq 0$. A primeira idéia foi simplesmente um poço esfericamente simétrico infinito [121]. Entretanto, apesar de ser bastante utilizados, os orbitais con-

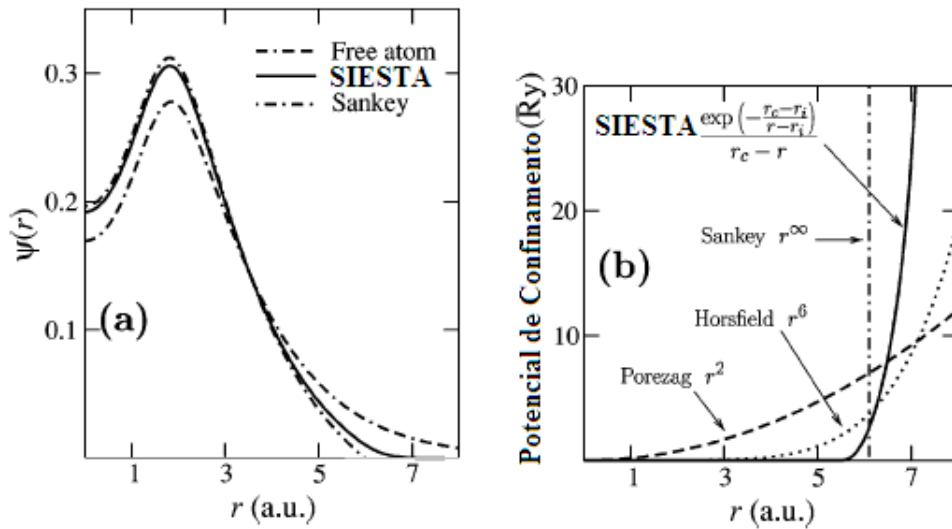


Figura 25: Forma dos orbitais 3s para o manganês no MgO para diferentes esquemas de confinamento (a) e seus potenciais correspondentes (b). [120]

finados apresentam problemas de descontinuidade na primeira derivada em r_c , o que torna-os pouco realistas. Foram propostos (ver Figura 25) potenciais de confinamento com a forma tipo $V(r) = V_0 r^n$ com $n = 2$ [125] e $n = 6$ [126]. Essas idéias apresentam problemas porque não possuem raio de corte definido (onde $\phi_l(r_c) = 0$), aparentemente nestes esquemas $r_c = \infty$. Também estas propostas modificam o potencial na região do caroço. Outras idéias procuram modificar o próprio orbital. O SIESTA propõe um novo potencial de confinamento dado por:

$$V(r) = V_0 \frac{\exp\left(-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}\right)}{r_c - r} \quad (3.80)$$

onde r_i define um raio interno onde o potencial começa a aparecer e conduz a divergência em r_c . Assim, obtém-se derivadas contínuas em r_i e r_c e ainda a devida localização do orbital em r_c . Todos os parâmetros são otimizados variacionalmente e obtém-se bons resultados para estes orbitais de base. A base DZP é bem satisfatória e tem uma excelente precisão.

3.6.3 Otimização Estrutural no SIESTA

Como vimos na primeira seção, existe ainda a simulação do movimento clássico dos núcleos iônicos e isso deve ser feito através de métodos de Relaxação Estrutural, e no SIESTA existem várias maneiras de abordar este problema. A mais utilizada e bem sucedida é através da otimização de coordenada através das técnicas de gradiente conjugado

(CG - *Conjugate Gradients*). Para permitir a utilização de relaxamento de estrutura e dinâmica molecular as forças sobre cada átomo e os tensores de *stress* são calculados utilizando o teorema de Hellman-Feynman aplicado à DFT.

3.7 Espaço Recíproco: Pontos Especiais de Monkhorst - Pack

Monkhorst e Pack desenvolveram um método que gera um conjunto de pontos especiais na primeira zona de Brillouin que conduz a resultados eficientes de integração de funções periódicas com vetor de onda \vec{k} [117]. Em muitos cálculos de sistemas cristalinos, a integração é sobre a primeira zona de Brillouin total ou porções específicas. Este último caso pode acontecer quando calculamos médias sobre uma superfície de Fermi, no cálculo de constantes dielétricas e susceptibilidades generalizadas. Para cálculos mais sofisticados em sistemas mais complexos torna-se necessário otimizar este procedimento a fim de diminuir o esforço computacional. Métodos de encontrar um conjunto de pontos especiais para substituir cálculos mais extensos já haviam sido propostos por Chadi e Cohen [118], mas Monkhorst e Pack desenvolveram um método alternativo que mostrou-se mais eficiente.

Se tivermos uma determinada rede com seus vetores primitivos \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , conseqüentemente seus vetores da rede recíproca \vec{b}_1, \vec{b}_2 e \vec{b}_3 , define-se então, a seqüência de números

$$u_r = (2r - q - 1)/2q \quad (r = 1, 2, 3, \dots, q). \quad (3.81)$$

onde q é um inteiro que determina o número de pontos especiais do conjunto. Podemos assim, definir os vetores

$$\vec{k}_{prs} = u_p \vec{b}_1 + u_r \vec{b}_2 + u_s \vec{b}_3, \quad (3.82)$$

um total de q^3 pontos distintos. Definindo também

$$A_m(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_m}} \sum_{|\vec{R}|=C_m} \exp^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (3.83)$$

onde a soma é sobre todos os vetores relacionados com as operações de grupo de ponto da rede. Pode-se mostrar que as funções $A_m(\vec{k})$ são ortonormais no conjunto discreto de pontos \vec{k}_{prs} ou seja,

$$\frac{1}{q^3} \sum_{p,r,s=1} A_m^*(\vec{k}_{prs}) A_m(\vec{k}_{prs}) = \delta_{mn} \quad (3.84)$$

Se desejamos integrar uma determinada função $f(\vec{k})$ totalmente simétrica e periódica no espaço recíproco, ela pode ser facilmente expandida sobre as funções $A_m(\vec{k})$, e obtermos cálculos com erros bem reduzidos. Na verdade este procedimento, apesar de ser geral, depende da simetria de uma rede particular. Em redes hexagonais a definição dos pontos pela Eq. 3.81 sofre algumas modificações em sua formulação [119].

A integração de todas as grandezas sobre toda a primeira zona de Brillouin é fundamental para pequenos sistemas e células unitárias não muito extensas, especialmente para metais. Embora o SIESTA seja apropriado também para células unitárias muito extensas, é útil que ele seja capaz de realizar cálculos eficientes em sistemas pequenos sem utilizar supercélulas computacionalmente inviáveis. Por outro lado, é fundamental utilizar o espaço recíproco eficientemente e não prejudicar cálculos usando apenas o ponto Γ no caso de células unitárias extensas. Para realizar cálculos dentro de uma célula de repetição utiliza-se o seguinte procedimento

$$\langle \phi_\mu | V(\vec{r}) | \phi_\nu \rangle = \sum_{(\mu'\nu') \equiv (\mu\nu)} \langle \phi_{\mu'} | V(\vec{r}) f(\vec{r}) | \phi_{\nu'} \rangle, \quad (3.85)$$

onde os índices representam orbitais equivalentes em supercélulas diferentes. A função $f(\vec{r})$ vale 1 dentro de uma supercélula e *zero* fora dela.

Escreve-se então os elementos de matriz do Hamiltoniano multiplicado em cada ponto k com o correspondente fator de fase. A diagonalização do Hamiltoniano é feito para cada ponto k .

$$H_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\nu' \equiv \nu} H_{\mu\nu'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\nu'} - \vec{R}_\mu)} \quad (3.86)$$

Com os coeficientes $c_{\mu i}(\vec{k})$ escrevemos a função de onda de Bloch e a densidade eletrônica através de uma integração sobre a primeira Zona de Brillouin (BZ)

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\mu'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\mu'}} \phi_{\mu'}(\vec{r}) c_{\mu' i}(\vec{k}) \quad (3.87)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \int_{BZ} n_i(\vec{k}) |\psi_i(\vec{k}, \vec{r})|^2 d\vec{k} = \sum_{\mu'\nu'} \rho_{\mu'\nu'} \phi_{\nu'}^*(\vec{r}) \phi_{\mu'}(\vec{r}) \quad (3.88)$$

onde a matriz densidade é dada por

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i \int_{BZ} c_{\mu i}(\vec{k}) n_i(\vec{k}) c_{i\nu}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu)} d\vec{k} \quad (3.89)$$

3.8 Detalhes da Simulação nesta Dissertação

Colocamos aqui algumas informações referentes a todos os cálculos feitos nesta Dissertação com o SIESTA. No Capítulo seguinte, será apresentado apenas os resultados obtidos na simulação.

Devido a carga atômica não ser um observável quântico, todos os métodos computacionais para calculá-la são obrigatoriamente arbitrários. Entretanto, há um consenso geral, entre os métodos, quando se analisa a carga sobre grupos químicos ou moleculares em vez de analisar em cada átomo separadamente. Assim, a carga de Mülliken foi levada em consideração para dar um indicativo da população eletrônica sobre os sistemas estudados. Se $\rho(\vec{r})$ é a densidade e pode ser expandida nos orbitais de Kohn-Sham, estes por sua vez são expandidos nas funções de base:

$$\begin{aligned} N &= \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 2 \sum_i^{N/2} \int \psi_i^{KS*}(\vec{r}) \psi_i^{KS}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_i^{N/2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \int \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \\ N &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} S_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (3.90)$$

onde $P_{\nu\mu}$ é definido como $2 \sum_i^{N/2} C_{\mu i}^* C_{\nu i}$. Então N toma a forma

$$N = \sum_{\nu} (PS)_{\nu\nu}. \quad (3.91)$$

Se o termo $(PS)_{\nu\nu}$ pode ser interpretado como a quantidade de carga sobre a base $\varphi_{\nu}(\vec{r})$, então a carga de Mülliken sobre um átomo A pode ser definida como a soma sobre todas as bases centradas no átomo A.

$$Q_A = \sum_{\nu \in A} (PS)_{\nu\nu} \quad (3.92)$$

Energias de interação (E_B) foram calculadas entre os sistemas estudados através dos valores de energia total dos sistemas interagentes. A fim de eliminar o Erro de Superposição de Base (*BSSE-Basis Set Superposition Error*) que acontece quando realizamos cálculos com LCAO, utilizamos o método descrito por Boys-Bernadi [127] na qual utilizamos *ghost atoms*:

$$E_B = E_T(A + B) - \left(E_T(A_{ghost} + B) - E_T(A + B_{ghost}) \right) \quad (3.93)$$

Relaxada a interação, calculamos a energia total novamente com átomos fixos, primeiramente com todos os átomos do sistema A com nenhum potencial eletrostático mas com

a base centrada sobre seus átomos. A seguir calculamos a energia total com todos os átomos do sistema B com potencial nulo entretanto com suas bases presentes.

3.8.1 Estudo em Nanotubos de Carbono

Dentro do estudo da molécula de benzonitrila com nanotubos de carbono (8,0) e (5,5) perfeitos e defeituosos, utilizamos a seguinte metodologia: Para o tubo (5,5), utilizamos 5 células unitárias totalizando 100 átomos de carbono dentro da supercélula ortogonal de dimensões $(25 \times 25 \times 12,37)\text{Å}$ com um comprimento do tubo de $12,37\text{Å}$, $kgrid$ 1x1x10 e *Energy Cutoff* 150 Ry. Para o tubo (8,0) utilizamos 3 células unitárias (96 átomos) e uma supercélula ortogonal de dimensões $(25 \times 25 \times 12,87)\text{Å}$. Obtemos assim um tubo com $12,87\text{Å}$ de comprimento. Utilizamos o $kgrid$ de 1x1x5 e *Energy Cutoff* de 150 Ry para representar a densidade de carga. Assim, temos uma boa separação lateral de 25Å nas direções x e y entre os tubos imagens para que não haja interação entre eles e obtemos a periodicidade do tubo na direção z . Utilizamos nestes cálculos base DZP com *Energy Shift* de $0,05\text{eV}$ e funcional de troca-correlação LDA-CA. Convergimos o sistema até que as forças sobre todos os átomos estivessem menores que $0,05\text{eV/Å}$. No estudo da interação da benzonitrila em nanotubos de carbono dopados com Ferro utilizamos os mesmo parâmetros estruturais e a mesma descrição das bases exceto para o funcional de troca-correlação, a qual foi substituído pelo funcional GGA-PBE, pois o funcional GGA têm-se mostrado mais eficiente em descrever sistemas com metais de transição (no caso, o Ferro). Além disso, o cálculo foi feito com polarização de spin (*spin polarized*), pois o átomo de Ferro é mais bem descrito separando, no cálculos, os estados de spins *up* dos estados de spins *down*. Para descrição do caroço iônico utilizamos o pseudopotencial de Troulier-Martins em todos os cálculos.

3.8.2 Estudo em Grafeno

Utilizamos em nosso cálculo uma célula unitária hexagonal de 98 átomos de carbono, 15Å de distância entre duas folhas de grafeno imagens na direção z (*método supercélula*) e com eixos principais no plano xy de $29,75\text{Å}$ e $17,21\text{Å}$, funcional LDA-CA para descrição do termo de troca-correlação, um $k-grid$ de $10 \times 10 \times 1$. Para descrição dos elétrons de valência utilizamos a base DZP, com *Energy Shift* de $0,05\text{eV}$. Para descrição do caroço iônico utilizamos o pseudopotencial de Troulier-Martins.

3.8.3 Estudo em Fullerenos

Realizamos cálculos da rede recíproca somente no ponto Γ e sem condições periódicas de contorno devido o fullerenos ser um sistema molecular. Utilizamos cálculos com funcional LDA-CA e GGA-PBE para descrição do termo de troca-correlação. Para descrição dos elétrons de valência utilizamos a base DZP, com *Energy Shift* de 0,05eV. Para descrição do caroço iônico utilizamos o pseudopotencial de Troulier-Martins. No caso de fullerenos dopados com Ferro realizamos um cálculo com polarização de spin (*spin polarized*) a exemplo do caso para os nanotubos. Para descrição do caroço iônico utilizamos o pseudopotencial de Troulier-Martins.

4 Adsorção de Benzonitrila em Nanoestruturas de Carbono

4.1 Introdução

A Benzonitrila ($C_6H_5 - CN$) é uma molécula bifuncional composta de um anel aromático (fenil) e um grupo ciano ou nitrila ($C \equiv N$) (Figura 26) com simetria pontual C_{2v} . É uma típica base de Lewis por apresentar um par de elétrons livres sob o nitrogênio que pode ser compartilhado. É um composto orgânico, incolor e com um odor característico, além de ser altamente tóxica. É um tipo de solvente bastante utilizado e precursora de muitos outros derivados.

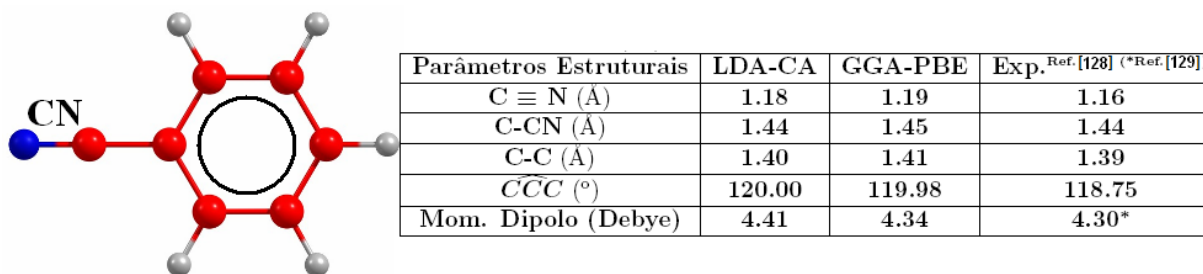


Figura 26: Estrutura molecular da benzonitrila e parâmetros estruturais calculados no SIESTA comparados com os valores experimentais.

Esta molécula pode formar ainda complexos de coordenação com metais de transição que são solúveis em outros solventes orgânicos [128]. Estes compostos são fortemente ligados tornando os complexos de benzonitrila extremamente úteis para fases intermediárias de diversos mecanismos de síntese. Também está presente em moléculas conhecidas como *mesogens*, responsáveis por formar mesofases de cristais líquidos e moléculas deste tipo contendo o grupo ciano ($C \equiv N$) são mais importantes industrialmente [129]. Realizamos um cálculo *ab initio* da molécula de benzonitrila isolada usando duas metodologia dentro da DFT. Com LDA-CA e GGA-PBE obtivemos algumas pequenas diferenças nos parâmetros estruturais da molécula e nos níveis eletrônicos. Podemos ver que a molécula

possui uma diferença HOMO-LUMO bastante elevada ($\sim 4.0\text{eV}$) como pode ser visto na Figura 27.

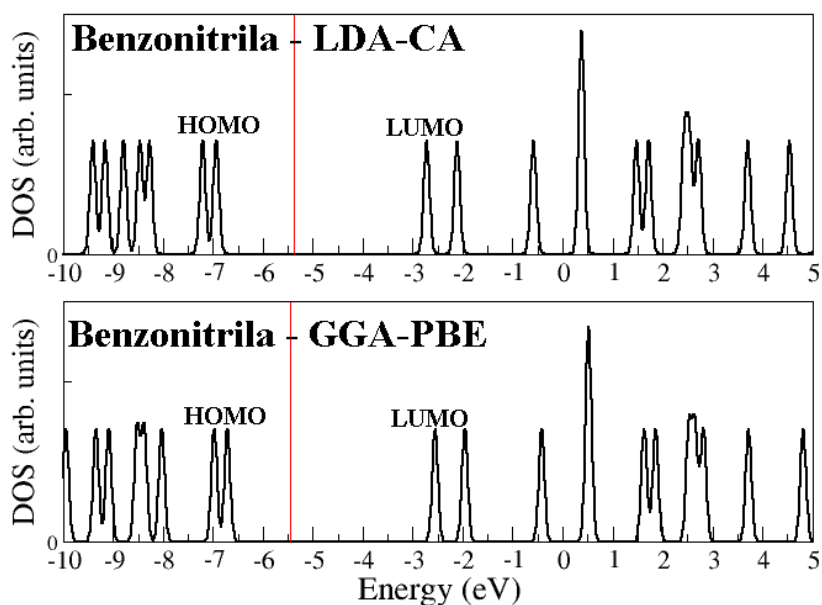


Figura 27: Densidade de Estados eletrônicos (DOS) para a molécula de benzonitrila calculadas via *ab initio* com as metodologias LDA-CA e GGA-PBE.

Nossas motivações para realizar cálculos teóricos com a benzonitrila e com diferentes estruturas de carbono iniciou através de experimentos realizados da dissolução de SWNTs em solução de benzonitrila. Diferentes amostras de nanotubos de carbono foram utilizadas para interagir com benzonitrila. Na Tabela 1 estão listadas as amostras e os métodos utilizados inicialmente para preparar os nanotubos para a interação com a benzonitrila. Nanotubos não-purificados (como recebidos do fornecedor Carbolex) foram postos em contato com solução de benzonitrila (Experimentos 1, 2, 3 e 4). A coloração encontrada

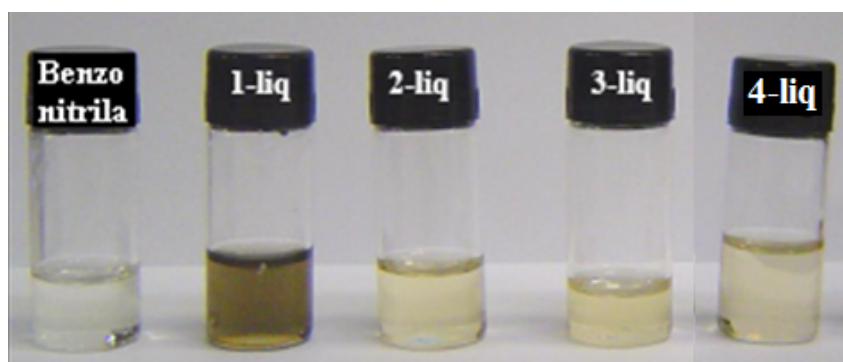


Figura 28: Coloração das suspensões obtidas da interação da benzonitrila com nanotubos de carbono não-purificados.

Tabela 1: Rotas de preparação inicial e de interação dos SWNTs não-purificados (como recebidos) com benzonitrila. [135]

Experimentos	Nanoestruturas de Carbono	Volume de Benzonitrila	Condições de Reação	Nome da Amostra
1	SWNTs como recebidos	5ml	agitado por 24h à temperatura de refluxo	1-liq 1-sol
2	SWNTs como recebidos	5ml	agitado por 24h à temperatura ambiente	2-liq 2-sol
3	SWNTs como recebidos	5ml	sonicação por 4h	3-liq 3-sol
4	SWNTs como recebidos	50ml	agitado por 24h à temperatura de refluxo	4-liq 4-sol

para cada solução neste primeiro procedimento experimental pode ser visualizada na Figura 28. Foi utilizado solução de benzonitrila destilada. Observa-se uma coloração alaranjado/cinza nas amostras **1**, **2**, **3** e **4** diferentemente da benzonitrila que é incolor. Tal comportamento nos leva a questionar se a benzonitrila estaria interagindo fortemente com os próprios nanotubos de carbono.

Objetivando entender como a molécula benzonitrila se comporta diante de nanotubos de carbono em termos de interação realizamos um estudo sistemático baseado em cálculos de estrutura eletrônica e otimização de geometria. Simulamos a benzonitrila interagindo com nanotubos de carbono, sistemas tipicamente unidimensionais (1D).

4.2 Estudo em Nanotubos de Carbono Perfeitos

O estudo de nanotubos de carbono é motivado por suas incríveis propriedades físico-químicas, dentre elas o fato de possuírem caráter semicondutor-metálico dependente unicamente de sua quiralidade e diâmetro. Eles são extremamente sensíveis à presença de muitas substâncias ao redor de sua superfície, modificando suas propriedades de condução e *gap*, exclusivamente devido à presença destas substâncias. Um outro ponto importante é o caráter anfótero dos nanotubos que tanto se comportam como doadores ou receptores de carga. A investigação de como esses sistemas interagem com típicas base de Lewis (como a benzonitrila) é importante também para o avanço da química dos nanotubos. A interação da benzonitrila foi realizada com nanotubos de carbono perfeitos através de simulações *ab initio* usando o SIESTA da adsorção externa de uma molécula de benzonitrila com as paredes dos nanotubos carbono (8,0) e (5,5) por serem representantes típicos de nanotubos semicondutores e metálicos, respectivamente.

As configurações da molécula adsorvida às paredes do tubo estão mostradas na Figura

29 quando o plano do anel da benzonitrila está sobre a superfície do tubo. A fim de diferenciar os dois sistemas, nestas figuras e em todas as demais desta Dissertação, os átomos de carbono da molécula estão **vermelho** e os átomos de carbono das estruturas estudadas estão em **cinza**. Neste processo definimos três configurações *Hexagon*, *Bridge*, *Stack* e, através do parâmetro ϕ que determina o ângulo entre um eixo, o qual é tangente à superfície e perpendicular ao eixo do nanotubo (**Eixo A**), e o eixo da molécula (**Eixo BZN**), podemos definir todas as configurações estudadas nesta Dissertação. Na Figura 30 estão mostradas as aproximações feitas através do grupo funcional CN (nitrila) presente na benzonitrila e com o eixo da molécula perpendicular ao eixo do tubo direcionado para dois principais sítios dos SWNTs estudados. O primeiro sítio foi escolhido no centro do anel aromático dos dois tubos (*Nit-Hex*) e o outro sítio foi escolhido em cima de um átomo de carbono para o tubo (8,0) (*Nit-C*) e em cima de uma ligação de carbono (5,5) (*Nit-CC*).

