

Marciano Alves Carneiro

*Cálculos de primeiros princípios das propriedades
eletrônicas e vibracionais de nanotubos de carbono
funcionalizados ou sobre strain*

Niterói
20 de julho de 2009

Marciano Alves Carneiro

Cálculos de primeiros princípios das propriedades eletrônicas e vibracionais de nanotubos de carbono funcionalizados ou sobre strain

Tese apresentada no Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:
Pedro Venezuela

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE FÍSICA

Niterói
20 de julho de 2009

“So Long, and Thanks for All the Fish”

The Hitchhiker of the Galaxy

Douglas Adams

Aos meus pais.

Agradecimentos

- Ao Professor Dr. Pedro Venezuela, pela orientação, pela paciência e pela liberdade de trabalho.
- Ao Dr. Marcos Dionízio pela grande ajuda e assistência com o Linux e com o SIESTA, pelos scripts e todas as soluções que só ele é capaz. Um exemplo pelo seu profissionalismo e principalmente pelo seu caráter.
- À Professora Dra. Solange B. Fagan, que sempre disponibilizou uma fração de seu tempo para uma produtiva discussão e por meus períodos de trabalho na UNIFRA, em Santa Maria - RS.
- À Dra. Ivana Zanella, pela grande ajuda com o cálculo dos modos vibracionais.
- Ao Galha, pela força, principalmente na época da qualificação.
- Aos demais amigos da “Caverna Brás”, pelas madrugadas filosóficas, pelas frutíferas discussões e pela amizade.
- A todos os amigos e colegas da pós-graduação que comigo conviveram nessa jornada.
- À minha família.
- Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Resumo

O objetivo desta tese