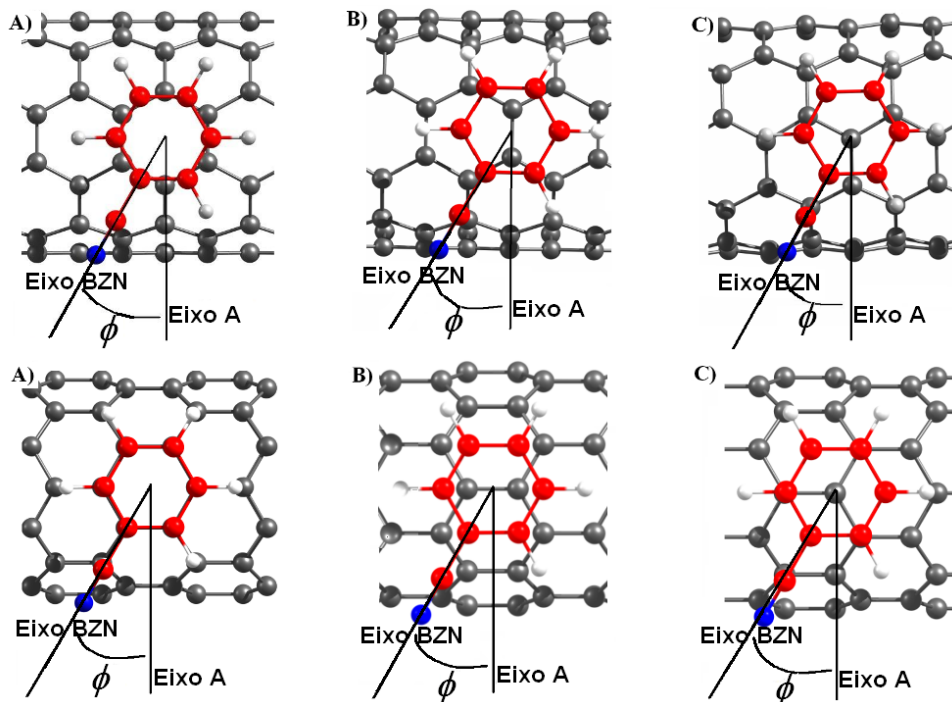


Figura 29: Diferentes configurações estudadas para o tubo (5,5) (painéis superiores) e (8,0) (painéis inferiores) pela variação do ângulo ϕ no processo de adsorção via anel aromático: (A)*Hexagon* (B)*Bridge* (C)*Stack*.

Analisando os dados das Tabelas 2 e 3 podemos observar que a benzonitrila interage com o nanotubos de carbono (8,0) e (5,5) com energias de ligação (E_b) variando de -0,2 a -0,3eV. Encontramos para o nanotubo semicondutor (8,0) que a configuração energeticamente mais estável é a chamada *Bridge* ($\phi = 60^\circ$) e a *Stack* ($\phi = 90^\circ$) com uma energia

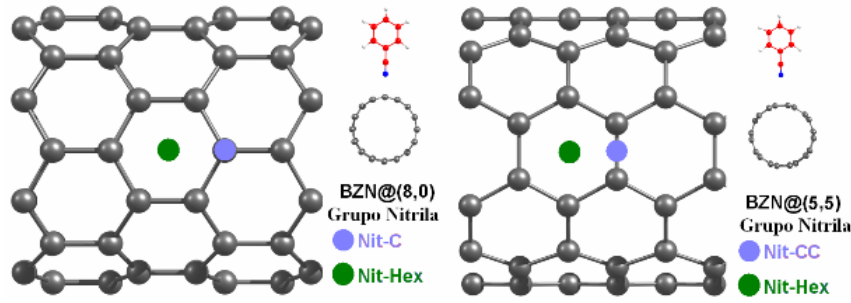


Figura 30: Diferentes configurações estudadas para o tubo (8,0) e (5,5) no processo de adsorção da benzonitrila via grupo nitrila.

Tabela 2: Resultados de distâncias otimizadas, transferência de carga ΔQ e energias de ligação (E_b) para o cálculo da interação da benzonitrila com o nanotubo (8,0).

Configuração	Distância otimizada (Å)	ΔQ_{BZN} ($e^-/molécula$)	E_b (eV)
<i>Hexagon</i> ($\phi = 0^\circ$)	3,22	+0,02	-0,20
<i>Hexagon</i> ($\phi = 30^\circ$)	3,21	+0,02	-0,21
<i>Hexagon</i> ($\phi = 60^\circ$)	3,22	+0,02	-0,23
<i>Hexagon</i> ($\phi = 90^\circ$)	3,22	+0,01	-0,24
<i>Bridge</i> ($\phi = 0^\circ$)	3,07	+0,02	-0,26
<i>Bridge</i> ($\phi = 30^\circ$)	3,21	+0,01	-0,28
<i>Bridge</i> ($\phi = 60^\circ$)	3,20	+0,01	-0,30
<i>Bridge</i> ($\phi = 90^\circ$)	3,21	Menor que 0,01	-0,28
<i>Stack</i> ($\phi = 90^\circ$)	3,21	+0,01	-0,30
<i>Stack</i> ($\phi = 120^\circ$)	3,21	+0,01	-0,29
<i>Stack</i> ($\phi = 150^\circ$)	3,06	+0,02	-0,27
<i>Stack</i> ($\phi = 180^\circ$)	3,08	+0,02	-0,26
<i>Stack</i> ($\phi = 210^\circ$)	3,00	+0,02	-0,27
<i>Stack</i> ($\phi = 240^\circ$)	3,12	+0,01	-0,29
<i>Stack</i> ($\phi = 270^\circ$)	3,13	+0,01	-0,28

de ligação de -0,30eV. Para o tubo (5,5) encontramos que a configuração mais estável é a *Bridge* ($\phi = 90^\circ$) com uma energia de ligação de -0,31eV. A intensidade destes valores sugerem que o processo de adsorção da benzonitrila em nanotubos de carbono puros seja não-covalente. Estas energias estão da ordem de magnitude das interações de Van der Walls, significando que as propriedades fundamentais dos nanotubos de carbono e da benzonitrila devem praticamente permanecer inalteradas.

Observamos nas Tabelas 2 e 3 que há uma pequena transferência de carga de Mülliken dos nanotubos para a molécula de benzonitrila quando as configurações são otimizadas. O deslocamento é um pouco maior em algumas configurações tais como *Bridge* ($\phi = 00^\circ$) e *Hexagon* ($\phi = 60^\circ$) onde encontrou-se um acréscimo de $0,02e^-/molécula$ sobre a benzonitrila. Em todas as outras configurações observamos um acréscimo de $0,01e^-/molécula$

Tabela 3: Resultados de distâncias otimizadas, transferência de carga ΔQ e energias de ligação (E_b) para o cálculo da interação da benzonitrila com o nanotubo (5,5).

Configuração	Distância otimizada (Å)	ΔQ_{BZN} (e^- /molécula)	E_b (eV)
<i>Hexagon</i> ($\phi = 0^\circ$)	3,20	+0,02	-0,19
<i>Hexagon</i> ($\phi = 30^\circ$)	3,20	+0,02	-0,20
<i>Hexagon</i> ($\phi = 60^\circ$)	3,21	+0,02	-0,21
<i>Hexagon</i> ($\phi = 90^\circ$)	3,20	+0,01	-0,22
<i>Bridge</i> ($\phi = 0^\circ$)	3,19	+0,03	-0,26
<i>Bridge</i> ($\phi = 30^\circ$)	3,19	+0,02	-0,27
<i>Bridge</i> ($\phi = 60^\circ$)	3,13	+0,02	-0,28
<i>Bridge</i> ($\phi = 90^\circ$)	3,15	+0,02	-0,31
<i>Stack</i> ($\phi = 0^\circ$)	3,11	+0,01	-0,25
<i>Stack</i> ($\phi = 30^\circ$)	3,11	+0,02	-0,26
<i>Stack</i> ($\phi = 60^\circ$)	3,08	+0,01	-0,29
<i>Stack</i> ($\phi = 90^\circ$)	3,11	+0,01	-0,28
<i>Stack</i> ($\phi = 120^\circ$)	3,10	+0,01	-0,30
<i>Stack</i> ($\phi = 150^\circ$)	3,11	+0,02	-0,26
<i>Stack</i> ($\phi = 180^\circ$)	3,10	+0,02	-0,25

sobre a benzonitrila. Entretanto, estes valores são pequenos, fortalecendo a interpretação que a interação nanotubo-benzonitrila é simplesmente uma adsorção física. As distâncias encontradas (para todas as configurações) entre o eixo molecular (ao longo do grupo nitrila) e a superfície dos nanotubos, estiveram em torno de 3,2 Å exceto na configuração *Bridge* ($\phi = 0^\circ$) a qual otimizou a uma distância de 3,0 Å, mostrando uma aproximação maior à superfície do tubo. Nossos resultados mostraram energias de interação muito próximas quando comparado o tubo (5,5) com o tubo (8,0) o que não mostra nenhuma preferência da molécula em aderir preferencialmente em tubos metálicos ou semicondutores. Entretanto, observamos que ao comparar os valores de energia de ligação para ambos os tubos observamos que a configuração *Hexagon* é energeticamente menos favorável. Nesta configuração os átomos de carbono da molécula estão praticamente sobre os átomos de carbono dos nanotubos o que pode desfavorecer o acoplamento dos orbitais $\pi - \pi$.

A Tabela 4 mostra resultados obtidos para a otimização de quatro configurações estudadas no processo de adsorção via grupo nitrila. Em relação aos casos de adsorção via anel aromático, encontramos que a molécula aparentemente perde carga, ou seja, há uma transferência de carga da molécula para os nanotubos. Este efeito se verifica pelos valores de carga de Mülliken de $0,01e^-$ a $0,04e^-$ /molécula dependendo da configuração e do tubo, entretanto os valores podem estar muito baixos para eventuais comparações e os valores de energias de ligação mostram isso. Processos de adsorção física são conhecidos

Tabela 4: Resultados para o processo de adsorção via grupo nitrila. Distâncias otimizadas, transferência de carga ΔQ e energias de ligação E_b .

Configuração	Distância otimizada (Å)	ΔQ_{BZN} ($e^-/molécula$)	E_b (eV)
(5,5) <i>Nit-CC</i>	2,87	-0,03	-0,08
(5,5) <i>Nit-Hex</i>	3,43	-0,01	-0,12
(8,0) <i>Nit-C</i>	2,95	-0,02	-0,09
(8,0) <i>Nit-Hex</i>	2,51	-0,04	-0,16

na literatura por serem difíceis de descrevê-los através da utilização dos funcionais LDA e GGA na DFT [132]. Entretanto, de um modo geral podemos ter um indicativo de como se dá a interação através do LDA o qual, apesar de superestimar um pouco a intensidade da mesma, conduz a um estado ligado.

As distâncias calculadas aqui para estas configurações correspondem à distância entre o átomo de nitrogênio e a superfície dos tubos. Verificamos que os valores para todas as configurações, exceto a *Nit-Hex* do nanotubo (5,5) foram mais baixos que para a adsorção via anel aromático. Os valores encontrados foram de 2,5 Å para configuração *Nit-Hex* no nanotubo (8,0) de 2,9 Å para as demais. É interessante notar que se observa uma diferença de cerca de 1,0 Å de aproximação entre duas configurações iguais (*Nit-Hex*) entretanto em tubos diferentes.

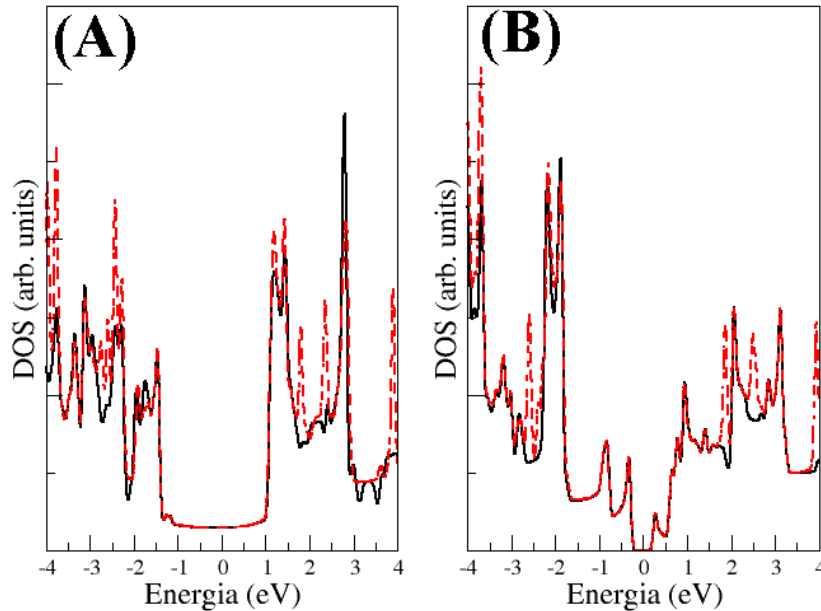


Figura 31: DOS para interação via anel aromático da benzonitrila com os SWNTs puros. As linhas vermelhas pontilhadas representam os sistemas: (A) SWNT(5,5)+BZN na configuração *Bridge* ($\phi = 30^\circ$) e (B) SWNT(8,0)+BZN na configuração *Stack* ($\phi = 90^\circ$). As linhas sólidas pretas representam os nanotubos puros.

Um outro ponto bastante interessante a se considerar é que as energias de ligação encontradas para a adsorção de benzonitrila via grupo nitrila são consideravelmente menores que as energias de interação no processo via anel aromático. A configuração energeticamente mais favorável no processo de adsorção via grupo nitrila é a configuração *Nit-Hex* na qual o eixo da molécula é direcionado para o centro do hexágono no nanotubo (8,0) com um valor de -0,16eV para a energia de interação. As Tabelas 2 e 3 mostram que a configuração energeticamente mais favorável é a *Bridge* ($\phi = 60^\circ$) e *Stack* ($\phi = 90^\circ$) para o tubo (8,0) com valores de -0,30eV para energias de ligação e a configuração *Bridge* ($\phi = 30^\circ$) com o valor de -0,27eV de energia de ligação para o tubo (5,5). Isto sugere que a benzonitrila possui uma interação fraca com nanotubos de carbono puros mas com uma tendência a aderir preferencialmente via anel aromático.

Na Figura 31 podemos ver que a benzonitrila não altera significativamente as propriedades dos nanotubos. Nesta figura está mostrado a densidade de estados eletrônicos (DOS) para as duas configurações da molécula em relação aos tubos (5,5) e (8,0). Para as outras configurações os resultados são bem semelhantes. Podemos visualizar que os níveis moleculares estão bem localizados em torno de 2,0eV acima e abaixo do nível de Fermi. Isto mostra que a estrutura eletrônica, em torno do nível de Fermi, dos SWNTs puros é fracamente perturbada pela presença da molécula de benzonitrila.

Assim, de um modo geral, afirmamos que a benzonitrila interage fracamente com nanotubos de carbono perfeitos. A interação prevista pela teoria não consegue ser suficientemente forte a fim de modificar a coloração das soluções obtidas no experimento. Este resultado teórico obtido nos confronta a imaginar que defeitos poderiam ser os responsáveis pelas modificações na coloração das soluções.

4.3 Estudo em Nanotubos de Carbono Defeituosos

Realizamos o estudo da interação da benzonitrila com nanotubos defeituosos. Geramos uma vacância nos nanotubos (8,0) e (5,5) retirando um átomo de carbono da parede dos tubos e otimizamos a geometria da estrutura antes de interagir com a molécula. O resultado da otimização dos dois tubos pode ser visto na Figura 32. Observamos que os dois tubos se estabilizam formando um pentágono regular e um polígono de 9 lados ao longo de sua superfície. Alguns trabalhos teóricos sugerem que tubos com imperfeições sejam mais reativos que os tubos sem imperfeições [64]. Portanto, a introdução deste defeito poderia induzir um aumento da interação do nanotubo com a molécula de benzonitrila.

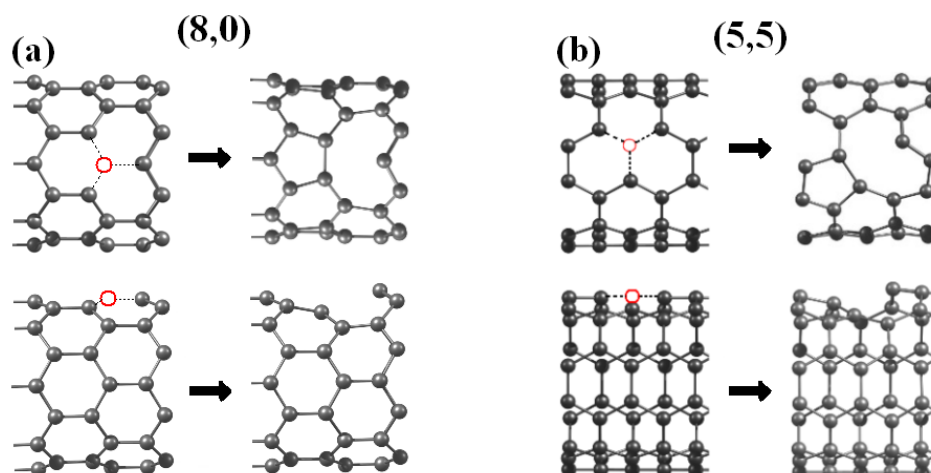


Figura 32: Otimização de geometria dos nanotubos defeituosos (8,0) (a) e (5,5) (b). Visão de cima mostrada nos painéis superiores e visão lateral nos painéis inferiores.

Tabela 5: Tabela com resultados para o cálculo em nanotubos defeituosos. Distâncias otimizadas, transferência de carga ΔQ e energias de ligação E_b .

Configuração	Distância otimizada (Å)	ΔQ_{BZN} ($e^-/molécula$)	E_b (eV)
(8,0)- A	2,94	-0,02	-0,15
(8,0)- B	2,98	Menor que 0,01	-0,21
(8,0)- C	2,44	-0,03	-0,07
(5,5)- A	3,23	Menor que 0,01	-0,21
(5,5)- B	3,20	-0,01	-0,17
(5,5)- C	3,12	-0,01	+0,01

Foram estudadas para os nanotubos de carbono defeituosos (8,0) e (5,5) um total de três configurações para a molécula como pode ser visto na Figura 33. Duas configurações da benzonitrila (**A** e **B**) são com o eixo molecular ao longo do comprimento do tubo proporcionando uma atuação direta dos dois grupos químicos da molécula (anel aromático e grupo nitrila). Em cada uma destas configurações um dos grupos funcionais foi posicionado próximo ao defeito a fim de se observar eventuais modificações do sistema. A terceira configuração (**C**) possui o eixo molecular perpendicular ao eixo do nanotubo e uma aproximação do grupo CN direta e unicamente ao defeito do nanotubo.

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos neste processo de adsorção. Observamos que houve um decréscimo dos valores de energias de adsorção em relação ao caso dos nanotubos puros. Encontramos valores entre -0,15 e -0,21eV para as energias de adsorção em ambos os tubos com o eixo molecular paralelo ao eixo do tubo (Configurações **A** e **B**). Para o tubo (8,0) a configuração energeticamente mais favorável é a (8,0)-**B** na qual o grupo nitrila está mais próximo da vacância, enquanto para o tubo (5,5) corresponde à configuração (5,5)-**A** com o anel aromático sobre a vacância. A molécula interage muito

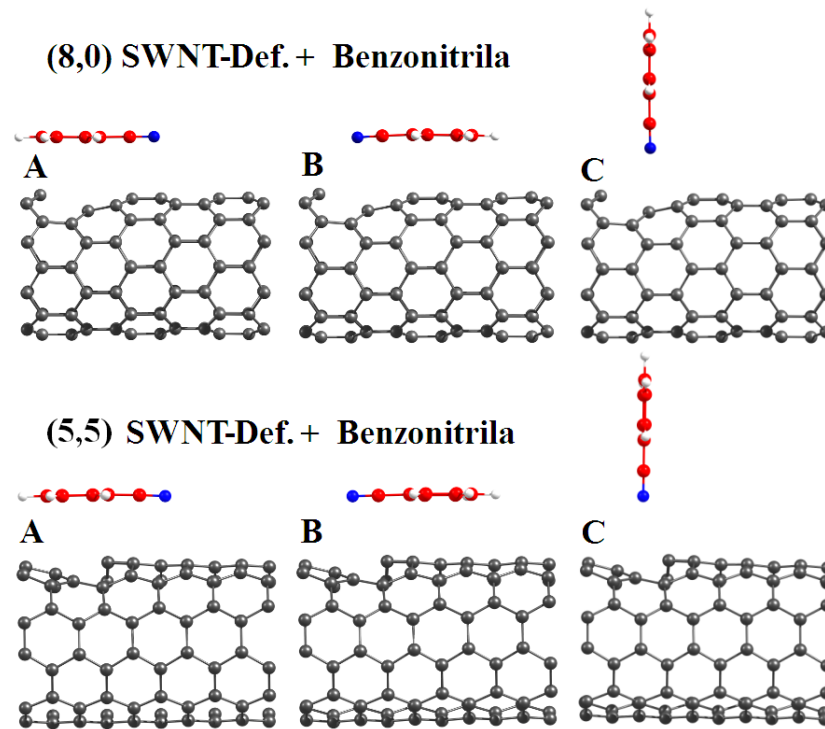


Figura 33: Configurações investigadas da interação da benzonitrila com os nanotubos defeituosos: (8,0)(painéis superiores) e (5,5)(painéis inferiores).

pouco com o nanotubo com o seu eixo perpendicular ao eixo do tubo (Configuração **C**), pois encontramos valores de $-0,07\text{eV}$ para o tubo (8,0) e para o tubo (5,5) a interação não é energeticamente favorável, pois encontramos um valor positivo de $+0,01\text{eV}$ para a energia de adsorção.

Na Tabela 5 também mostramos as distâncias otimizadas da molécula em relação a superfície do tubo. Para o tubo (8,0) a molécula tende a se aproximar mais do que para o tubo (5,5). Os valores de transferência de carga são pequenos para serem discutidos e apenas indicam que, neste processo, a interação é fraca. As energias de adsorção E_b encontradas também sugerem que o processo de adsorção de benzonitrila em nanotubos de carbono não é melhorado pela introdução de defeitos, mas ao contrário disso, quando comparado com os resultados de nanotubos puros (Tabelas 2 e 3), a interação com nanotubos puros é energeticamente mais favorável. A Figura 34 mostra um *plot* de carga de uma isosuperfície ($0,03e/\text{bohr}^3$) das configurações energeticamente mais estáveis para a adsorção da benzonitrila em SWNTs defeituosos. Como pode ser observado nesta figura, não há um grande compartilhamento de carga, justificando a natureza deste tipo de interação ser caracterizado apenas por uma adsorção física.

Um defeito de um átomo de carbono introduz um nível bem localizado na densidade

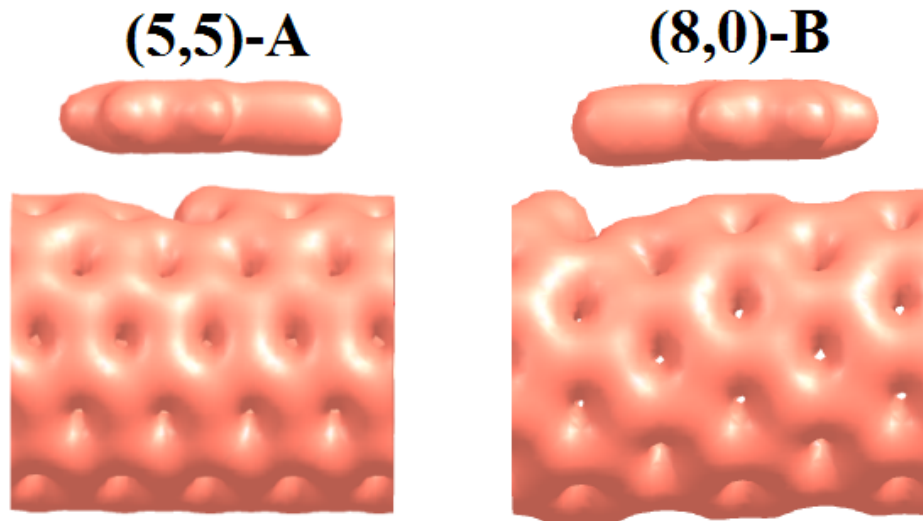


Figura 34: Densidade de carga total ($isosurface = 0,03e/bohr^3$) sobre a interação SWNT-Vac+BZN. A figura mostra o *plot* 3D para as configurações energeticamente mais estáveis.

de estados (DOS) pouco acima do nível de Fermi. Podemos analisar a estrutura de bandas ou a DOS para verificar eventuais modificações neste nível localizado devido a processos de transferência de carga. Pela Figura 35 observamos que não existem modificações significativas em torno do nível de Fermi para as três configurações estudadas (**A**, **B** e **C**) para os dois tubos. Entretanto, podemos claramente observar que para as configurações **C**, os níveis moleculares da benzonitrila (2,0 eV acima e abaixo do nível de Fermi) estão mais bem localizados sugerindo que a molécula interage mais fracamente quando apenas o grupo nitrila é colocado próximo à superfície.

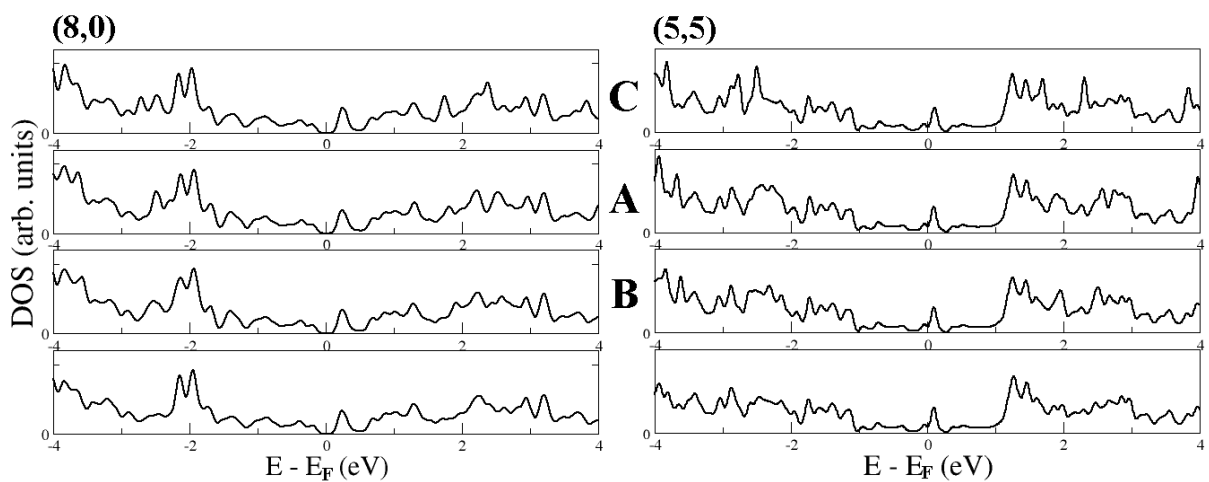


Figura 35: Densidade de estados (DOS) para o cálculo da interação de benzonitrila em SWNTs defeituosos.

Nossos resultados sugerem que um defeito de um átomo de carbono (vacância) nos

nanotubos não melhoram a interação dos mesmos com a benzonitrila, pois observamos valores de energias de ligação relativamente mais baixos que para o caso de nanotubos perfeitos. Este resultado nos leva a questionar que tipo de composto químico ou estrutura presente nas amostras de SWNTs seria o responsável pelas modificações observadas na coloração da benzonitrila da Figura 28. Imaginamos que outras estruturas de carbono como grafeno e/ou fulereno poderiam interagir mais fortemente com a benzonitrila.

4.4 Estudo em Grafeno

Estudamos a interação da benzonitrila com o grafeno (cristal 2D). Algumas configurações foram otimizadas e nomeadas conforme a posição do anel aromático da benzonitrila em relação ao grafeno baseado no estudo em SWNTs (Figura 36). Estudamos também a adsorção através do grupo nitrila em duas configurações demarcadas pelos sítios (e) e (f) por onde o eixo da benzonitrila atravessa o tubo perpendicularmente ao seu eixo (Figura 37). As configurações estudadas foram: *Hexagon*, *Stack1*, *Stack2*, *Rotated*, *Nit-C* e *Nit-Hex*.

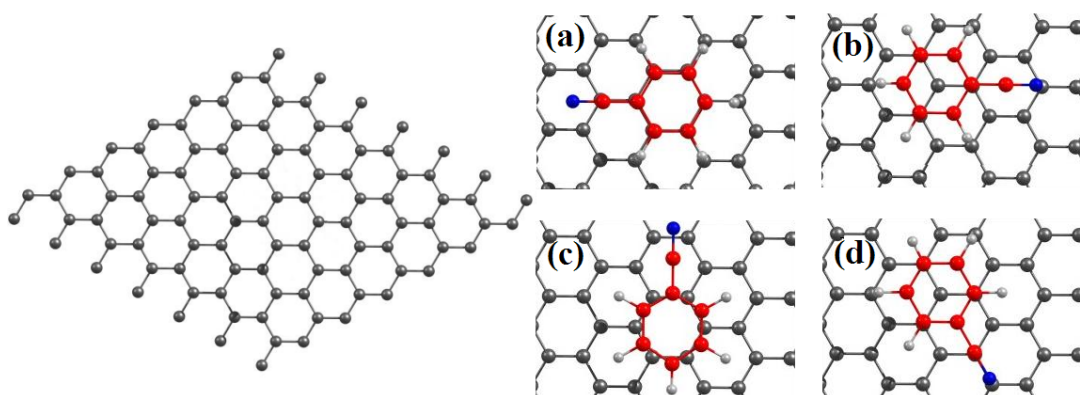


Figura 36: À esquerda mostramos a supercélula unitária de grafeno com 98 átomos utilizada para os cálculos. À direita mostramos a adsorção da benzonitrila via anel aromático nas configurações: *Hexagon*(a), *Stack1*(b), *Rotated*(c), *Stack2*(d).

Observando os sistemas relaxados nas seis configurações estudadas para o grafeno e, comparando com parâmetros da molécula isolada, não observamos modificações estruturais na molécula da benzonitrila maiores que 0,71% para distâncias interatômicas e maiores que 0,39% para ângulos entre três átomos vizinhos. Isto sugere que estruturalmente a benzonitrila não é afetada significativamente pela interação com o grafeno. As distâncias otimizadas das configurações estudadas permaneceram em torno de 3,2 Å via

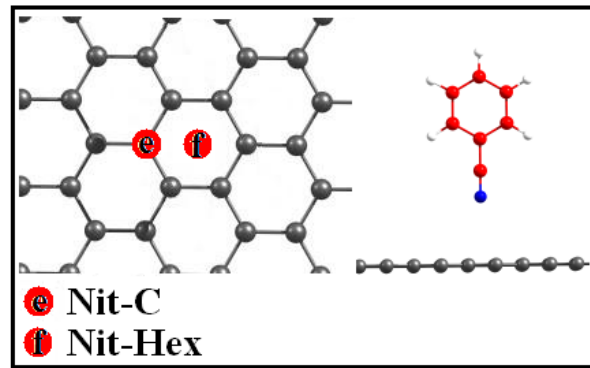


Figura 37: Configurações estudadas para a adsorção da benzonitrila no grafeno via grupo nitrila: *Nit-C* e *Nit-Hex*.

anel aromático e 3,0 Å via grupo nitrila.

Como pode ser visto na Tabela 6, encontramos energias de ligação E_b (ver Equação 3.93) em torno de -0,40 eV para a adsorção da benzonitrila nas 4 configurações via anel aromático. Tais valores de energias estão da ordem dos valores para adsorção de benzeno no grafeno [60]. A configuração energeticamente mais estável foi encontrada como sendo a *Stack2*. Quando a adsorção é via grupo nitrila, as energias de ligação encontradas foram em torno de -0,19 eV, sendo a *Nit-Hex* a configuração energeticamente mais favorável. Estes valores de energias de adsorção mostram um decréscimo na intensidade da interação, mostrando uma tendência da molécula em interagir preferencialmente nas configurações onde o anel aromático está num plano paralelo ao grafeno. Encontramos valores de trans-

Tabela 6: Tabela com resultados de distâncias otimizadas, transferência de carga ΔQ e energias de ligação (E_b) para a interação da benzonitrila com o grafeno.

Configuração	Distância otimizada (Å)	ΔQ_{BZN} ($e^-/molécula$)	E_b (eV)
<i>Hexagon</i>	3,20	+0,03	-0,40
<i>Rotated</i>	3,22	+0,03	-0,40
<i>Stack1</i>	3,20	+0,04	-0,44
<i>Stack2</i>	3,20	+0,03	-0,45
<i>Nit-C</i>	3,07	-0,02	-0,19
<i>Nit-Hex</i>	2,94	-0,03	-0,20

ferência de carga relativamente baixos quando comparados com outros tipos de moléculas adsorvidas em grafeno [55]. Entretanto, estes valores indicam um comportamento *aceitador* de carga da molécula quando interagindo via anel aromático. Nestas configurações, encontramos valores entre 0,03 e 0,04 $e^-/molécula$ de acréscimo sobre a molécula quando comparada com a mesma isoladamente. No processo de adsorção unicamente via grupo nitrila (Figura 37), a benzonitrila adquire um comportamento *doador* com um decréscimo

de $0,02$ e $0,03e^-/molécula$ nas configurações *Nit-C* e *Nit-Hex*, respectivamente.

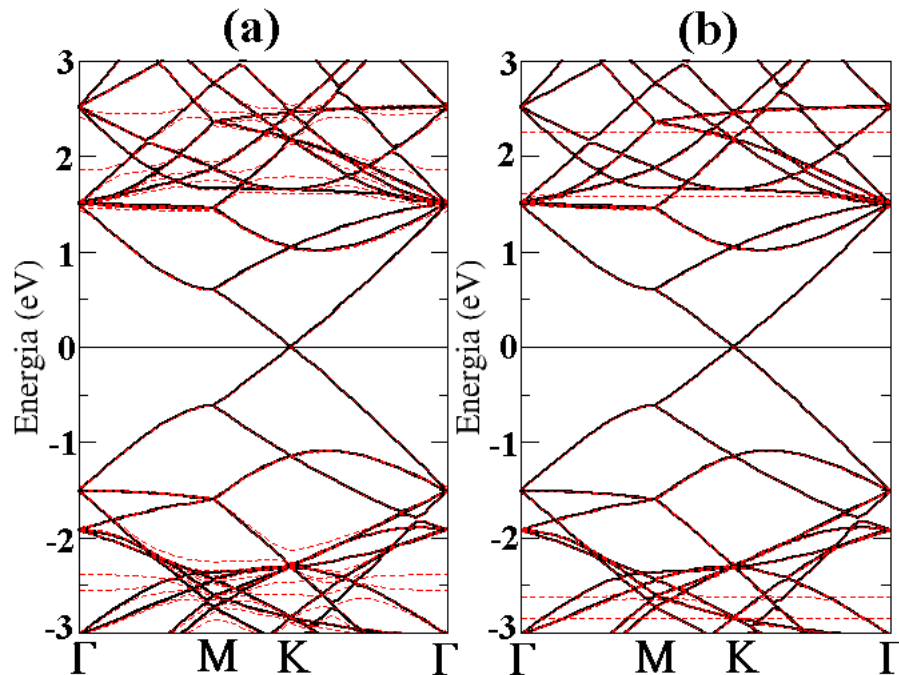


Figura 38: Estrutura de bandas para a adsorção da benzonitrila no grafeno. As linhas sólidas pretas representam as bandas do grafeno puro e as linhas pontilhadas vermelhas representam a interação nas diferentes configurações: (A)-*Stack2*, (B)-*Nit-Hex*.

Podemos analisar também que tipo de modificações acontece em nível eletrônico como resultado da interação da benzonitrila com o grafeno. Calculamos a estrutura de bandas na 1ª Zona de Brillouin ao longo das linhas de alta simetria ($\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$). Na Figura 38 mostramos a estrutura de bandas do grafeno interagindo com a benzonitrila em duas configurações estudadas: *Stack2*(a) e *Nit-Hex*(b). Para as outras configurações os gráficos são similares. Verificamos que em todos os processos as variações na estrutura eletrônica é praticamente inexistente. Mesmo na configuração energeticamente mais favorável, *Stack2* (Figura 36d), não há pronunciadas modificações na estrutura eletrônica do grafeno. As linhas sólidas pretas representam o grafeno puro e as linhas pontilhadas vermelhas representam o sistema benzonitrila@grafeno. Os níveis energéticos continuam se tocando no ponto *K* no nível de Fermi, sugerindo que não houve um processo de transferência de carga significativo e nem quebra de simetria das subredes AB do grafeno. Então, os valores de $0,04e^-/molécula$ ainda são pequenos para modificar as propriedades do grafeno de forma significativa.

A Figura 38 ainda mostra que os níveis moleculares da benzonitrila (níveis pontilhados vermelhos) aparecem quase que localizados $2,0eV$ acima e abaixo do nível de Fermi. Os

níveis moleculares são bem localizados principalmente para o processo de adsorção via nitrila (*Nit-Hex*), sugerindo que a interação neste processo é mais fraca. Na Figura

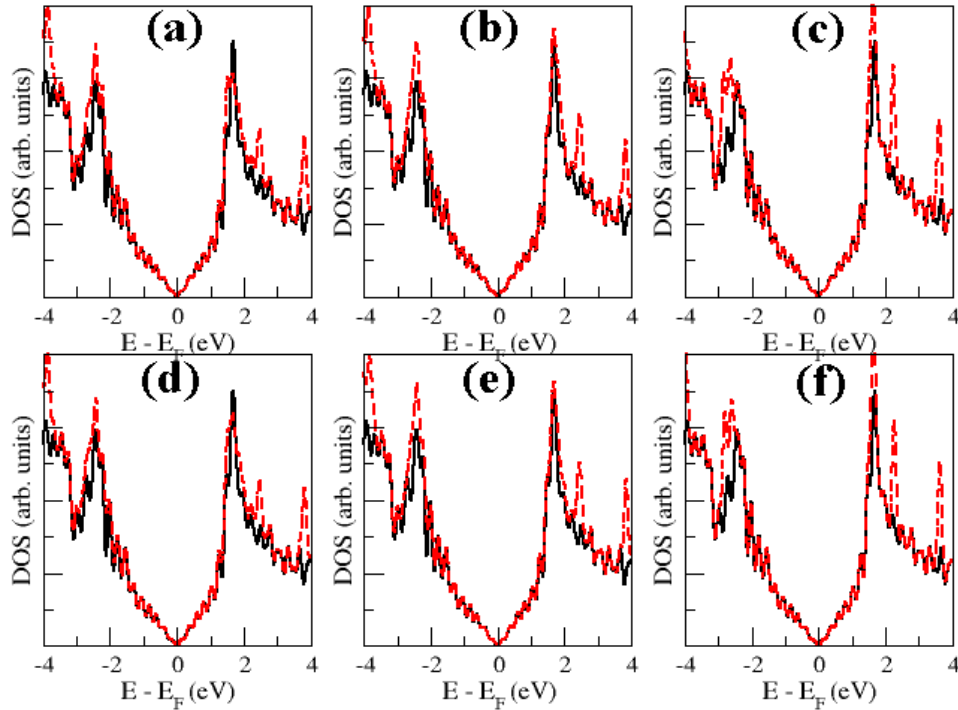


Figura 39: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para a adsorção da benzonitrila sobre o grafeno. As linhas cheias sólidas representam a DOS para o grafeno puro e as linhas pontilhadas vermelhas representam a DOS nas diferentes configurações: (A)-Hexagon, (B)-Stack1, (C)-Nit-Hex, (D)-Rotated, (E)-Stack2, (F)-Nit-C. Os picos de pequena intensidade decorrem do número de pontos k utilizados.

39 está mostrada a densidade de estados (DOS) sobre toda a 1ª Zona de Brillouin do grafeno. Observamos que a densidade de estados nas proximidades do nível de Fermi permanece inalterada (nula) evidenciando que a benzonitrila não afeta significativamente as propriedades eletrônicas do grafeno próximo do nível de Fermi. Podemos observar em torno de 2,0 eV acima do nível de Fermi alguns níveis essencialmente moleculares bem localizados. Observa-se que para as configurações *Nit-C* (f) e *Nit-Hex* (c), os níveis moleculares estão muito mais localizados confirmando a previsão de que a interação da benzonitrila com o grafeno seja mais fraca nestas duas configurações.

Concluindo, podemos dizer que as propriedades eletrônicas do grafeno não são alteradas significativamente pela presença da molécula e isto sugere que a interação da benzonitrila com o grafeno é fraca mas com uma preferência energética pelas configurações onde o anel aromático da molécula é paralelo ao plano do grafeno, sugerindo que o mecanismo de interação preferencial é do tipo $\pi - \pi$, similar a interação entre duas camadas de

grafeno. Estudaremos a seguir a interação da benzonitrila com fulereno C_{60} .

4.5 Estudo em Fulereno C_{60}

Realizamos também cálculos de interação da benzonitrila com o fulereno C_{60} . Utilizamos duas metodologias diferentes. Para o cálculo em C_{60} puro utilizamos tanto o funcional de troca-correlação LDA-CA como também o funcional GGA-PBE. Otimizamos a molécula de benzonitrila em 4 diferentes configurações em relação à molécula de fulereno (ver Figura 40). Três destas configurações possuem o anel aromático aproximado de um hexágono do fulereno. A configuração **4** tem o grupo nitrila direcionado ao centro do hexágono.

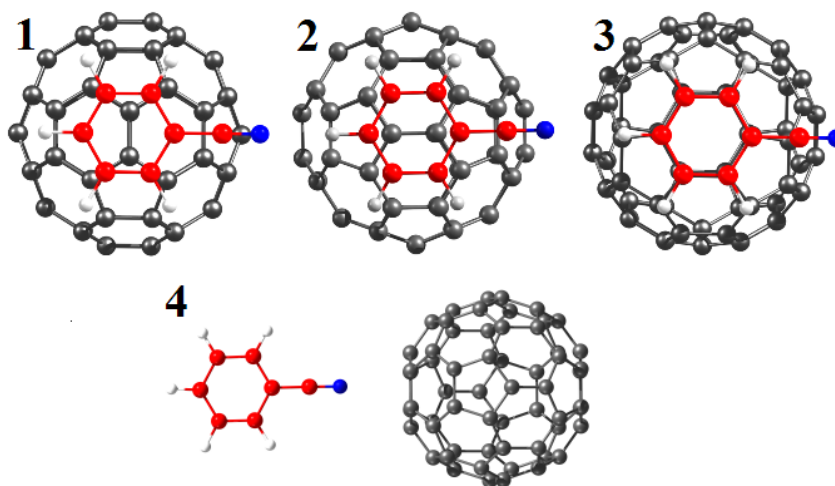


Figura 40: Configurações otimizadas da benzonitrila interagindo com C_{60} puro.

Os resultados dos nossos cálculos podem ser visualizadas na Tabela 7 e mostram que para ambos os funcionais (LDA e GGA) a interação entre o fulereno e a benzonitrila é fraca. Encontramos com o funcional GGA energias de adsorção muito mais baixas, o que é uma tendência normal do GGA em subestimar as energias de ligação principalmente em processos de adsorção física. Também encontramos distâncias maiores para as configurações com a aproximação usando o funcional GGA. Não observamos para o fulereno C_{60} a predominância da ligação $\pi - \pi$ (representada pelas configurações **1**, **2** e **3**) sobre a ligação π -CN (representada pela configuração **4**). Analisando a densidade de estados (DOS) (Figura 41), a previsão de que a benzonitrila interage fracamente com o C_{60} se confirma por que não observamos grandes modificações nos níveis HOMO e LUMO. Estes níveis permanecem inalterados. Na verdade, a presença da benzonitrila é verificada

Tabela 7: Resultados do cálculo da interação da benzonitrila com C_{60} puro.

Configuração	Dist. Otimizada (Å)	ΔQ_{BZN} (e^-)	E_b (eV)
<i>1-LDA</i>	2,92	-0,05	-0,18
<i>1-GGA</i>	3,51	+0.01	-0.01
<i>2-LDA</i>	2,93	-0,05	-0,18
<i>2-GGA</i>	3,55	Menor que 0,01	-0,01
<i>3-LDA</i>	3,55	Menor que 0,01	-0,13
<i>3-GGA</i>	3,45	-0.02	-0.09
<i>4-LDA</i>	2,82	-0,04	-0.20

distante do nível de Fermi em torno de 2,0eV, desdobrando os níveis anteriormente degenerados HOMO-1 e LUMO+1 do fulereno e reibridizando com eles. Nosso resultados sugerem, em geral, que estruturas como SWNTs, grafeno, e fulereno C_{60} , quando puras, interagem fracamente com a benzonitrila. Tal resultado ainda deixa aberta a discussão sobre quem é o agente responsável pela forte interação observada nas soluções mostrada na Figura 28. A seguir, iremos observar se após o processo de purificação dos nanotubos o sistema resultante continua apresentando uma modificação de coloração.

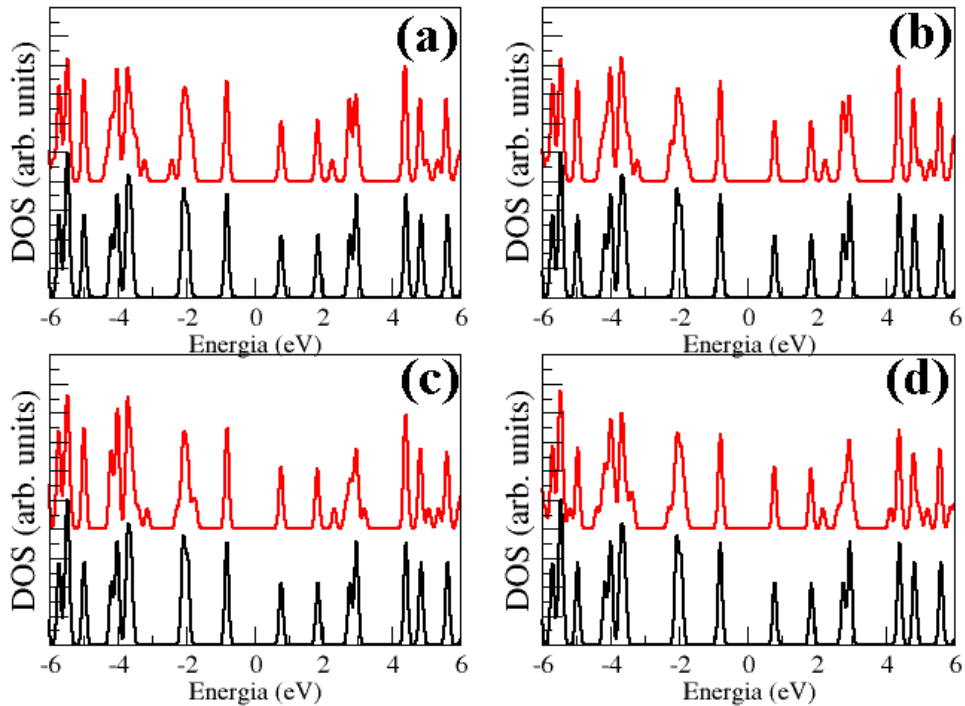


Figura 41: Densidade de Estados Eletrônicas (DOS) para algumas conformações estudadas de adsorção de benzonitrila em fulereno C_{60} com o funcional LDA: (a) *1-LDA*, (b) *2-LDA*, (c) *3-LDA*, (d) *4-LDA*. Para melhor visualização, fizemos um deslocamento vertical dos níveis moleculares do composto $C_{60} - BZN$ (linhas vermelhas) em relação aos níveis moleculares do fulereno C_{60} puro (linhas pretas).

4.6 Purificação dos Nanotubos de Carbono: Análise Espectroscópica

Algumas amostras de nanotubos de carbono passaram por um tratamento térmico à temperatura de 365°C em um forno tubular em atmosfera ambiente por 90min, para garantir a oxidação do carbono amorfo, e logo depois, por tratamento ácido com HCl e HNO₃ por 24h. Estas amostras foram colocadas para interagir com benzonitrila (Experimentos **5,6,7**) conforme apresentado na Tabela 8. Após o tratamento ácido e térmico dos SWNTs a coloração encontrada para as suspensões obtidas pelo contato destes nanotubos com benzonitrila permaneceu com o mesmo aspecto incolor do solvente puro (benzonitrila) conforme pode ser visto na Figura 42 (amostras **5-liq**, **6-liq**, **7-liq**). Tal comportamento mostra que após o processo de purificação os nanotubos de carbono não modificam significativamente a coloração da suspensão obtida. Isto sugere que, conforme as previsões teóricas já mencionadas anteriormente, os SWNTs não interagem fortemente com a benzonitrila. A fim de verificar se a coloração alaranjada/cinza da solução

Tabela 8: Rotas de purificação dos SWNTs e de contato com benzonitrila. As amostra 8-liq correspondem a interação de fulereno C₆₀ com benzonitrila. [135]

Experimentos	Nanoestruturas de Carbono	Volume de Benzonitrila	Condições de Reação	Nome da Amostra
5	SWNTs após tratamento térmico	5ml	agitado por 24h à temperatura de refluxo	5-liq 5-sol
6	SWNTs após tratamento térmico e com HCl	5ml	agitado por 24h à temperatura de refluxo	6-liq 6-sol
7	SWNTs após tratamento térmico e com HNO ₃	5ml	agitado por 24h à temperatura de refluxo	7-liq 7-sol
8	fulereno - C ₆₀ 2mg	5ml	agitado por 20min à temperatura ambiente	8-liq

SWNTs@benzonitrila reflete a interação direta entre esses dois sistemas, foram realizados experimentos de espectroscopia ótica. Na Figura 43 está mostrado o espectro de absorção UV-Vis das suspensões resultantes tomando como referência o espectro da benzonitrila. O espectro da suspensão **1-liq** mostra uma elevação na linha de base com dois picos de absorção em 334nm e 450nm. Este acréscimo é devido ao espalhamento de luz pelas nanopartículas suspensas enquanto os picos de absorção poderiam ser relacionados com a interação ácido-base (com transferência de carga) entre a benzonitrila e as espécies de carbono (SWNTs e/ou carbono amorfo). Para comparar, foi estudado a dissolução de fulereno C₆₀ em benzonitrila (amostra **8-liq**) e observa-se que as suspensões apresentam uma intensa coloração avermelhada (ver Figura 42). Além disso, o espectro mostra uma

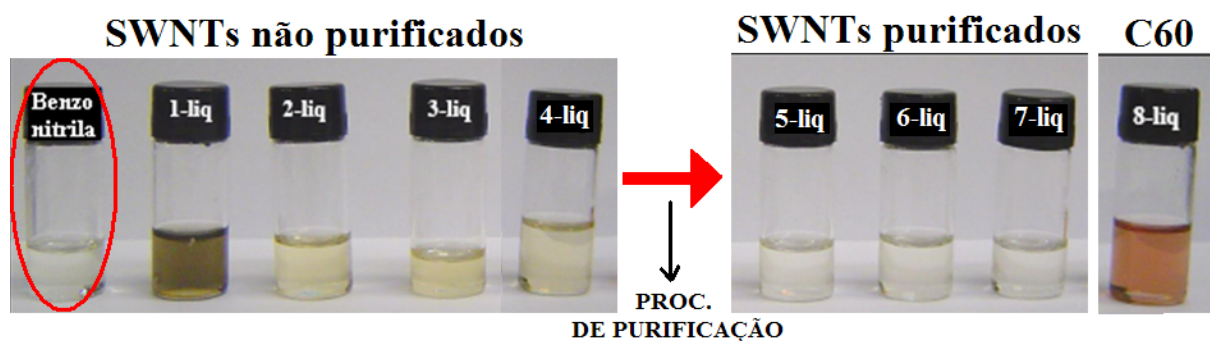


Figura 42: Coloração das suspensões obtidas da interação da benzonitrila com nanotubos de carbono purificados. Observa-se que as soluções obtidas (5-liq, 6-liq e 7-liq) são diferentes das anteriores e semelhantes a coloração da benzonitrila

forte banda de absorção em 340nm e uma banda larga na região do visível. Estes resultados sugerem que a coloração visualizada nas suspensões **1-liq**, **2-liq**, **3-liq** e **4-liq** podem ser atribuídas à interação da benzonitrila com estruturas esferoidais/*clusters* tipo fulereno e outras nanopartículas de carbono. Foi investigado também o espectro de fotoluminescência das suspensões obtidas (Figura 44(A)). Fica bem claro que a solução **1-liq** exibe um espectro de emissão bem diferenciado. Uma nova banda é observada desviada para o vermelho de 30nm em relação à benzonitrila destilada. Isto sugere uma forte interação da benzonitrila com as espécies de carbono (SWNTs e/ou carbono amorfo) e/ou com partículas catalíticas.

A Espectroscopia Raman Ressonante é uma técnica extremamente poderosa e seletiva para se estudar modificações nos SWNTs. Os modos vibracionais dos nanotubos são muito sensíveis a processos de transferência de carga [39]. Entretanto não observamos deslocamentos significativos no modo de respiração radial (RBM), nem na banda de desordem D ou no modo tangencial G dos nanotubos purificados após entrarem em contato com a benzonitrila (amostras **4,5,6-liq**) como pode ser observado na Figura 44(B). As modificações observadas são atribuídas ao processo de purificação dos nanotubos. Este resultado indica que a interação direta de SWNTs com benzonitrila é muito fraca corroborando as previsões teóricas.

A fim de entender melhor a interação entre os SWNTs e a benzonitrila foram realizados estudos de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) das amostras **5-sol** e **9-sol** (ver Figura 45) objetivando investigar as alterações na benzonitrila. Os espectros destas amostras sólidas mostraram que a vibração do grupo nitrila $C \equiv N$ é muito pouco afetada (modificou de $2228cm^{-1}$ para $2226cm^{-1}$) após a interação. Sabe-se que a frequência de vibração $C \equiv N$ é extremamente sensível à transferência de carga [136].

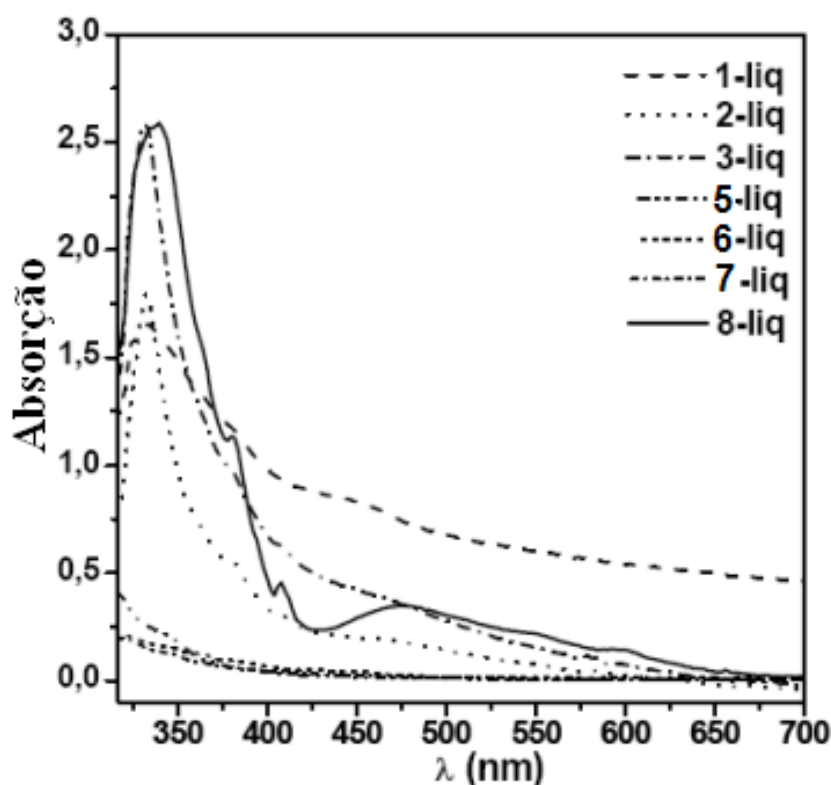


Figura 43: Espectro de absorção UV-Vis dos nanotubos de carbono e fulerenos em suspensão com a benzonitrila. [135]

Portanto, ambos os resultados de Raman e de FTIR sugerem que a benzonitrila não interage com nanotubos de carbono através do par de elétrons livres do grupo nitrila, ao invés disso, a interação pode ser um pouco mais intensa através do anel aromático da molécula via interações dos orbitais π . Entretanto tais interações são fracas pois não alteram significativamente as propriedades vibracionais dos nanotubos e tampouco da benzonitrila.

A questão de quem estaria interagindo fortemente com a benzonitrila permanece. Já verificamos que a interação de benzonitrila com nanotubos de carbono purificados conduziu a suspensões sem cor (amostras **4**, **5**, **6-liq**). Além disso, os espectros UV-Vis destas suspensões não apresentam pico em 334 e 450nm (Figura 43) em contraste com as outras suspensões. Partindo do ponto de que o processo de purificação (tratamento térmico e ácido) remove das amostras de SWNTs as impurezas, podemos claramente sugerir que a benzonitrila esteja interagindo fortemente com as próprias impurezas e fracamente com os SWNTs. Os resultados de fotoluminescência (Figura 44(A)) mostram que os espectros das soluções **4**, **5** e **6** são semelhantes ao da benzonitrila pura. Estas impurezas podem ser carbono amorfo, nanopartículas de carbono, metais de transição,

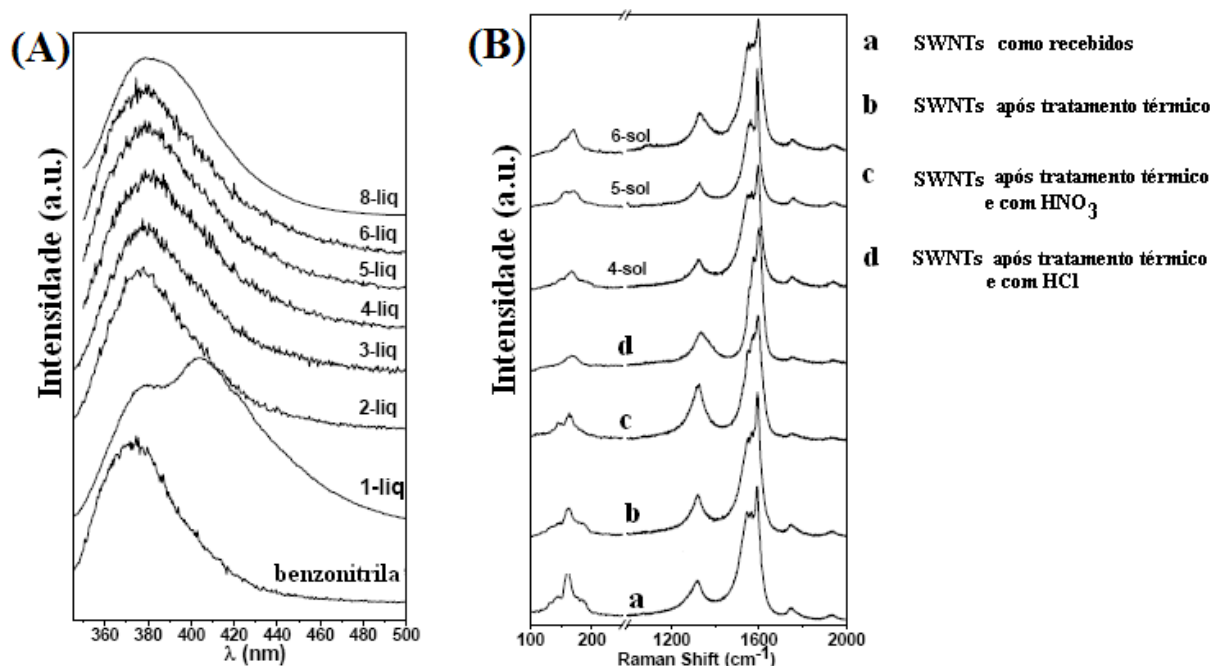


Figura 44: (A) Espectro de fotoluminescência das suspensões obtidas. (B) Espectro Raman das amostras sólidas depois da interação com a benzonitrila. O comprimento de onda do laser usada para a excitação dos espectros Raman foi 632,8 nm. [135]

etc. Podemos observar qual seria o efeito da presença de metais de transição como Ni, Fe ou Y intermediando a interação da benzonitrila com SWNTs ou outras estruturas de carbono. Assim, realizamos simulações de um metal de transição (Fe) intermediando a interação da benzonitrila com SWNTs e com fulereno C_{60} .

4.7 Estudo em Nanotubos de Carbono Dopados com Ferro

No Capítulo 2 mostramos que dopagens em nanotubos de carbono são bastante estudadas. Em nosso problema, utilizamos de resultados já disponíveis na literatura que apontam a estabilidade de um sistema com Ferro adsorvido exoedralmente à superfície de um nanotubo de carbono (8,0) [80]. Estes resultados mostram que o sítio mais favorável para a adsorção de um átomo de Ferro é no centro do anel hexagonal do nanotubo. Simulamos o átomo de Ferro adsorvido exoedralmente sobre os nanotubos (8,0) e (5,5) e podemos observar (Figura 46) o resultado da otimização estrutural deste sistema. Observamos que a distância à superfície dos nanotubos foi de $1,62\text{\AA}$ e $1,52\text{\AA}$ para os tubos (8,0) e (5,5) respectivamente. Através da análise da população de Mülliken, observamos uma pequena variação de carga sobre o átomo de Ferro quando interagindo com o tubo.

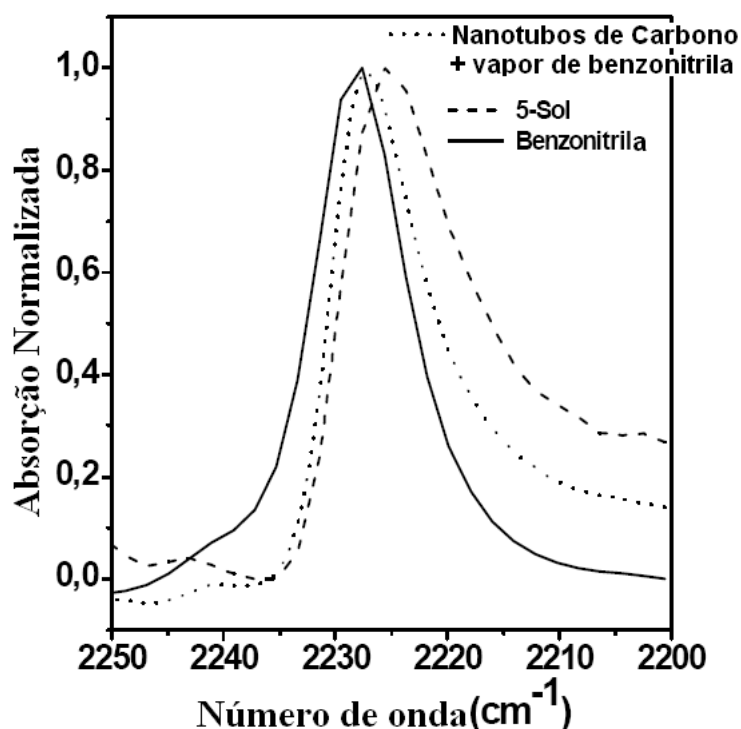


Figura 45: Espectro FTIR da benzonitrila, dos SWNTs em contato com benzonitrila (**5-sol**) e em contato com benzonitrila em vapor. [135]

Para o tubo (8,0), verificamos que o Ferro ganhou $0,03e^-$ de carga e para o tubo (5,5) o Ferro perdeu $0,04e^-$ de carga. O átomo de Fe está ligado aos nanotubos com energias de ligação de $-1,28eV$ e $-1,37eV$ para os tubos (8,0) e (5,5) respectivamente. Tais resultados mostram que há pouca transferência de carga entre o Ferro e os tubos, mas evidenciam o caráter covalente da interação.

Estudamos apenas uma configuração para cada nanotubo de carbono. Posicionamos a molécula de benzonitrila de tal forma que formasse um “sanduíche” entre o SWNT, o Ferro e a Benzonitrila (SWNT-Fe-BZN) similar com o que acontece em complexos. Complexos com os SWNTs já foram estudados teoricamente com metais (Ca, Li, Fe) para a adsorção de dioxina (um composto aromático), e se mostraram energeticamente bem estáveis [133]. Para os dois tubos estudados, consideramos que o anel aromático da benzonitrila está coincidentemente sobre um anel aromático do nanotubo de tal forma que o átomo de Ferro permanecesse na sua posição energeticamente mais favorável (ver Figura 47).

A Tabela 9 mostra as energias de ligação E_b para vários esquemas de formação do complexo SWNT-Fe-BZN como pode ser visto na Figura 48. O esquema (1) considera o sistema BZN-Fe interagindo com os SWNTs e encontramos energias de ligação de -

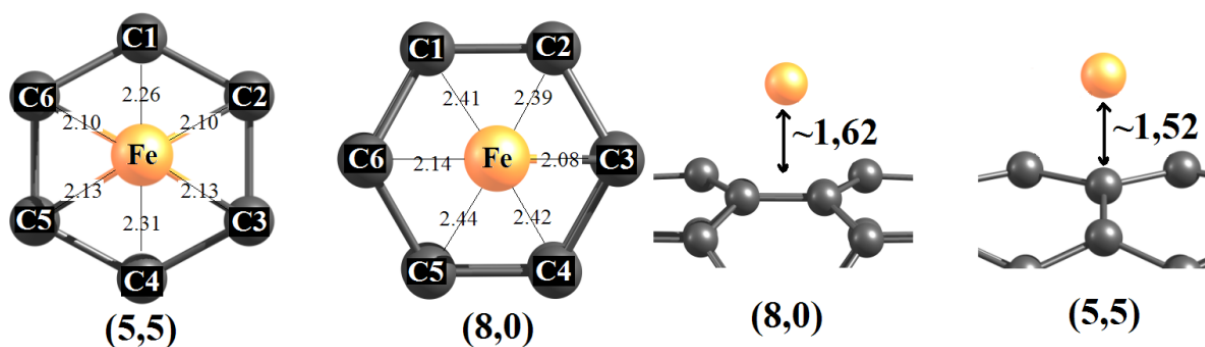


Figura 46: Otimização estrutural de um átomo de Ferro (Fe) adsorvido no centro de um hexágono dos tubos (5,5) e (8,0). A figura ainda mostra as distâncias do Ferro aos átomos de carbono dos nanotubos.

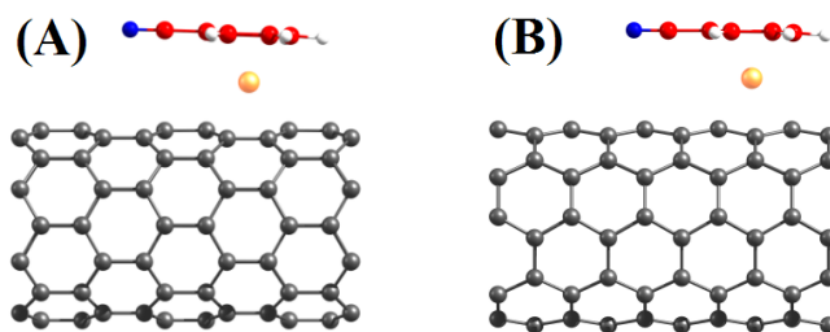


Figura 47: Formação do complexo “sanduíche” entre SWNT, Fe e a Benzonitrila. (A) SWNT(5,5)-Fe-BZN. (B) SWNT(8,0)-Fe-BZN

1,28eV e -1,40eV para os tubos (8,0) e (5,5), respectivamente. Para o esquema (2), onde o sistema *tubo dopado com Fe* (SWNT-Fe) interage com a molécula de benzonitrila, encontramos valores mais altos de energias de ligação (-1,91eV e -1,95eV). Isto é um resultado interessante, pois sugere que, após a formação do complexo SWNT-Fe-BZN, é energeticamente mais favorável a separação dos sistemas através do esquema (1) e não através do esquema (2), ou seja, é mais favorável a remoção do ferro da superfície do tubo pela molécula de benzonitrila, que o isolamento da molécula e a permanência do metal sobre a superfície. O esquema (3) simplesmente mostra que a remoção do átomo de ferro do complexo e a preservação da benzonitrila ainda adsorvida sobre o tubo envolve energias de 3,17eV e 3,41eV para os tubos (8,0) e (5,5), respectivamente. O esquema de ligação (4) considera a formação do complexo através da união *individual* dos componentes deste complexo. Assim, encontramos que o complexo pode ser formado com uma energia de formação total de 3,07eV e 3,43eV para os tubos (8,0) e (5,5), respectivamente. Isto sugere que o complexo é extremamente estável, pois somente energias superiores a 3,0eV seriam capazes de quebrar esta estrutura. Os resultados do esquema (2) ainda sugerem

Tabela 9: Resultados para as energias de ligação do complexo SWNT-Fe-BZN na configuração mostrada na Figura 47.

SWCNT	Esquema da Ligação	E_b (eV)
(8,0)	(1) \rightarrow SWNT + (Fe-BZN)	-1,28
(8,0)	(2) \rightarrow (SWNT-Fe) + BZN	-1,91
(8,0)	(3) \rightarrow (SWNT-BZN) + Fe	-3,17
(8,0)	(4) \rightarrow SWNT + Fe + BZN	-3,07
(5,5)	(1) \rightarrow SWNT + (Fe-BZN)	-1,40
(5,5)	(2) \rightarrow (SWNT-Fe) + BZN	-1,95
(5,5)	(3) \rightarrow (SWNT-BZN) + Fe	-3,41
(5,5)	(4) \rightarrow SWNT + Fe + BZN	-3,43

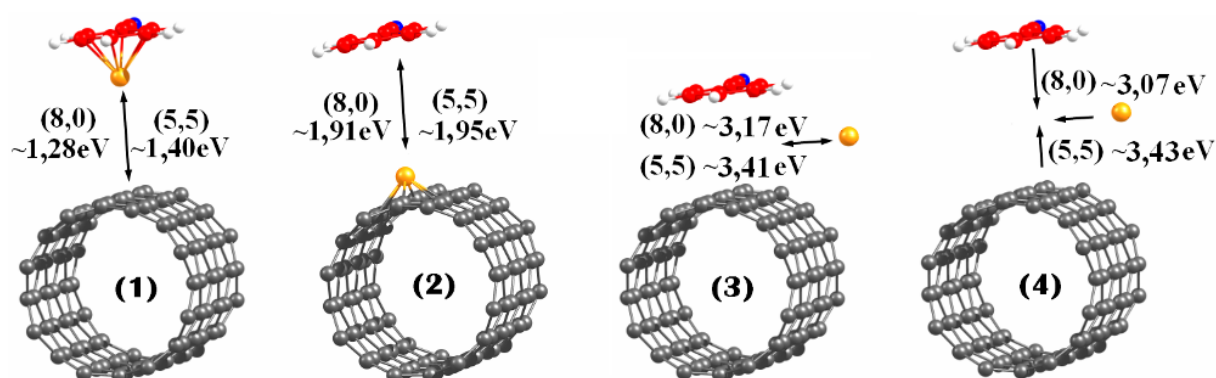


Figura 48: Representação esquemática das energias de ligação entre os componentes do complexo SWNT-Fe-BZN

que SWNTs dopados com Ferro podem ser extremamente eficientes para adsorção de benzonitrila às paredes do tubo.

A Tabela 10 mostra a transferência de carga de Mülliken. Obtivemos um comportamento semelhante para ambos os tubos. Há uma redistribuição da carga eletrônica entre as espécies envolvidas de tal forma que os SWNTs quando interagindo com a benzonitrila intermediado por um átomo de Ferro, *perdem* a quantidade aproximada de $0,2e^-/molécula$, o átomo de Ferro *ganha* uma quantidade de $0,5e^-$ e a molécula *perde* aproximadamente $0,3e^-$. A Figura 49 mostra um *plot* 3D de uma *isosuperfície* da densidade total de carga nesta interação para ambos os tubos, mostrando o caráter covalente deste tipo de interação.

Tabela 10: Transferência de carga do complexo SWNT-Fe-BZN.

SWCNT	$\Delta Q (e^-)$ BZN	$\Delta Q (e^-)$ SWNT	$\Delta Q (e^-)$ Fe
(8,0)	-0,22	-0,33	+0,55
(5,5)	-0,22	-0,31	+0,53

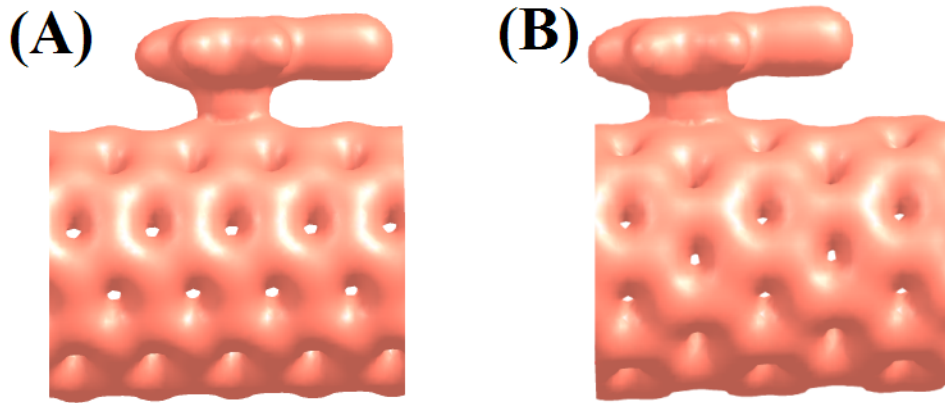


Figura 49: Densidade de carga total ($isosurface = 0,03e/bohr^3$) sobre o sistemas interagentes. (A) $SWNT(8,0)+Fe+BZN$. (B) $SWNT(5,5)+Fe+BZN$.

As Figuras 50 e 51 mostram, respectivamente, a estrutura de bandas para a interação dos tubos (8,0) e (5,5) dopados com Ferro interagindo com a benzonitrila. Nestas figuras a estrutura de bandas da esquerda representam, para efeitos de comparação, o tubos puros e os tubos dopados com Ferro. As bandas estão separadas para níveis eletrônicos com spin *up* e spin *down*. É interessante observar primeiramente, que o Ferro se comporta de maneira diferente quando interagindo com o SWNT (5,5) ou com o SWNT (8,0). Quando o átomo de Fe está interagindo com o nanotubo (5,5) podemos observar que o nível 4s *up* pertencente ao Ferro está acima do nível de Fermi, sendo não-preenchido. Tal efeito pode ser visualizado na PDOS (Figura 52(A)), onde observa-se que o nível 4s *up* e *down* estão localizado na banda de condução. Os dois níveis *down* localizados que aparecem na região do nível de Fermi estão preenchidos e possuem um caráter 3d, mostrando que a configuração efetiva do estado fundamental do Ferro, a qual é $3d^6 4s^2$, é substituída por $3d^8 4s^0$.

Para o tubo (8,0) podemos ver que há um nível bem localizado pouco abaixo do nível de Fermi com caráter predominante 4s como é confirmado na Densidade de Estados projetada (PDOS) sobre o Ferro (Figura 52)(B). Podemos observar nas bandas também dois níveis bem localizados pouco abaixo e acima do nível de Fermi com caráter predominante 3d (Figura 52). Estes resultados sugerem que, apesar do Ferro no seu estado fundamental ter uma configuração efetiva $3d^6 4s^2$, há uma transferência de carga do orbital 4s para o 3d do átomo de Ferro, levando o Ferro a uma configuração efetiva $3d^7 4s^1$ pois o nível 4s *down* pode ser visto vazio na PDOS. (Figura52) [134].

Agora iremos analisar modificações eletrônicas no sistema SWNT-Fe interagindo com a benzonitrila. A estrutura de bandas do complexo SWNT-Fe-BZN é muito semelhante

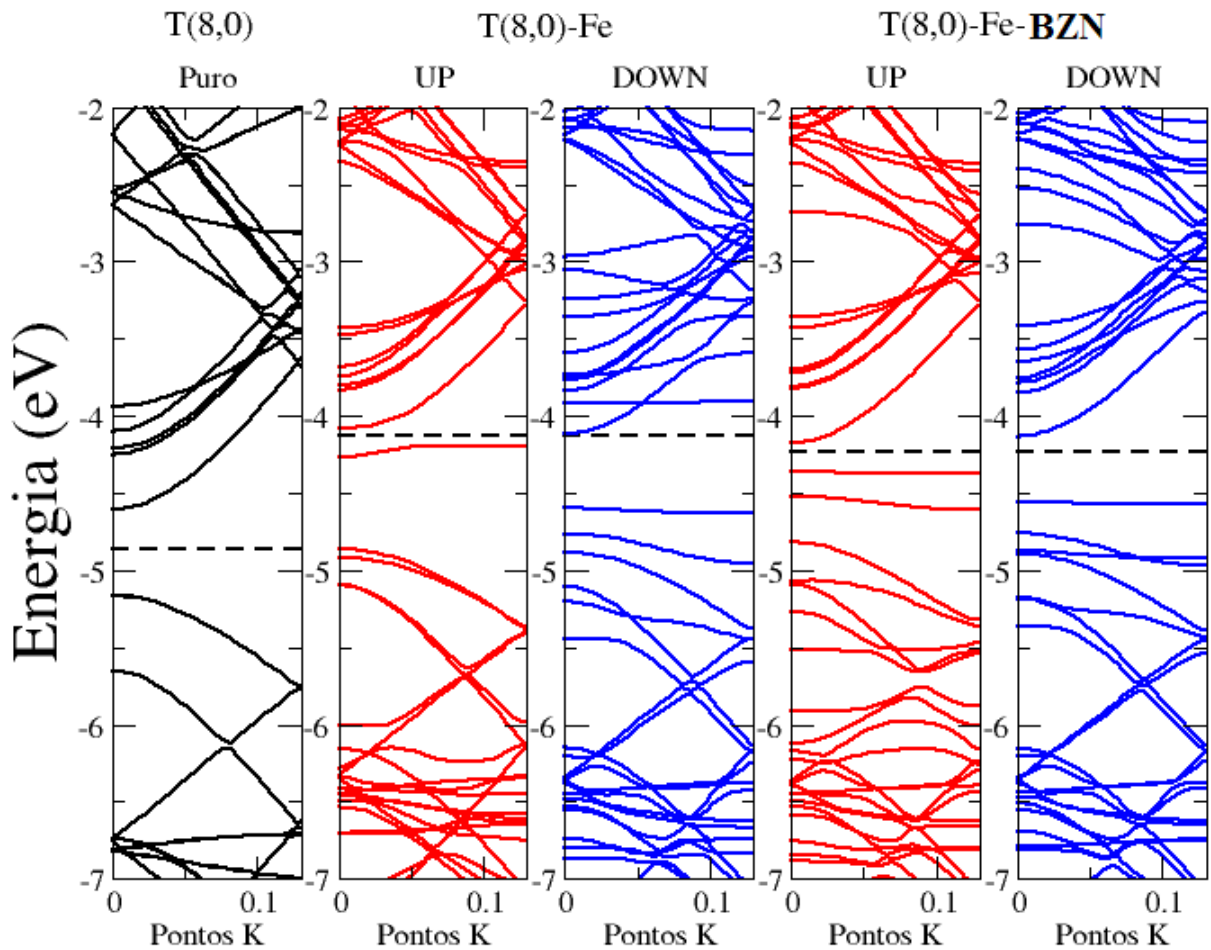


Figura 50: Estrutura de Bandas para os sistemas: SWNT puro, SWNT + Fe e SWNT + Fe + BZN para os tubos (8,0). As linhas horizontais pontilhadas representam o nível de Fermi do sistema. As linhas azuis correspondem às bandas eletrônicas de spins *down* e as linhas vermelhas às bandas eletrônicas de spin *up*. Esta convenção será adotada para todos os cálculos que consideram polarização de spin.

para ambos os tubos, como mostrado nas Figuras 50 e 51. Há a presença de dois níveis localizados *up* com caráter predominante 3d como pode ser visto na PDOS sobre os sistemas interagente com a benzonitrila (Figura 53(A) e (B)). O gráfico da PDOS também mostra que não há estados preenchidos com caráter 4s sobre o Ferro no sistema interagente com a benzonitrila. Isto sugere que em ambos os tubos, o átomo de Ferro é conduzido a uma configuração eletrônica tipo $3d^8 4s^0$. Na verdade, o orbital 4s está bem distante do nível de Fermi, cerca de 4,0eV acima. No entanto, a PDOS sobre a molécula da benzonitrila mostra níveis *up* e *down* bem próximos do nível de Fermi. A PDOS para a molécula interagindo com ambos os tubos (Figura 53(A) e (B)) mostra que há uma forte hibridização entre os orbitais 3d do átomo de Ferro e provavelmente os orbitais π do anel aromático da benzonitrila, pois podemos observar que PDOS projetada sobre a molécula

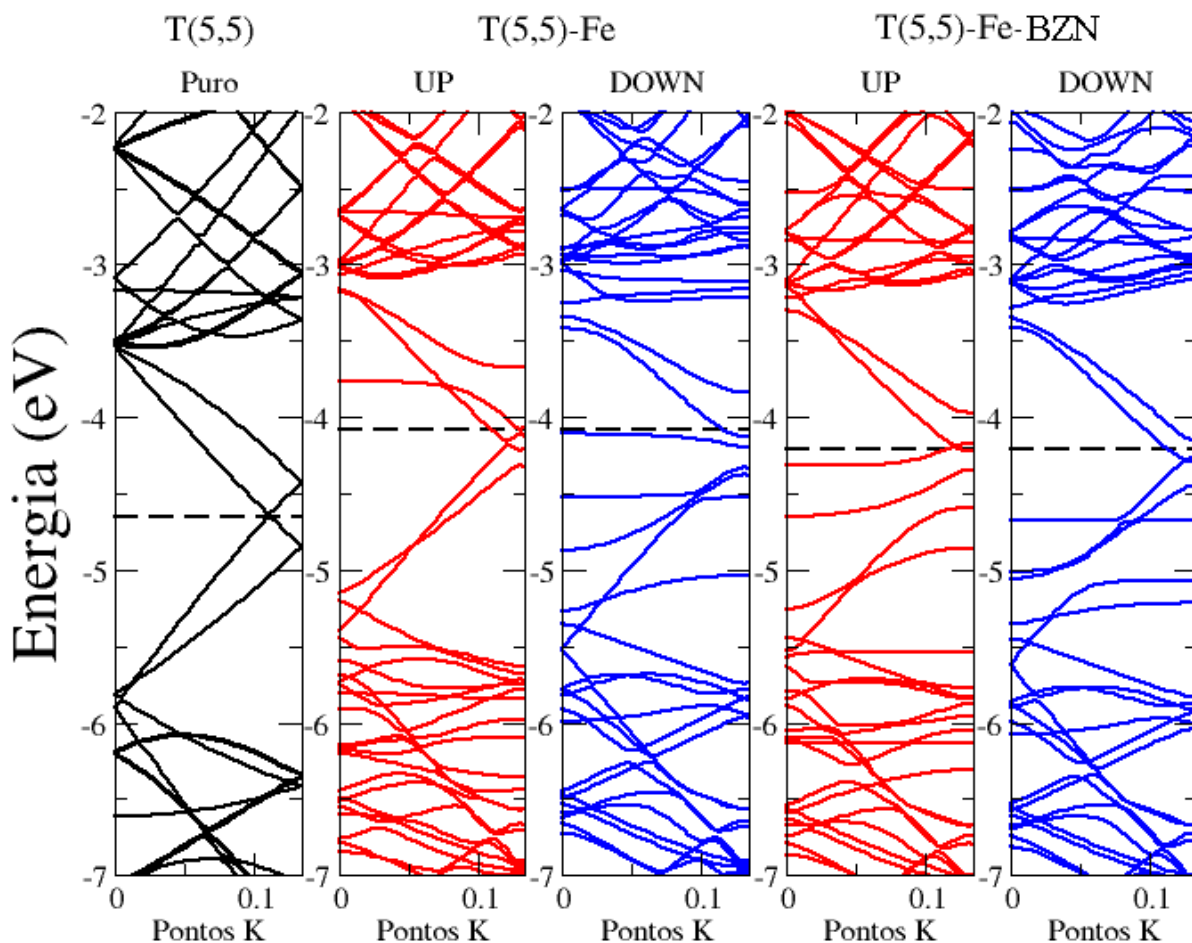


Figura 51: Estrutura de Bandas para os sistemas: SWNT puro, SWNT + Fe e SWNT + Fe + BZN para os tubos (5,5). As linhas horizontais pontilhadas representam o nível de Fermi do sistema. As linhas azuis correspondem às bandas eletrônicas de spins *down* e as linhas vermelhas às bandas eletrônicas de spin *up*. Esta convenção será adotada para todos os cálculos que consideram polarização de spin.

é não-nula exatamente sobre os valores de energia onde a PDOS sobre os orbitais $3d$ do Ferro também é não-nula.

Nossos resultados mostram que este processo de adsorção em Nanotubos de Carbono dopados com Ferro adsorve a molécula benzonitrila de modo covalente. Os valores de energia de ligação envolvidas são relativamente altos comparados com processos de adsorção física. Como já foi mencionado no Capítulo 3, processos de adsorção física não modificam consideravelmente as propriedades eletrônicas das estruturas moleculares envolvidas. No nosso caso, observamos fortes modificações em nível eletrônico do sistema interagente, como foi visto na estrutura de bandas e na densidade de estados nas proximidades do nível de Fermi do complexo SWNT-Fe-BZN quando comparado com o SWNT apenas dopado com Ferro.

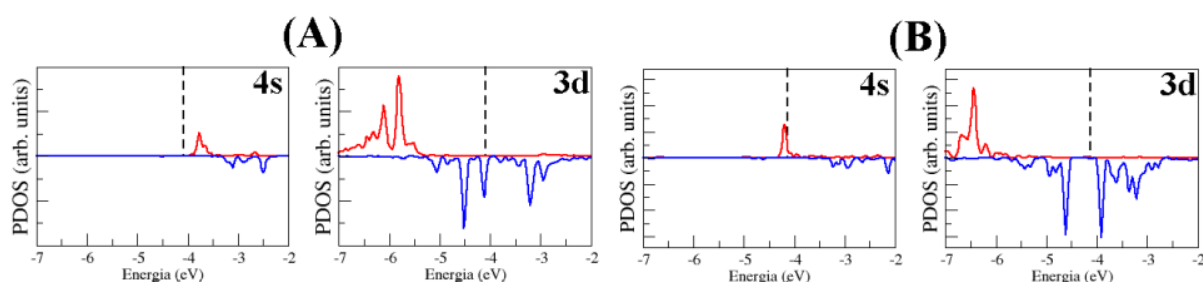


Figura 52: Densidade de Estados eletrônica projetada (PDOS) sobre os orbitais de valência do Ferro (4s,3d) na interação com o tubo: (A) PDOS para o Ferro interagindo com (5,5). (B) PDOS para o Ferro interagindo com (8,0).

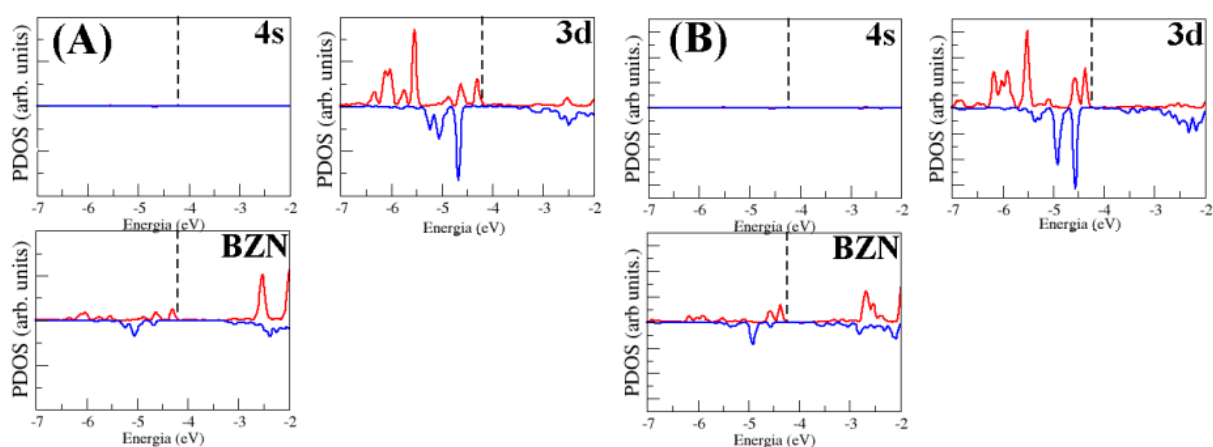


Figura 53: Densidade de Estados projetada (PDOS) sobre os orbitais de valência do Ferro (4s,3d) e sobre toda a molécula da benzonitrila (BZN) na interação mista com o nanotubo (8,0) e com a benzonitrila.

Observamos que dentre as nanoestruturas de carbono investigadas neste trabalho, o grafeno é a que apresentou uma maior interação com a benzonitrila embora essa interação não seja suficientemente forte para alterar de forma significativa as propriedades eletrônicas. Nossos cálculos sugerem que a interação da molécula com grafeno e com SWNTs puros ou defeituosos têm o caráter puramente não-covalente. Após verificar que a benzonitrila possa interagir mais fortemente quando intermediada pelo Ferro utilizaremos este raciocínio para estudar a interação com fulerenos.

4.8 Estudo em Fulereño C_{60} Dopado com Ferro

Realizamos os cálculos para o fulereño dopado com Ferro interagindo com a benzonitrila usando o funcional GGA-PBE. A intenção é verificar se o átomo de ferro pode intermediar uma ligação da benzonitrila com os fulerenos C_{60} de tal modo que haja uma

maior transferência de carga entre os sistemas. Os fulerenos são muito mais reativos quando puros que os nanotubos de carbono. Então podemos observar efeitos diferentes aos fulerenos quando dopados com Ferro. Primeiramente estudamos o átomo de Ferro adsorvido ao fulereno. A estrutura otimizada mostrou que o Fe no sítio central de um hexágono do C_{60} posicionou-se a uma distância de $1,63\text{\AA}$ do fulereno. Realizamos também uma simulação do Ferro situado no centro de um pentágono e o sistema mostrou-se bastante instável e energeticamente inviável. O Ferro adsorvido ao fulereno, diferentemente dos nanotubos, perde uma quantidade significativa de $0,18e^-$ para o fulereno e adsorve ao fulereno com uma energia de ligação de $-1,38\text{eV}$. As modificações nos níveis eletrônicos do fulereno, devido à presença do átomo de Ferro, podem ser visualizadas na Figura 55(A) e (B).

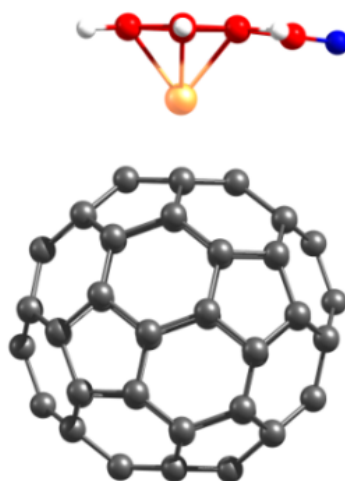


Figura 54: Estrutura otimizada do C_{60} dopado com Ferro interagindo com a molécula de benzonitrila.

A Figura 54 mostra a estrutura otimizada da benzonitrila interagindo com o fulereno dopado com Fe. Encontramos que o átomo de Fe se distancia um pouco do fulereno ($1,89\text{\AA}$) em comparação com sua posição original ($1,63\text{\AA}$). A molécula de benzonitrila se posiciona $1,60\text{\AA}$ do átomo de Fe. Na Tabela 11 está a transferência de carga obtida através da análise de Mülliken. Diferentemente dos SWNTs que perdem para o Ferro na interação com a benzonitrila uma quantidade de $\sim 0,3e^-$ /molécula de carga, o fulereno perde apenas $\sim 0,18e^-$ /molécula. A Tabela 12 mostra as energias de ligação E_b para

Tabela 11: Transferência de carga do complexo C_{60} -Fe-BZN.

$\Delta Q (e^-)$ BZN	$\Delta Q (e^-)$ C_{60}	$\Delta Q (e^-)$ Fe
-0,22	-0,18	+0,40

Tabela 12: Resultados das energias de ligação do complexo C_{60} -Fe-BZN.

Esquema da Ligação	E_b (eV)
(1) $\rightarrow C_{60} + (\text{Fe-BZN})$	-1,09
(2) $\rightarrow (C_{60}\text{-Fe}) + \text{BZN}$	-1,96
(3) $\rightarrow (C_{60}\text{-BZN}) + \text{Fe}$	-2,83
(4) $\rightarrow C_{60} + \text{Fe} + \text{BZN}$	-2,84

vários esquemas de formação do complexo C_{60} -Fe-BZN nessa configuração estudada (ver Figura 48 do Fe@SWNTs para comparação). O esquema (1) considera o sistema BZN-Fe interagindo com o fulereno e encontramos uma energia de ligação -1,09eV. Para o esquema (2), onde o sistema *fulereno dopado com Fe* (C_{60} -Fe) interage com a molécula de benzonitrila, encontramos um valor mais alto -1,96eV. Semelhantemente ao caso dos nanotubos, este interessante resultado sugere que após a formação do complexo C_{60} -Fe-BZN, é energeticamente mais favorável a separação dos sistemas através do esquema (1) e não através do esquema (2), ou seja, é mais favorável a remoção do ferro do fulereno pela molécula de benzonitrila que a permanência dele sobre esta superfície. No esquema (3) a remoção do átomo de ferro do complexo e a preservação da benzonitrila ainda adsorvida sobre o fulereno envolve uma energia um pouco mais baixa (2,83eV) que para os nanotubos ($\sim 3,1$ a $3,4$ eV). O esquema de ligação (4) considera a formação do complexo através da união *individual* dos componentes deste complexo. Assim, encontramos que o complexo pode ser formado com uma energia de formação total de -2,84eV. Isto sugere que o complexo é energeticamente bem estável, pois somente energias superiores a ~ 2.9 eV seriam capazes de quebrar esta estrutura. Semelhantemente aos nanotubos, o resultado do esquema (2) sugerem que C_{60} dopados com ferro podem aderir facilmente a benzonitrila.

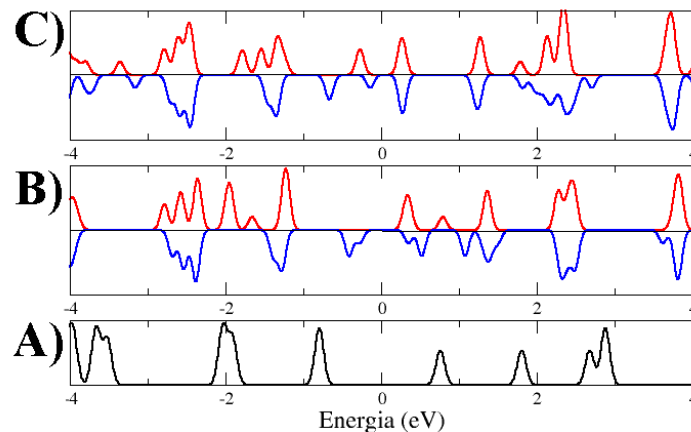


Figura 55: Densidade de Estados (DOS) total para: (A) C_{60} -puro (B) $C_{60} + \text{Fe}$ (C) $C_{60} + \text{Fe} + \text{BZN}$. DOS para spins *up* (vermelho) e para spins *down* (azul).

Podemos observar diretamente as modificações eletrônicas devido a interação através da DOS. Na Figura 55(B) está mostrado que, quando o Ferro está adsorvido ao fulereno, há um desdobramento do nível degenerado do fulereno localizado em 2.0eV abaixo do nível de Fermi, resultado de sua hibridização com os orbitais 3d *up* do Ferro como podemos observar na PDOS (Figura 56). Há o aparecimento de níveis com caráter predominante 3d *down* bem próximo do nível de Fermi. O aparecimento de um nível com caráter 4s na banda de condução acima do nível de Fermi, significa que o Ferro toma, quando interage com o fulereno, uma configuração efetiva do tipo 3d⁸ 4s⁰.

Analisando a Figura 55(C) e comparando com a PDOS da Figura 56, podemos ver que a benzonitrila altera de modo significativo o sistema C₆₀+Fe. Observamos que o orbital 4s é completamente deslocado das proximidades do nível de Fermi, mostrando a preferência da interação com os orbitais 3d do Ferro. Há o aparecimento de níveis moleculares na banda de valência próximo do nível de Fermi e podemos ver que isto ocorre porque há uma forte hibridização dos orbitais π da molécula e dos orbitais 3d do Ferro, mostrando que a interação é muito forte entre o Ferro e a benzonitrila. Este estudo com o fulereno mostra que em geral tanto os SWNTs como o C₆₀ interagem fortemente com a benzonitrila intermediado pelo átomo de Ferro através dos orbitais π das estruturas de carbono e da molécula com os orbitais 3d do átomo de Ferro.

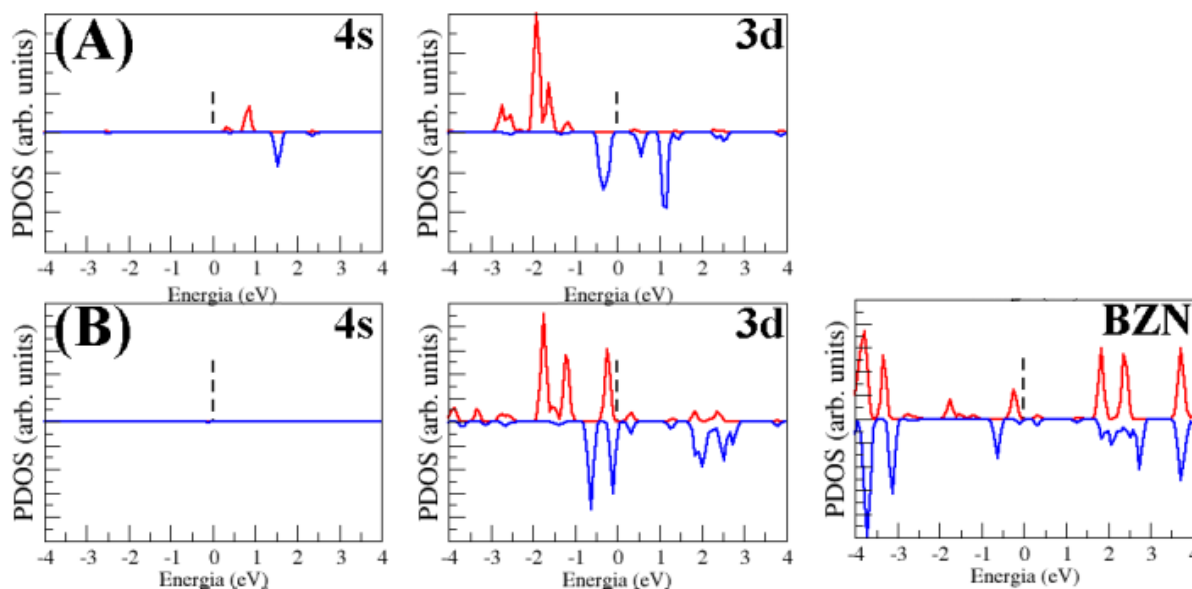


Figura 56: Densidade de Estados projetada (PDOS) sobre os orbitais de valência do Ferro (4s,3d) na interação com o fulereno: (A) PDOS para o Ferro interagindo com C₆₀.(B) PDOS para o Ferro intermediando a ligação do fulereno com a benzonitrila. Está mostrado ainda a PDOS sobre a molécula.

4.9 Presença de impurezas na interação da benzonitrila com SWNTs

A Figura 57 mostra imagens TEM típicas da amostra **1-liq**. Estas imagens indicam que o carbono amorfo, nanopartículas de carbono e nanopartículas catalíticas revestidas de carbono estão presentes sugerindo que a benzonitrila poderia estar interagindo mais fortemente com estas espécies do que com os próprios SWNTs. A fim de verificar esta hipótese, foi estudado a interação da benzonitrila com nanotubos de carbono purificados.

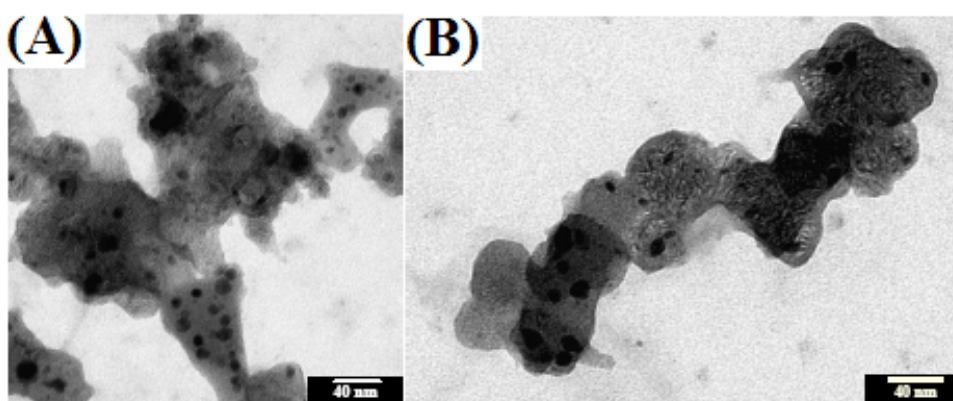


Figura 57: Imagens TEM da suspensão **1-liq**. [135]

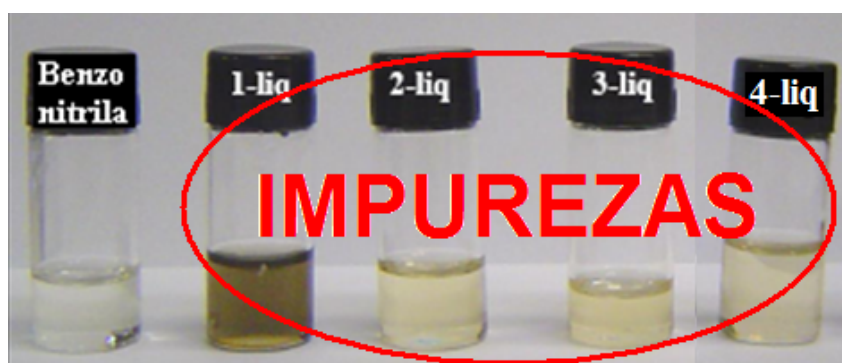


Figura 58: Impurezas presentes nas amostras de SWNTs estariam interagindo mais fortemente com a benzonitrila do que os próprios nanotubos.

Nossas previsões teóricas através de cálculos *ab initio* de que a benzonitrila interage fracamente com os SWNTs quando puros foram confirmadas pelos experimentos e também sugerimos que a interação é energeticamente mais favorável entre os anéis aromáticos da molécula e do tubo paralelamente sobrepostos (ligação $\pi - \pi$) que a ligação com a

nitrila (ligação $\pi - CN$). Nossos cálculos mostraram que nanotubos ou fulerenos dopados com um metal de transição (Fe) podem ser mais eficientes para interagir com a benzonitrila e os experimentos mostraram que a benzonitrila está interagindo com impurezas tipo nanopartículas de carbono, partículas catalizadoras (Ni, Y, Fe), etc. Nossos cálculos mostram que impurezas como partículas catalizadoras sobre os nanotubos ou sobre estruturas tipo fulereno podem aumentar de forma significativa a interação com a molécula de benzonitrila. Com isso, certamente sugerimos que impurezas podem ser mais reativas que os próprios SWNTs e modificar a interpretação dos resultados experimentais.

Conclusões

A possibilidade de modificar de forma controlada as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono promovendo a interação dessas estruturas com moléculas foi o nosso principal objetivo. As interações dos nanotubos com tais espécies dopantes podem ser não-covalentes (sistemas que interagem fracamente com os nanotubos) e covalentes (sistemas que interagem fortemente com os nanotubos de carbono) e nesta Dissertação foi apresentado, um detalhado e sistemático estudo teórico baseado em cálculos *ab initio*-DFT implementado no código SIESTA, da interação da molécula de benzonitrila (uma típica base de Lewis) com várias nanoestruturas de carbono: Nanotubos de Carbono, Grafeno e Fulereo C₆₀. Observamos o comportamento da molécula diante destas estruturas puras e físico-quimicamente modificadas através de defeitos e dopagens com metal de transição (Fe).

A benzonitrila é uma molécula bifuncional, ou seja, pode interagir com outros sistemas basicamente através de dois grupos químicos: o anel aromático através dos orbitais π , e o grupo nitrila (CN) através do par de elétrons livre sobre o nitrogênio. Primeiramente, estudamos a molécula interagindo com o Grafeno. Os nossos cálculos mostraram que a molécula interage fracamente com o Grafeno, pois obtemos valores para energias de ligação da ordem de -0,4eV para interação via anel aromático da molécula ($\pi - \pi$) e da ordem de -0,2eV para interação via grupo nitrila ($\pi - CN$). Depois, observamos o efeito da benzonitrila interagindo com os nanotubos de carbono puros (8,0) e (5,5), típico representantes de tubos semicondutores e metálicos, respectivamente. Observamos que a interação entre estes sistemas é bem mais fraca (da ordem de -0,2 eV via anel aromático e -0,1 eV via grupo nitrila), caracterizando tal processo como uma simples adsorção física da molécula dopante aos nanotubos puros e ao Grafeno, com uma leve preferência energética para adsorção em Grafeno.

A fraca interação entre estes sistemas foi confirmada pela análise da densidade de estados (DOS), comparando o sistema interagente (SWNT+BZN) com o sistema puro (SWNT) o qual se mostrou fracamente perturbado nas proximidades do nível de Fermi. Tal comportamento também foi observado na estrutura eletrônica do grafeno. Entretanto, através dos nossos cálculos podemos sugerir que a benzonitrila possa interagir mais forte-

mente através de ligações $\pi - \pi$ que ao invés da interação $\pi - CN$, embora com pouca transferência de carga em ambos os casos. Tal resultado foi confirmado através de estudos de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) de amostras contendo uma amostra de nanotubos de carbono purificados dissolvidos em benzonitrila. Mostrou-se que houve pouca variação do modo vibracional $C \equiv N$, o qual é extremamente sensível aos processos de transferência de carga.

Estudamos também o efeito de defeitos na interação de nanotubos de carbono com benzonitrila. Tal rota de funcionalização tem se mostrado eficiente em alguns sistemas, mas os nossos cálculos mostraram que defeitos não melhoram a interação dos nanotubos com esta base de Lewis. Encontramos energias de adsorção bem mais baixas (-0,1 a -0,2eV para interação via anel aromático) e até conformações estruturais de interação energeticamente instáveis (+0,01eV) para adsorção de benzonitrila no tubo (5,5) via $\pi - CN$.

Estudamos também o comportamento da benzonitrila interagindo com fulereno C_{60} e observamos que a molécula também interage fracamente com os fulerenos quando puros. Encontramos energias de interação da ordem de -0,1eV, mostrando o caráter não-covalente da interação. Em nível de estrutura eletrônica observamos que os orbitais HOMO e LUMO do fulereno são poucos perturbados. Os níveis moleculares se fazem presentes numa região 2,0eV acima e abaixo do nível de Fermi, reibridizando com o orbitais HOMO-1 e LUMO+1. A transferência de carga através da análise da população de Mülliken foi encontrada sendo da ordem de $-0,05e^-$ /molécula sobre a benzonitrila e vimos que esta quantidade não é suficiente para modificar os fulerenos em nível eletrônico.

A presença de um metal de transição (Fe) intermediando a interação da benzonitrila com os nanotubos de carbono (8,0) e (5,5) e com fulerenos foi avaliada. O átomo de Ferro modifica completamente o sistema resultante. Complexos formados por SWNTs/ C_{60} e por outras moléculas intermediados por metais, se mostram extremamente estáveis com energias de formação da ordem de 2 a 3eV. Os sistemas resultantes entre SWNTs/ C_{60} , o átomo de Ferro (Fe) e a molécula de benzonitrila (BZN) tem o caráter totalmente covalente. Encontramos altos valores de transferência de carga entre os sistemas na formação do complexo. Observamos que há um deslocamento significativo de carga dos SWNTs/ C_{60} e da benzonitrila para o átomo de Ferro. Analisando as modificações a nível eletrônico do sistema através da estrutura de bandas eletrônicas e da PDOS observamos que há uma forte hibridização entre os orbitais π dos SWNTs/ C_{60} e da benzonitrila e os orbitais 3d do átomo de Ferro. Realizamos uma análise sistemática de formação do complexo em

termo das energias de interação. Basicamente, estudamos a formação do complexo em 4 esquemas: (1)SWNT + Fe-BZN, (2)SWNT-Fe + BZN, (3)SWNT-BZN + Fe e (4)SWNT + Fe + BZN. Tal esquema foi válido também para o C_{60} e encontramos que a energia de interação (1) é menor que a (2). Tal resultado sugere que a quebra do complexo como um todo é energeticamente mais favorável através do esquema (1), sugerindo que a molécula de benzonitrila pode retirar o átomo de Ferro da superfície do tubo. Este resultado sugere que a benzonitrila possa “limpar” a superfície de um nanotubo de carbono ou fulereno removendo metais como observado nos experimentos. Observamos uma pequena diferença nos valores de energias de formação, (esquema (4)) entre SWNTs e C_{60} . Nossos cálculos mostraram que a formação do complexo SWNT-Fe-BZN envolve uma energia de 3,43 (3,07)eV para o tubo (5,5) ((8,0)) e de 2,84eV para o fulereno. Tal resultado sugere que a formação de complexos com os SWNT sejam mais favoráveis. Raciocinando em termos de remoção de substâncias de um ambiente, tanto SWNTs quanto C_{60} podem ser extremamente eficientes na remoção de benzonitrila, quando intermediados com metais de transição, tais com Fe.

Nossos cálculos foram suportados por experimentos que confirmam que a benzonitrila não altera significativamente as propriedades dos nanotubos de carbono e com uma leve tendência energética a interagir mais fortemente através de ligação $\pi - \pi$ que através da ligação $\pi - CN$. Experimentos óticos (IR, Raman, Absorção e Emissão) sugerem que a benzonitrila pouco interage com nanotubos de carbono purificados. Imagens de TEM também revelaram que a benzonitrila interage mais fortemente com partículas catalíticas e com nanopartículas de carbono do que propriamente com Nanotubos de Carbono.

Os dados teóricos e experimentais desse trabalho dão duas contribuições importantes na área da pesquisa em nanotubos de carbono. Primeiro, é possível que um passo do processo de purificação seja o tratamento de SWNTs não-purificados se utilizando solventes orgânicos, tais como a benzonitrila, ao invés de outros tratamentos mais agressivos como tratamento com ácidos ou processos térmicos em altas temperaturas. Segundo, a presença de impurezas nas amostras de nanotubos podem mudar completamente a interpretação da funcionalização dos nanotubos. Este é um ponto crítico para a química dos nanotubos porque podemos estar investigando uma funcionalização de impurezas ao invés da interação com nanotubos de carbono já que os mesmos podem ser mais reativos que os nanotubos.

APÊNDICE A – Métodos Complementares

A.1 Aproximação de Hartree

Após o uso da aproximação BO para desacoplar o movimento dos núcleos com relação ao movimento dos elétrons, resta-nos resolver o problema eletrônico. O Hamiltoniano eletrônico é escrito como

$$\left\{ \sum_{i=1}^N \hat{h}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \hat{V}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right\} \Psi = E\Psi. \quad (\text{A.1})$$

Este é um problema de “muitos corpos”, onde os elétrons interagem entre si e seus movimentos são correlacionados. É impossível encontrar soluções exatas $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ de modo que o que se faz é utilizar argumentos físicos a fim de fazer uma aproximação para a forma da função de onda e conseqüentemente para as auto-energias. O termo de interação entre os elétrons é o responsável por dificultar a solução para o problema devido a correlação entre as partículas. Também não podemos restringir ou limitar as interações entre os elétrons pois estamos lidando com interações Coulombianas que são de longo alcance. A idéia de Hartree foi analisar o problema do ponto de vista de um único elétron (representado pela coordenada \vec{r})

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U_{ef}(\vec{r}) \right\} \psi_\beta(\vec{r}) = E_\beta \psi_\beta(\vec{r}). \quad (\text{A.2})$$

Esta aproximação também é conhecida como aproximação de elétrons independentes, por considerar que a função de onda total é um produto de N funções de onda, onde cada elétron ocupa um determinado estado excluindo completamente a correlação entre eles, ou seja,

$$\Psi = \psi_\alpha(\vec{r}_1) \psi_\beta(\vec{r}_2) \dots \psi_\omega(\vec{r}_N). \quad (\text{A.3})$$

A única consideração sobre a interação estaria contida na energia do sistema repre-

sentada pelo potencial efetivo U_{ef} que deve conter tanto o termo proveniente dos núcleos positivamente carregados como o termo do campo elétrico gerado pelos outros elétrons. Vamos supor que os elétrons são independentes mas estão submetidos a um potencial do tipo

$$U_{ef}(\vec{r}) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} - \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{A.4})$$

$$U_{ef}(\vec{r}) = U_{ion}(\vec{r}) + U_{ele}(\vec{r}). \quad (\text{A.5})$$

O segundo termo é a contribuição eletrostática causada pela distribuição não-uniforme de carga $\rho(\vec{r}')$ dos demais elétrons. Um elétron num estado m contribui com uma densidade de carga $\rho_m(\vec{r}') = -e|\psi_m(\vec{r}')|^2$ no ponto \vec{r}' . Como estamos considerando o conjunto de soluções linearmente independentes de uma equação de um sistema de um único elétron, os elétrons os quais são independentes, ocuparão estes estados. Então, a densidade de carga total será uma soma sobre todos os estados ocupados, ou seja,

$$\rho(\vec{r}') = -e \sum_{m \neq \beta}^{máx} |\psi_m(\vec{r}')|^2. \quad (\text{A.6})$$

A soma se estende até N , mas exclui o elétron no estado β . Então, obtemos uma equação para um único elétron do tipo

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U_{ion}(\vec{r}) + U_{ele}(\vec{r}) \right\} \psi_\beta(\vec{r}) = E_\beta \psi_\beta(\vec{r}) \quad (\text{A.7})$$

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U_{ion}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \sum_{m \neq \beta}^N \frac{|\psi_m(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\} \psi_\beta(\vec{r}) = E_\beta \psi_\beta(\vec{r}). \quad (\text{A.8})$$

Estas equações são conhecidas como equações de Hartree. Podemos proceder de uma maneira diferente. Seja a equação original A.1 e utilizando o princípio variacional a fim de minimizar o funcional da energia, encontramos um estado estacionário do sistema. Então, a equação de Schrödinger acima é obtida forçando uma condição de extremo do funcional

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (\text{A.9})$$

Nossa função “teste” será nesta formulação um produto de autofunções de uma formulação de elétrons independentes, ou seja,

$$\Psi = \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) \dots \psi_q(\vec{r}_i) \dots \psi_w(\vec{r}_N). \quad (\text{A.10})$$

Os elétrons são independentes uns dos outros e ocupam um estado específico do sistema. Estes estados não são necessariamente ortogonais, mas devem estar normalizados $\langle \psi_q(\vec{r}_i) | \psi_q(\vec{r}_i) \rangle = 1$. Agora, podemos calcular o valor do funcional antes de aplicar a condição de extremo. Substituindo A.10 em A.9, observando a condição de ortonormalização, temos:

$$\begin{aligned} E[\Psi] &= \langle \psi_a(\vec{r}_1) | \dots \langle \psi_q(\vec{r}_i) | \dots \langle \psi_w(\vec{r}_N) | \hat{H} | \psi_a(\vec{r}_1) \rangle \dots | \psi_q(\vec{r}_i) \rangle \dots | \psi_w(\vec{r}_N) \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_q(\vec{r}_i) | \hat{h}(\vec{r}_i) | \psi_q(\vec{r}_i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle \psi_q(\vec{r}_i) | \langle \psi_s(\vec{r}_j) | \hat{V}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) | \psi_s(\vec{r}_j) \rangle | \psi_q(\vec{r}_i) \rangle \end{aligned}$$

Vamos utilizar os multiplicadores de Lagrange λ_i para minimizar o funcional $E[\Psi]$ e garantir ainda a condição de normalização,

$$\delta\Lambda[\Psi] = 0 \longrightarrow \delta \left\{ E[\Psi] - \sum_{i=1}^N \lambda_i \left(\langle \psi_q(\vec{r}_i) | \psi_q(\vec{r}_i) \rangle - 1 \right) \right\} = 0. \quad (\text{A.11})$$

A variação é feita sobre as funções de onda $\psi_q(\vec{r}_i)$ e $\psi_s(\vec{r}_j)$. Então temos

$$\begin{aligned} \delta\Lambda[\Psi] &= \sum_{i=1}^N \left\{ \langle \delta\psi_q(\vec{r}_i) | \hat{h}(\vec{r}_i) | \psi_q(\vec{r}_i) \rangle + \langle \psi_q(\vec{r}_i) | \delta \left[\hat{h}(\vec{r}_i) \psi_q(\vec{r}_i) \right] \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle \delta\psi_q(\vec{r}_i) | \langle \psi_s(\vec{r}_j) | \hat{V}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) | \psi_s(\vec{r}_j) \rangle | \psi_q(\vec{r}_i) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle \psi_q(\vec{r}_i) | \delta \left[\langle \psi_s(\vec{r}_j) | \hat{V}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) | \psi_s(\vec{r}_j) \rangle \psi_q(\vec{r}_i) \right] \rangle - \sum_{i=1}^N \lambda_i \langle \delta\psi_q(\vec{r}_i) | \psi_q(\vec{r}_i) \rangle \\ &- \sum_{i=1}^N \lambda_i \langle \psi_q(\vec{r}_i) | \delta\psi_q(\vec{r}_i) \rangle = 0. \quad (\text{A.12}) \end{aligned}$$

Pode-se facilmente mostrar que este processo de extremização do funcional acima conduz a:

$$\left\{ \hat{h}(\vec{r}) + \sum_{j \neq i}^N \int d\vec{r}' \psi_j^*(\vec{r}') \hat{V}(\vec{r}, \vec{r}') \psi_j(\vec{r}') \right\} \psi_i(\vec{r}) = \lambda_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{A.13})$$

Estas equações encontradas são idênticas às Eq. A.8 encontradas anteriormente e são as *equações de Hartree*. O objetivo desta formulação é encontrar um conjunto de estados através de uma equação para um elétron mas que descrevam o sistema. O multiplicador de Lagrange λ_i tem o significado físico de energia total da partícula que se encontra no i -ésimo auto-estado do sistema. No entanto, podemos associar estes multiplicadores à energia total de sistema através do procedimento a seguir.

Multiplicando a Eq. A.13 por $\psi_i^*(\vec{r})$ à esquerda, integrando sobre as coordenadas \vec{r} e somando sobre os índices dos estados i . Temos:

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^N \left\{ \int d\vec{r} \psi_i^* \hat{h}(\vec{r}) \psi_i \right\} + \sum_{i,j}^N \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \hat{V}(\vec{r}, \vec{r}') \psi_j(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \lambda_i \\
& \sum_{i=1}^N \langle \hat{h} \rangle_i + \sum_{i,j}^N \langle \hat{V} \rangle_{i,j} = \sum_{i=1}^N \lambda_i \\
& \sum_{i=1}^N \langle \hat{h} \rangle_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle \hat{V} \rangle_{i,j} = \sum_{i=1}^N \lambda_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle \hat{V} \rangle_{i,j} \\
& E[\Psi] = \sum_{i=1}^N \lambda_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle \hat{V} \rangle_{i,j} \tag{A.14}
\end{aligned}$$

A Eq. A.14 representa a energia total do sistema que corresponde a soma das energias individuais descontadas da energias de interação. Então, como vimos, as mesmas equações puderam ser obtidas através de um esquema variacional. A melhor função de ensaio é uma autofunção $\psi_i(\vec{r})$ determinada pelo potencial iônico $-e/4\pi\epsilon_0 \sum_{\alpha} Z_{\alpha}/|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|$ agindo sobre uma partícula mas modificado pela interação média $\sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \psi_j^*(\vec{r}') \hat{V} \psi_j(\vec{r}')$ com todas as outras partículas. Para aplicar o método, também chamado de método auto-consistente, é feita uma escolha inicial arbitrária para as funções $\psi_j(\vec{r})$ e calculam-se as integrais $\int d\vec{r}' \psi_j^*(\vec{r}') \hat{V} \psi_j(\vec{r}')$ e acham-se as autofunções da hamiltonianas efetivas. Essas novas autofunções das hamiltonianas efetivas substituem os $\psi_j(\vec{r})$ para um novo cálculo da interação média e obtenção de autofunções ainda melhores até a convergência. Então temos uma solução auto-consistente a qual gera o mesmo conjunto de soluções.

A.2 Aproximação de Hartree-Fock

A aproximação de Hartree não torna-se legitimamente aplicável quando queremos descrever um sistema de partículas idênticas, como no caso de elétrons, pois não considera a anti-simetria da função de onda total. Os elétrons são férmions, pois possuem spin semi-inteiro e observa-se que a função de onda total que os representa deve ser anti-simétrica com relação a permutação de estados:

$$\Psi(\vec{r}_1^{\uparrow} s_1, \vec{r}_2^{\uparrow} s_2, \dots, \vec{r}_i^{\uparrow} s_i, \dots, \vec{r}_j^{\uparrow} s_j, \dots, \vec{r}_N^{\uparrow} s_N) = -\Psi(\vec{r}_1^{\uparrow} s_1, \vec{r}_2^{\uparrow} s_2, \dots, \vec{r}_i^{\uparrow} s_j, \dots, \vec{r}_j^{\uparrow} s_i, \dots, \vec{r}_N^{\uparrow} s_N)$$

Então, utilizando o conjunto completo de funções de onda de elétrons independentes $\{\psi_1(\vec{r}_1), \psi_2(\vec{r}_2), \dots, \psi_N(\vec{r}_N)\}$, construímos uma função de onda totalmente anti-simétrica

através de permutações dos estados:

$$\Psi = \sqrt{N!} \hat{A} \{ \psi_1(\vec{r}_1), \psi_2(\vec{r}_2), \dots, \psi_N(\vec{r}_N) \} \quad (\text{A.15})$$

onde \hat{A} é o operador anti-simetrizador definido por:

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^{\epsilon_p} \hat{P} \quad (\text{A.16})$$

Na Eq. A.16, a somatória é feita sobre todas as permutações possíveis da seguinte sequência $\{1, 2, 3, \dots, N\}$ e ϵ_p é o número de permutações da permutação original $\{1, 2, 3, \dots, N\}$. A função de onda total será escrita através de um determinante conhecido como *Determinante de Slater*:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

O determinante de Slater é propriamente normalizado desde que as funções obedeam a condição $\langle \psi_\alpha(\vec{r}_i) | \psi_\beta(\vec{r}_i) \rangle = \delta_{\alpha\beta}$. Então, se utilizando da Eq. A.9,

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \\ E_{HF} &= \left\{ \prod_i \int d\vec{r}_i \right\} \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p'} (-1)^{\epsilon_{p'}} \left(\hat{P}' \{ \psi_1(\vec{r}_1), \psi_2(\vec{r}_2), \dots, \psi_N(\vec{r}_N) \} \right)^* \\ &\quad \hat{H} \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^{\epsilon_p} \left(\hat{P} \{ \psi_1(\vec{r}_1), \psi_2(\vec{r}_2), \dots, \psi_N(\vec{r}_N) \} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{N!} \sum_{p', p} (-1)^{\epsilon_{p'} + \epsilon_p} \left(\langle \psi_1(\vec{r}_1) |, \langle \psi_2(\vec{r}_2) |, \dots, \langle \psi_N(\vec{r}_N) | \right) \right. \\ &\quad \left. \hat{P}'^t \hat{h}(\vec{r}_i) \hat{P} \left(| \psi_1(\vec{r}_1) \rangle, | \psi_2(\vec{r}_2) \rangle, \dots, | \psi_N(\vec{r}_N) \rangle \right) \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left\{ \frac{1}{N!} \sum_{p', p} (-1)^{\epsilon_{p'} + \epsilon_p} \left(\langle \psi_1(\vec{r}_1) |, \langle \psi_2(\vec{r}_2) |, \dots, \langle \psi_N(\vec{r}_N) | \right) \right. \\ &\quad \left. \hat{P}'^t \hat{V}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \hat{P} \left(| \psi_1(\vec{r}_1) \rangle, | \psi_2(\vec{r}_2) \rangle, \dots, | \psi_N(\vec{r}_N) \rangle \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Após realizarmos operações com este operador permutação, podemos escrever também a energia de Hartree-Fock como:

$$E_{HF} = \sum_{\alpha=1}^N H_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N (J_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta}) \quad (\text{A.19})$$

onde:

$$\begin{aligned}
H_\alpha &= \langle \psi_\alpha(\vec{r}) | \hat{h}(\vec{r}) | \psi_\alpha(\vec{r}) \rangle \\
J_{\alpha,\beta} &= \langle \psi_\alpha(\vec{r}) | \langle \psi_\beta(\vec{r}') | \hat{V}(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_\alpha(\vec{r}) \rangle | \psi_\beta(\vec{r}') \rangle \\
K_{\alpha,\beta} &= \langle \psi_\alpha(\vec{r}) | \langle \psi_\beta(\vec{r}') | \hat{V}(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_\beta(\vec{r}') \rangle | \psi_\alpha(\vec{r}) \rangle
\end{aligned} \tag{A.20}$$

Estas integrais $J_{\alpha,\beta}$ são chamadas de integrais de Coulomb e são análogas ao termo de interação média das partículas na aproximação de Hartree. As integrais $K_{\alpha,\beta}$ são chamadas de integrais de troca (*exchange*), elas não têm um análogo clássico e é a grande contribuição da teoria de Hartree-Fock. A introdução da antisimetrização na função de onda total dos elétrons, um fenômeno puramente quântico, foi o responsável por esta nova correção no cálculo da energia.

Podemos utilizar agora o princípio variacional, da mesma forma que utilizamos na aproximação de Hartree, a fim de obter uma energia estacionária com este conjunto $\{\psi_1(\vec{r}), \dots, \psi_N(\vec{r})\}$, preservando a condição de ortonormalização $\langle \psi_\alpha(\vec{r}) | \psi_\beta(\vec{r}) \rangle = \delta_{\alpha\beta}$. Empregando o método dos multiplicadores de Lagrange, construímos o funcional $\Lambda[\Psi] = E_{HF}[\Psi] - \sum \lambda_{\alpha,\beta} \{ \langle \psi_\alpha(\vec{r}) | \psi_\beta(\vec{r}) \rangle - \delta_{\alpha\beta} \}$. Assim, a condição de extremo $\delta\Lambda[\Psi] = 0$, nos conduz a fazer variações na funções de onda $\{\psi_\alpha\}$. Então,

$$\delta\Lambda[\Psi] = 0 \rightarrow \delta E_{HF}[\Psi] - \sum \lambda_{\alpha,\beta} \{ \delta \langle \psi_\alpha(\vec{r}) | \psi_\beta(\vec{r}) \rangle + \langle \psi_\alpha(\vec{r}) | \delta \psi_\beta(\vec{r}) \rangle \} = 0 \tag{A.21}$$

O primeiro termo da expressão anterior conduz às seguintes equações

$$\begin{aligned}
\delta E_{HF}[\Psi] &= \sum_{\alpha=1}^N \delta H_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^N (\delta J_{\alpha\beta} - \delta K_{\alpha\beta}) \\
\delta E_{HF}[\Psi] &= \sum_{\alpha} \delta \left(\langle \psi_\alpha(\vec{r}) | \hat{h}(\vec{r}) | \psi_\alpha(\vec{r}) \rangle \right) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \delta \left(\langle \psi_\alpha(\vec{r}) | \langle \psi_\beta(\vec{r}') | \hat{V}(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_\alpha(\vec{r}) \rangle | \psi_\beta(\vec{r}') \rangle \right) \\
&- \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \delta \left(\langle \psi_\alpha(\vec{r}) | \langle \psi_\beta(\vec{r}') | \hat{V}(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_\beta(\vec{r}') \rangle | \psi_\alpha(\vec{r}) \rangle \right).
\end{aligned} \tag{A.22}$$

Algumas manipulações algébricas e definindo os operadores de Coulomb e de Troca, $\hat{j}_\beta(\vec{r})$ e $\hat{k}_\beta(\vec{r})$, respectivamente, como $\hat{j}_\beta(\vec{r}) | \psi_\alpha(\vec{r}) \rangle = \langle \psi_\beta(\vec{r}') | \hat{V}(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_\beta(\vec{r}') \rangle | \psi_\alpha(\vec{r}) \rangle$ e $\hat{k}_\beta(\vec{r}) | \psi_\alpha(\vec{r}) \rangle = \langle \psi_\beta(\vec{r}') | \hat{V}(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_\alpha(\vec{r}') \rangle | \psi_\beta(\vec{r}') \rangle$, a variação na energia de Hartree-Fock pode ser escrita como:

$$\delta E_{HF}[\Psi] = \sum_{\alpha} \langle \delta \psi_\alpha | \hat{h} | \psi_\alpha \rangle + \langle \psi_\alpha | \hat{h} | \delta \psi_\alpha \rangle + \sum_{\alpha,\beta} \langle \delta \psi_\alpha | \hat{j}_\beta | \psi_\alpha \rangle + \sum_{\alpha,\beta} \langle \psi_\alpha | \hat{j}_\beta | \delta \psi_\alpha \rangle$$

$$- \sum_{\alpha,\beta} \langle \delta\psi_\alpha | \hat{k}_\beta | \psi_\alpha \rangle - \sum_{\alpha,\beta} \langle \psi_\alpha | \hat{k}_\beta | \delta\psi_\alpha \rangle \quad (\text{A.23})$$

Após algumas considerações sobre a hermiticidade dos operadores de Troca e de Coulomb, a Eq. A.21 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \delta\Lambda[\Psi] &= \sum_{\alpha=1}^N \langle \delta\psi_\alpha(\vec{r}) | \{ \hat{h}(\vec{r}) + \sum_{\beta=1}^N (\hat{j}_\beta(\vec{r}) - \hat{k}_\beta(\vec{r})) \} | \psi_\alpha(\vec{r}) \rangle - \\ &- \sum_{\alpha,\beta} \lambda_{\alpha\beta} \langle \delta\psi_\alpha(\vec{r}) | \psi_\beta(\vec{r}) \rangle + \textit{Complexo Conjugado} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Definindo o operador de Fock como

$$\hat{F}(\vec{r}) = \hat{h}(\vec{r}) - \sum_{\beta=1}^N (\hat{j}_\beta(\vec{r}) - \hat{k}_\beta(\vec{r})) \quad (\text{A.25})$$

obtemos a seguinte expressão:

$$\textit{Re} \left[\sum_{\alpha=1}^N \langle \delta\psi_\alpha(\vec{r}) | \left\{ \hat{F}(\vec{r}) | \psi_\alpha(\vec{r}) \rangle - \sum_{\beta=1}^N \lambda_{\alpha\beta} | \psi_\beta(\vec{r}) \rangle \right\} \right] = 0 \quad (\text{A.26})$$

Como a variação $\delta\psi_\alpha(\vec{r})$ é arbitrária podemos escolher um subconjunto de $\{\delta\psi_\alpha(\vec{r})\}$ onde toda a expressão entre colchetes seja real. Isto implicaria em:

$$\sum_{\alpha=1}^N \langle \delta\psi_\alpha(\vec{r}) | \left\{ \hat{F}(\vec{r}) | \psi_\alpha(\vec{r}) \rangle - \sum_{\beta=1}^N \lambda_{\alpha\beta} | \psi_\beta(\vec{r}) \rangle \right\} \rangle = 0 \quad (\text{A.27})$$

A arbitrariedade da variação em $\delta\psi_\alpha(\vec{r})$ e a exigência de que ela não seja nula, implica ainda que para todo α :

$$\left\{ \hat{F}(\vec{r}) | \psi_\alpha(\vec{r}) \rangle - \sum_{\beta=1}^N \lambda_{\alpha\beta} | \psi_\beta(\vec{r}) \rangle \right\} = 0 \quad (\text{A.28})$$

ou

$$\hat{F}(\vec{r}) | \psi_\alpha(\vec{r}) \rangle = \sum_{\beta=1}^N \lambda_{\alpha\beta} | \psi_\beta(\vec{r}) \rangle \quad (\text{A.29})$$

A Eq. A.29 é conhecida como *equação de Hartree-Fock não-canônica*. Definindo um vetor coluna:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \begin{pmatrix} |\psi_1(\vec{r})\rangle \\ |\psi_2(\vec{r})\rangle \\ \vdots \\ |\psi_N(\vec{r})\rangle \end{pmatrix}$$

Assim, em notação matricial a equação de Hartree-Fock não-canônica torna-se

$$\hat{F}|\tilde{\psi}\rangle = \tilde{\lambda}|\tilde{\psi}\rangle. \quad (\text{A.30})$$

Aplicando uma transformação unitária \tilde{U}^\dagger a fim de obter um novo conjunto $|\tilde{\psi}'\rangle$, temos

$$|\tilde{\psi}'\rangle = \tilde{U}^\dagger|\tilde{\psi}\rangle. \quad (\text{A.31})$$

Sabendo que $\tilde{U}^\dagger\tilde{U} = 1$, a Eq. A.30 torna-se:

$$\hat{F}\tilde{U}|\tilde{\psi}'\rangle = \tilde{\lambda}\tilde{U}|\tilde{\psi}'\rangle \Rightarrow \tilde{U}^\dagger\hat{F}\tilde{U}|\tilde{\psi}'\rangle = \tilde{U}^\dagger\tilde{\lambda}\tilde{U}|\tilde{\psi}'\rangle \Rightarrow \hat{F}'|\tilde{\psi}'\rangle = \tilde{\lambda}'|\tilde{\psi}'\rangle \quad (\text{A.32})$$

com $\hat{F}' = \tilde{U}^\dagger\hat{F}\tilde{U}$.

Pode-se verificar que o operador de Fock \hat{F}' é invariante sob transformações unitárias. Assim,

$$\hat{F}'|\tilde{\psi}'\rangle = \tilde{\lambda}'|\tilde{\psi}'\rangle \quad (\text{A.33})$$

Como a matriz $\tilde{\lambda}$ é hermitiana, existe uma transformação unitária tal que $\tilde{\lambda}'$ seja diagonal e com elementos reais. Chega-se, então, à *equação de Hartree-Fock canônica*:

$$\hat{F}'(\vec{r})|\psi_\alpha(\vec{r})\rangle = \lambda_\alpha|\psi_\alpha(\vec{r})\rangle \quad \alpha = 1, 2, \dots, N \quad (\text{A.34})$$

Esta é uma equação de autovalores onde \hat{F}' é um operador hermitiano e deve ser resolvida de modo auto-consistente. Resolvendo-a, encontramos um conjunto de soluções para o estado fundamental. Para o estado fundamental, os N autovalores devem ser os de menor valor. As N autofunções são orbitais ocupados do estado fundamental. As outras autofunções são estados virtuais.

A.3 Abordagem de Thomas-Fermi

Esses cientistas usaram o fato de que considerações estatísticas poderiam ser feitas para fazer aproximações sobre uma enorme distribuição de elétrons nos átomos. Thomas fez duas considerações importantes: i) os elétrons estão distribuídos uniformemente em um espaço de fase hexadimensional na proporção de dois elétrons para cada h^3 do volume e; ii) há um potencial efetivo que é determinado pela carga nuclear e por esta mesma distribuição de elétrons. Destes dois argumentos as equações de Thomas-Fermi podem ser demonstradas [94].

Se o espaço for dividido em pequenos cubos de lado $l(v_i = l^3)$, cada qual contendo um número fixo de N_i elétrons, então, considerando também os elétrons livres teremos os níveis de energia dado por:

$$\begin{aligned} k_x L &= n_x \pi & k_y L &= n_y \pi & k_z L &= n_z \pi & n_x, n_y, n_z &= 1, 2, 3, \dots \\ E_{n_x, n_y, n_z} &= \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

Para um sistema de muitos elétrons, temos altos números quânticos ocupados. Assim, para altos valores de n_x, n_y, n_z temos que existe um n_r tal que este descreva o último nível energético. Como a simetria dos níveis é esférica, n_r corresponde ao raio do volume no espaço $n_x \times n_y \times n_z$ de estados ocupados.

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} n_r^2 \quad (\text{A.36})$$

O número de estados distintos nesse caso, pode ser aproximado pelo volume do octante esférico.

$$\Omega(E) = \frac{1}{8} V_{esf} = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi}{3} n_r^3 \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{2m_e L^2 E}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{A.37})$$

A densidade de estados $g(E)$ correspondente ao número de níveis energéticos compreendidos entre E e $E + \delta E$ é dada por:

$$\begin{aligned} g(E) &= \lim_{\delta E \rightarrow 0} \frac{\Omega(E + \delta E) - \Omega(E)}{\delta E} = \lim_{\delta E \rightarrow 0} \frac{\pi}{6} \left(\frac{2m_e L^2}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{(E + \delta E)^{\frac{3}{2}} - E^{\frac{3}{2}}}{\delta E} \right\} \\ g(E) &= \frac{\pi}{6} \left(\frac{2m_e L^2}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{\frac{3}{2}} \lim_{\delta E \rightarrow 0} \left\{ \frac{E^{\frac{3}{2}} (1 + \delta E/E)^{\frac{3}{2}} - E^{\frac{3}{2}}}{\delta E} \right\} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{2m_e L^2}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} E^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

Considerando que os elétrons obedecem à estatística de Fermi-Dirac temos que para $T = 0K$ todos os níveis menores que um certo valor E_F estão duplamente ocupados e acima de E_F estão desocupados. Então a energia total E_i dos elétrons neste cubo de volume v_i será:

$$E_i = 2 \int_0^{E_F} E g(E) dE = 2 \int_0^{E_F} E \frac{\pi}{4} \left(\frac{2m_e L^2}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2m_e L^2}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{5} E_F^{\frac{5}{2}} \quad (\text{A.39})$$

O número de elétrons na célula pode ser calculado da mesma forma:

$$N_i = 2 \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{\pi}{3} \left(\frac{2m_e L^2}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} E_F^{\frac{3}{2}} \quad (\text{A.40})$$

Ao relacionar E_i com N_i (eliminando E_F) teremos:

$$E_i = \frac{\pi}{5} \left(\frac{2m_e L^2}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{3N_i}{\pi} \right)^{\frac{5}{3}} \left(\frac{2m_e L^2}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{-\frac{5}{2}} = \frac{3h^2}{10m_e} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} L^3 \left(\frac{N_i}{L^3} \right)^{\frac{5}{3}} = \frac{3h^2}{10m_e} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} L^3 \left(\frac{N_i}{v_i} \right)^{\frac{5}{3}}$$

Se $\rho_i = N_i/L^3$, podemos fazer a somatória sobre todos os cubos (células) e fazer o limite em que $L^3 \rightarrow 0$ mas com o valor da densidade finito. Então, o resultado é convertido para a seguinte integral:

$$\rho_i \rightarrow \rho(\vec{r}) \Rightarrow E[\rho] = C \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \Rightarrow C = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}, \quad (\text{A.41})$$

onde a constante C está escrita em unidades atômicas.

Esta expressão com dependência em 5/3 para o funcional da densidade corresponde logicamente a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes homogêneo. Então, a contribuição da energia cinética para a energia total no modelo de Thomas-Fermi para um sistema qualquer será escrita por

$$T_{TF}[\rho] = C \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{A.42})$$

Baseado no termo de exchange de Hartree-Fock, Dirac propôs em 1931 que efeitos de exchange poderiam ser incluídos também no cálculo do funcional da energia em termos da densidade eletrônica ao partir da densidade de energia de exchange para um gás de elétrons livres homogêneo. Da teoria de Hartree-Fock (Apêndice A.2) o termo de exchange é dado por:

$$E_{exc} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N K_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{A.43})$$

Utilizando ondas planas (solução para partículas livres):

$$\psi_{i\pm} = \begin{cases} \frac{\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r})}{V^{1/2}} |\eta_+\rangle \\ \frac{\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r})}{V^{1/2}} |\eta_-\rangle \end{cases}$$

Para cada \vec{k}_i temos dois estados de spin possíveis. Isto logicamente recai num modelo de camadas fechadas de Hartree-Fock (RHF-*Restricted Hartree-Fock*). Então, o termo de exchange neste modelo torna-se

$$E_{exc} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N/2} \int \int \frac{e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{V^{1/2}} \frac{e^{-i\vec{k}_j \cdot \vec{r}'}}{V^{1/2}} \frac{\langle \eta_+ | \langle \eta_+ | | \eta_+ \rangle | \eta_+ \rangle}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}}}{V^{1/2}} \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'}}{V^{1/2}} d\vec{r} d\vec{r}' +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N/2} \int \int \frac{e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{V^{1/2}} \frac{e^{-i\vec{k}_j \cdot \vec{r}'}}{V^{1/2}} \frac{\langle \eta_- | \langle \eta_- | | \eta_- \rangle | \eta_- \rangle}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}}}{V^{1/2}} \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'}}{V^{1/2}} d\vec{r} d\vec{r}' + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N/2} \int \int \frac{e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{V^{1/2}} \frac{e^{-i\vec{k}_j \cdot \vec{r}'}}{V^{1/2}} \frac{\langle \eta_+ | \langle \eta_- | | \eta_+ \rangle | \eta_- \rangle}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}}}{V^{1/2}} \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'}}{V^{1/2}} d\vec{r} d\vec{r}' . \quad (\text{A.44})
\end{aligned}$$

Este último termo se anulará pela ortogonalidade dos estados de spin ($\langle \eta_{\pm} | \eta_{\mp} \rangle = 0$). Os dois primeiros termos são idênticos devido a normalização destes estados ($\langle \eta_{\pm} | \eta_{\pm} \rangle = 1$). Então,

$$E_{exc} = \sum_{i,j}^{N/2} \frac{1}{V^2} \int \int e^{-i(\vec{k}_i - \vec{k}_j) \cdot \vec{r}} e^{-i(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}'} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' . \quad (\text{A.45})$$

Com a inclusão da energia de exchange por unidade de volume para um gás de elétrons, obtemos um segundo termo que contribui para o funcional da energia total eletrônica.

$$E_{exc}[\rho] = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d^3\vec{r} \quad (\text{A.46})$$

A densidade eletrônica do sistema pode ser associada com a função de onda total dos elétrons através da relação

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \Psi_e^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi_e(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) . \quad (\text{A.47})$$

Podemos ver que a integral da função de onda é feita sobre todas as coordenadas exceto uma: \vec{r} . Assim, garantimos que $\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N$.

Na descrição através da função de onda devemos resolver o seguinte hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_e = \sum_i^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{A.48})$$

ou

$$\hat{H}_e = \sum_i^N \hat{h}(\vec{r}_i) - \sum_i^N e\hat{v}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{A.49})$$

com

$$\hat{h}(\vec{r}_i) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad \text{e} \quad \hat{v}(\vec{r}_i) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}$$

A energia total eletrônica pode ser calculada como o valor esperado deste hamiltoniano

através da função de onda total.

$$\begin{aligned}
E = \langle \hat{H} \rangle &= \sum_i^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \Psi_e^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \hat{h}(\vec{r}_i) \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) - \\
&- e \sum_i^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \Psi_e^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \hat{v}(\vec{r}_i) \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \\
&+ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \frac{\Psi_e^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
E = \langle \hat{H} \rangle &= \langle \hat{T} \rangle - \sum_{i=1}^N e \int d\vec{r}_i \hat{v}(\vec{r}_i) \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \Psi_e^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \\
&+ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \frac{\Psi_e^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}
\end{aligned}$$

Então, com o auxílio da Eq. A.47, a energia total eletrônica é escrita como

$$\begin{aligned}
E = \langle \hat{H} \rangle &= \langle \hat{T} \rangle - \sum_{i=1}^N e \int d\vec{r}_i \hat{v}(\vec{r}_i) \frac{\rho(\vec{r}_i)}{N} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^N \int d\vec{r}_i \int d\vec{r}_j \frac{f(\vec{r}_i, \vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
E = \langle \hat{H} \rangle &= \langle \hat{T} \rangle - e \int d\vec{r} \hat{v}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{e^2 N(N-1)}{8\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \int d\vec{r} \frac{f(\vec{r}', \vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (\text{A.50})
\end{aligned}$$

Esta função $f(\vec{r}, \vec{r}')$ pode ser relacionada com a densidade eletrônica da seguinte forma:

$$\rho(\vec{r}) = N \int f(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = N \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N \Psi_e^*(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \Psi_e(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$$

Assim,

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle - e \int d\vec{r} \hat{v}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + V_{e-e}[\rho] \quad (\text{A.51})$$

O interessante de se observar aqui é o aparecimento do termo que descreve a interação dos núcleos, representado pelo potencial $\hat{v}(\vec{r})$, com a densidade eletrônica do sistema. Os termos de interação mútua entre os elétrons $V_{e-e}[\rho]$ e da energia cinética ainda não estão bem definidos em termos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. De forma exata $V_{e-e}[\rho]$ é escrito como

$$V_{e-e}[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} N(N-1) \int \int \frac{d\vec{r}' d\vec{r}}{|\vec{r}' - \vec{r}|} f(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (\text{A.52})$$

Classicamente, a interação entre duas cargas q_i e q_j é dada por:

$$V_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{A.53})$$

Se somarmos sobre todos os N elétrons, teremos

$$V_{e-e}^{class} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (\text{A.54})$$

Se o número de cargas for grande podemos transformar esse somatório em uma integral sobre a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$

$$V_{e-e}^{class} = J[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (\text{A.55})$$

Os termos de correlação proveniente da equação exata (Eq 4.34) são desconhecidos e então, para uma primeira aproximação, o funcional da energia total eletrônica no modelo de Thomas-Fermi-Dirac é escrito como

$$\begin{aligned} E[\rho] &= C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - e \int d\vec{r} \hat{v}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \\ &+ C \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (\text{A.56})$$

Então, assumindo que, no estado fundamental do sistema, a densidade eletrônica minimiza este funcional sob o vínculo

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{A.57})$$

pode-se facilmente, aplicando o princípio variacional, obter o valor de $\rho(\vec{r})$

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0. \quad (\text{A.58})$$

A teoria de Thomas-Fermi encontrou limitações mesmo após a implementação feita por Dirac. É uma teoria muito útil para descrever algumas tendências qualitativas como energia total dos átomos, mas para questões de química e de ciência dos materiais, a qual envolve elétrons de valência, ela não é aplicável pois não conduz a formação de nenhuma ligação química e a implementação da correlação eletrônica é difícil de ser obtida. Este último problema é na prática mais viável através da abordagem de Kohn-Sham.

Referências

- 1 R. J. CHEN, Y. G. ZHANG, D. WANG, H. J. DAI, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3838. (2001)
- 2 X. WANG, Y. LIU, W. QIU, D. ZHU, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1636. (2002)
- 3 N. NAKASHIMA, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **7**, 609. (2006)
- 4 L. M. WOODS, S. C. BADESCU, T. L. REINCKE, *Phys. Rev. B*, **75**, 155415. (2007)
- 5 J. LU, S. NAGASE, X. ZHANG, D. WANG, M. NI, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, Z. GAO, D. YU, H. YE, W. N. MEI, Y. ZHOU, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5114. (2006)
- 6 S. B. FAGAN, A. G. SOUZA FILHO, J. O. G. LIMA, J. MENDES FILHO, O. P. FERREIRA, I. O. MAZALI, O. L. ALVES, M. S. DRESSELHAUS, *Nano Lett.*, **4**, 1285. (2004)
- 7 S. GOTOVAC, H. HONDA, Y. HATTORI, K. TAKAHASHI, H. KANO, K. KANEKO, *Nano Lett.*, **7**, 583. (2007)
- 8 R. SAITO, G. DRESSELHAUS AND M. S. DRESSELHAUS, *Physical Properties fo Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London. (1998)
- 9 H. W. KROTO, J. R. HEALTH, S. C. O'BRIEN, R. F. CURL AND R. E. SMALLEY, *Nature*, **318**, 162. (1985)
- 10 H. S. CHEN, A. R. KORTAN, R. C. HADDON AND D. A. FLEMING, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1016. (1992)
- 11 W. KRATZSCHMER, L. D. LAMB, K. FOSTIROPOULOS AND D. R. HUFFMAN, *Nature*, **347**, 354. (1990)
- 12 G. P. TEGOS, T. N. DEMIDOVA, D. ARCILA-LOPEZ, H. LEE, T. WHARTON, H. GALI AND M. R. HAMBLIN, *Chem. Biol.*, **12**, 1127-1135. (2005)
- 13 A. W. JENSEN, S. R. WILSON AND D. I. SCHUSTER, *Bioorg. Med. Chem.*, **4**, 767-779. (1996)
- 14 H. TOKUYAMA, S. YAMAGO, E. NAKAMURA, T. SHIRAKI AND Y. SUGIURA, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7918. (1993)
- 15 R. SIJBESMA, G. SRDANOV, F. WUDL, J. A. CASTORO, C. WILKINS, S. H. FRIEDMAN, D. L. DECAMP, G. L. KENYON, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6510. (1993)

- 16 S. H. FRIEDMAN, D. L. DECAMP, R. P. SIJBESMA, G. SRDANOV, F. WUDL AND G. L. KENYON, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6506. (1993)
- 17 R. F. SCHINAZI, R. SIJBESMA, G. SRDANOV, C. L. HILL AND F. WUDL, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **37**, 1707. (1993)
- 18 H. TOKUYAMA, S. YAMAGO, E. NAKAMURA, T. SHIRAKI AND Y. SUGIURA, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7918. (1993)
- 19 T. MASHINO, K. OKUDA, T. HIROTA, M. HIROBE, T. NAGANO AND M. MOCHIZUKI, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letter*, **9**, 2959-2962. (1999)
- 20 K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA, AND A. A. FIRSOV, *Science*, **306**, (5696), 666. (2004)
- 21 Y. ZHANG, Y. W. TAN, H. L. STORMER, AND P. KIM, *Nature (London)*, **438**, 201. (2005)
- 22 K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, M. I. KATSNELSON, I. V. GRIGORIEVA, S. V. DUBONOS, AND A. A. FIRSOV, *Nature (London)*, **438**, 197. (2005)
- 23 N. W. ASHCROFT, N. D. MERMIN, *Solid State Physics*, Saunders. (1976)
- 24 S. IJIMA, *Nature*, **354**, 56. (1991)
- 25 M. MONTHIOUX AND V. L. KUZNETSOV, *Carbon*, **44**, 1621-1623. (2006)
- 26 S. IJIMA, T. ICHIHASHI, *Nature*, **363**, 603-605. (1993)
- 27 D. S. BETHUNE, C. H. KIANG, M. S. DE VRIES, G. GORMAN, R. SAVOY, J. VAZQUEZ, R. BEYERS, *Nature*, **363**, 606. (1993)
- 28 L. V. RADUSHKEVICH AND V. M. LUKYANOVICH, *Zh. Fiz. Khim.*, **26**, 88. (1952)
- 29 T. GUO, P. NIKOLAEV, A. G. RINZLER, D. TOMANEK, D. T. COLBERT, AND R. E. SMALLEY, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10694. (1995)
- 30 P. L. WALKER JR, J. F. RAKSZAWSKI AND G. R. IMPERIAL, *J. Phys. Chem.*, **63**, 133. (1959)
- 31 M. JOSE-YACAMAN, M. MIKI-YOSHIDA, L. RENDON AND J. G. SANTIESTEBAN, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 657. (1993)
- 32 R. S. RUOFF, D. C. LORENTS, *Carbon*, **33** (7), 925-930. (1995)
- 33 M. M. J. TREACY, T. W. EBBESEN, J. M. GIBSON, *Nature*, **381**, 678-680. (1996)
- 34 P. G. COLLINS, P. AVOURIS, *Scientific American*, 62-69. (December 2000)
- 35 B. C. EDWARDS, *Acta Astronautica*, **47** (10), 735-744. (2000)
- 36 A. ZETTL, J. CUMINGS, *Science*, **289**, (5479), 602-604. (2000)

- 37 W. GUO, Y. GUO, H. GAO, Q. ZHENG, W. ZHONG, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 125501. (2003)
- 38 H. W. CH. POSTMA, T. TEEPEN, Z. YAO, M. GRIFONI, C. Dekker, *Science*, **293** (5527),76-79. (2001)
- 39 M. TERRONES, A. G. SOUZA FILHO, A. M. RAO, Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications. In *Carbon Nanotubes: New Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*; A. JORIO, M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, Eds. Springer Verlag: Berlin. (2007)
- 40 A. OYA, R. YAMASHITA, S. OTANI, *Fuel*, **58**, 495. (1979)
- 41 A. MARCHAND, J. V. ZANCHETTA, *Carbon*, **3**, 483. (1966)
- 42 K. TAKEYA, K. YAZAWA, *J. Phys. Soc. Jpn*, **19**, 138. (1964)
- 43 K. T. K.YAZAWA, N. OKUYAMA, H. AKUTSU, *Phys.Rev.Lett.*, **15**, 111. (1965)
- 44 T. BELZ, A. BAUE, J. FIND, M. GÜNTER, D. HEREIN, H. MÖCKEL, N. PFÄNDER, H. SAUER, G. SCHULZ, J. SCHÜTZE, O. TIMPE, U. WILD, R. SCHLÖGI, *Carbon*, **36**, 731. (1998)
- 45 E. HERNÁNDEZ, C. GOZE, P. BERNIER, A. RUBIO, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4502. (1999)
- 46 E. HERNÁNDEZ, C. GOZE, P. BERNIER, A. RUBIO, *Appl. Phys. A. Mater*, **68**, 287, (1999)
- 47 R. J. BAIERLE, S. B. FAGAN, R. MOTA, A. J. R. DA SILVA, A. FAZZIO, *Phys. Rev. B* **64**, 085413. (2001)
- 48 E. CRUZ-SILVA, D. CULLEN, L. GU, J. M. ROMO-HERRERA, E. MUÑOZ-SANDOVAL, F. LÓPEZ-URÍAS, D. J. SMITH, H. TERRONES, M. TERRONES, *Hetero-doped Nanotubes: Theory, Synthesis and Characterization of Phosphorous-Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes*, ACS Nano (2008).
- 49 S. B. FAGAN, R. MOTA, R. J. BAIERLE, A. J. R. DA SILVA, A. FAZZIO, *Diam. Relat. Mater*, **12**, 861. (2003)
- 50 M. J. O'CONNELL, S. M. BACHILO, C. B. HUFFMAN, V. C. MOORE, M. S. STRANO, E. H. HAROZ, K. L. RIALON, P. J. BOUL, W. H. NOON, C. KITTRELL, J. MA, R. H. HAUGE, R. B. WEISMAN, R. E. SMALLEY, *Science*, **297** (5581), 593-596. (2002)
- 51 A. M. RAO, P. C. EKLUND, S. BANDOW, A. TCESS, R. E. SMALLEY, *Nature*, **388**, 257. (1997)
- 52 R. S. LEE, H. J. KIM, J. E. FISHER, A. TCESS, R. E. SMALLEY, *Nature*, **388**, 255. (1997)
- 53 M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, *Adv. Phys.* **30**, 139. (1981)

- 54 S. KAZAOUI, N. MINAMI, R. JACQUEMIN, H. KATAURA, Y. ACHIBA, *Phys. Rev. B*, **60**, 13339. (1999)
- 55 J. ZHAO, A. BULDUM, J. HAN, J. P. LU, *Nanotechnology*, **13**, 195. (2002)
- 56 F. SCHEDIN, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, E. W. HILL, P. BLAKE, M. I. KATSNELSON, K. S. NOVOSELOV, *Nature Materials*, **6**, 652. (2007)
- 57 P. GIANNOZZI, R. CAR, G. SCOLES, *J. Chem. Phys.*, **118** (3), 1003. (2003)
- 58 R. G. A. VEIGA, R. H. MIWA, *Phys. Rev. B*, **73**, 245422. (2006)
- 59 F. TOURNUS, J. C. CHARLIER, *Phys. Rev. B*, **71**, 165421. (2005)
- 60 SVETLA D. CHAKAROVA-KACK, E. SCHRODER, B. I. LUNDQVIST, DAVID C. LANGRETH, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 146107. (2006)
- 61 X. PENG, Y. LI, Z. LUAN, Z. DI, H. WANG, B. TIAN, Z. JIA, *Chem Phys Lett*, **376**, 154. (2003)
- 62 S. B. FAGAN, E. C. GIRÃO, J. MENDES FIHO, A. G. SOUZA FILHO, *Int. J. Quantum Chem.*, **106**, 2558. (2006)
- 63 R. Q. LONG, R. T. YANG, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2058. (2001)
- 64 S. B. FAGAN, E. J. G. SANTOS, A. G. SOUZA FILHO, J. MENDENS FILHO, A. FAZZIO, *Chemical Physics Letters*, **437**, 79-82. (2007)
- 65 S. B. FAGAN, A. G. SOUZA FILHO, J. O. G. LIMA, J. MENDES FILHO, O. P. FERREIRA, I. O. MAZALI, O. L. ALVES, M. S. DRESSELHAUS, *Nano Lett.*, **4**, 1285. (2004)
- 66 A. G. SOUZA FILHO, M. ENDO, H. MURAMATSU, T. HAYASHI, Y. A. KIM, E. B. BARROS, N. AKUZAWA, GE. G. SAMSONIDZE, R. SAITO, M. S. DRESSELHAUS, *Phys. Rev. B*, **73**, 235413. (2006)
- 67 M. R. PEDERSON, J. Q. BROUGHTON, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2689. (1992)
- 68 P. M. AJAYAN, T. W. EBBESEN, T. ICHIHASHI, S. IJIMA, K. TANIGAKI, H. HIURA, *Nature*, **362**, 522. (1993)
- 69 A. GOVINDARAJ, B. C. SATISHKUMAR, M. NATH, C. N. R. RAO, *Chem. Mater.*, **12**, 205. (2000)
- 70 J. SLOAN, D. M. WRIGHT, H. G. WOO, S. R. BAILEY, G. BROWN, A. P. E. YORK, K. S. COLEMAN, J. L. HUTCHISON, M. L. H. GREEN, *Chem. Commun.*, **700**, 699. (1999)
- 71 R. R. MEYER, J. SLOAN, R. E. DUNIN-BORKOWSKI, A. KIRKLAND, M. C. NOVOTNY, S. R. BAILEY, J. L. HUTCHISON, M. L. H. GREEN, *Science*, **289**, 1324. (2000)
- 72 D. E. LUZZI, B. W. SMITH, *Carbon*, **38**, 1751. (2000)

- 73 E. HERNÁNDEZ, V. MEUNIER, B. W. SMITH, R. RURALI, H. TERRONES, M. BUONGIORNO NARDELLI, M. TERRONES, D. E. LUZZI, J. C. CHARLIER *Nano Lett.*, **3**, 1037. (2003)
- 74 A. C. DILLON, K. M. JONES, T. A. BEKKEDAHL, C. H. KIANG, D. S. BETHUNE, M. J. HEBEN, *Nature*, **386**, 377-379. (1997)
- 75 K. HIRAHARA, K. SUENAGA, S. BANDOW, H. KATO, T. OKAZAKI, H. SHINOHARA, S. IJIMA, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5384. (2000)
- 76 A. KHLOBYSTOV, D. A. BRITZ, A. ARDAVAN, G. A. D. BRIGGS, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 245507. (2004)
- 77 D. UGARTE, T. STOCKLI, J. M. BONARD, A. CHATELAIN, W. A. D. HEER, *Appl. Phys. A*, **67**, 101. (1998)
- 78 A. KOLESNIKOV, J. M. ZANOTTI, C. K. LOONG, P. THIYAGARAJAN, A. P. MORAVSKY, R. O. LOUTFY, C. J. BURNHAM, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 035503. (2004)
- 79 L. J. LI, A. N. KHLOBYSTOV, J. G. WILTSHIRE, G. A. BRIGGS, R. J. NICHOLAS, *Nature Mater.* **4**, 481 (2005)
- 80 S. B. FAGAN, R. MOTA, A. J. R. DA SILVA, A. FAZZIO, *Phys. Rev. B*, **67**, 205414-1. (2003)
- 81 R. C. C. LEITE, A. R. B. DE CASTRO, *Física do Estado Sólido*, Edgard Blücher, Editora São Paulo, Campinas, UNICAMP, 1978.
- 82 P. HOHENBERG, W. KOHN, *Phys. Rev.*, **136** (3B), 864. (1964)
- 83 W. KOHN, L. J. SHAM, *Phys. Rev.*, **140** (4A), 1333. (1965)
- 84 M. LEVY, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 12, 6062-6065. (1979)
- 85 E. H. LIEB, *Int. J. Quantum Chem.*, **24**, 243-277. (1983)
- 86 SERDAR ÖGÜT, JAMES R. CHELIKOWSKY, AND STEVEN G. LOUIE *Phys. Rev. Lett.*, textbf79 (9) 1770. (1997)
- 87 DMITRIY V. MELNIKOV, AND JAMES R. CHELIKOWSKY *Phys. Rev. B*, textbf69 113305. (2004)
- 88 J. F. JANAK *Phys. Rev. B*, textbf18 7165. (1978)
- 89 JULIUS JELLINEK AND PAULO H. ACIOLI *J. Chem. Phys.*, textbf118 (17) 7783. (2003)
- 90 E. WIGNER, *Trans. Faraday Soc.* , **34**, 678-685. (1938)
- 91 D. M. CEPERLEY, B. J. ALDER, *Phys. Rev. Lett.*, textbf45 (7) 566. (1980)
- 92 J. P. PERDEW, Y. WANG, *Phys. Rev. B*, **45** (13), 244. (1992)
- 93 J. P. PERDEW, A. ZUNGER, *Phys. Rev. B*, **23** (10), 5048. (1981)

- 94 R. G. PARR, W. YANG, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford, New York, 1989)
- 95 C. LEE, W. YANG, R. G. PARR, *Phys. Rev. B*, **37**, 785. (1988)
- 96 A. D. BECKE, *J. Chem. Phys.*, **98**, 7, 5648. (1993)
- 97 J. P. PERDEW, W. YUE, *Phys. Rev. B*, **33** (12), 8800. (1986)
- 98 J. P. PERDEW, *Phys. Rev. B*, **33** (12), 8822. (1986)
- 99 A. D. BECKE, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098. (1988)
- 100 J. P. PERDEW, K. BURKE, M. ERNZERHOF, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 18, 3865. (1996)
- 101 J. P. PERDEW, S. KURTH, A. ZUPAN, P. BLAHA, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (12), 2544. (1999)
- 102 DAVID M. VIANNA, A. FAZZIO, S. CANUTO, *Teoria Quântica de Molécula e Sólidos: Simulação Computacional*, São Paulo: Editora Livraria da Física. (2004)
- 103 J. C. PHILLIPS, L. KLEINMAN, *Phys. Rev.*, **116**(2), 287. (1959)
- 104 B. J. AUSTIN, V. HEINE, L. J. SHAN, *Phys. Rev.*, **127**(1), 276. (1962)
- 105 PHILLIP A. CHRISTIANSEN, YOON S. LEE, KENNETH S. PITZER, *J. Chem. Phys.*, 71, 4445. (1979)
- 106 M. KRAUSS, W. J. STEVENS, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **4**(2), 127-135. (1983)
W. J. STEVENS, M. KRAUSS, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16**, 2921-2930. (1983)
- 107 A. ZUNGER, M. L. COHEN, *Phys. Rev. B*, **18** (10), 5449. (1978)
- 108 D. R. HAMANN, M. SCHLÜTER, C. CHIANG, *Phys. Rev. Lett.*, **43**(20), 1494. (1979)
- 109 G. B. BACHELET, M. SCHÜTER, *Phys. Rev. B*, **25** (4), 2103. (1982)
- 110 G. B. BACHELET, D. R. HAMANN, M. SCHÜTER, *Phys. Rev. B*, **26** (8), 4199. (1982)
- 111 G. P. KERKER, *J. Phys. C: Solid. St. Phys.*, **13**, L189-L184. (1980)
- 112 N. TROULLIER, J. L. MARTINS, *Phys. Rev. B*, **43**(3), 1993. (1991)
- 113 N. TROULLIER, J. L. MARTINS, *Phys. Rev. B*, **43**(11), 8861. (1991)
- 114 D. VANDERBILT, *Phys. Rev. B*, 41, 7892. (1990)
- 115 R. W. SHAW, W. A. HARRISON, *Phys. Rev.*, **163** , 604. (1967)
- 116 JOSÉ M. SOLER, E. ARTACHO, J. D. GALE, A. GARCÍA, J. JUNQUERA, P. ORDEJÓN, D. SÁNCHEZ-PORTAL, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 2745-2779. (2002)

- 117 H. J. MONKHORST, J. D. PACK, *Phys. Rev. B*, **13** (12), 5188. (1976)
- 118 D. J. CHAD, M. L. COHEN, *Phys. Rev. B*, **8**, 5747. (1973)
- 119 J. D. PACK, H. J. MONKHORST, *Phys. Rev. B*, **16**, 4, 1748. (1977)
- 120 J. JUNQUERA, O. PAZ, D. SANCHEZ-PORTAL, E. ARTACHO, *Phys. Rev. B*, **64**, 235111. (2001)
- 121 O. F. SANKEY, D. J. NIKLEWSKI, *Phys. Rev. B*, **40**, 3979. (1989)
- 122 S. HUZINAGA, *Comput. Phys. Rep.*, **2**, 279 (1985); S. HUZINAGA *et al.*, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations* (Elsevier Science, Amsterdam, 1984).
- 123 D. SÁNCHEZ-PORTAL, E. ARTACHO, J. M. SOLER, *J. Phys.: Condensed Matter*, **8**, 3859. (1996)
- 124 E. ARTACHO, D. SÁNCHEZ-PORTAL, P. ORDEJÓN, A. GARCÍA, J. M. SOLER, *Phys. Status Solidi B*, **215**, 809. (1999)
- 125 D. POREZAG, TH. FRAUENHEIM, TH. KÖHLER, G. SEIFERT, R. KASCHNER, *Phys. Rev. B* **51**, 12, 947. (1995)
- 126 ANDREW P. HORSFIELD *Phys. Rev. B* **56**, 6594. (1997)
- 127 S. F. BOYS, F. BERNADI, *Mol. Phys.*, **19**, 553. (1970)
- 128 GORDON K. ANDERSON, MINREN LIN, *Inorganic Syntheses*, **28**, 60-63. (2007)
- 129 MURAT KILIÇ, ZEKIYE ÇINAR, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **808**, 53-61. (2007)
- 130 B. BAK, D. CHRISTENSEN, W. B. DIXON, L. HANSEN-NYGAARD, J. RAPSTRUP-ANDERSEN, *J. Chem Phys.*, **37** (9), 2027. (1962)
- 131 F. EIKELSCHULTE, S. YAKOVENKO, D. PASCHEK, A. GEIGER, *Liq. Cryst.*, **27** (9), 1137. (2000)
- 132 Y. ZHAO, D. G. TRUHLAR, *J. Phys. Chem. A*, **110**(15), 5121-5129. (2006)
- 133 H. S. KANG *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9839-9843. (2005)
- 134 SOLANGE. B. FAGAN, *Funcionalização de Nanotubos de Carbono*, Tese de Doutorado, UFSM, 2003
- 135 O. P. FERREIRA, L. OTUBO, O. L. ALVES, A. L. AGUIAR, J. J. ALVES DA SILVA, J. MENDES FILHO, A. G. SOUZA FILHO, S. B. FAGAN, *Carbon*. (2008)
- 136 Y. HASE, O. L. ALVES, *Vib. Spectrosc.*, **6**, 225. (1994)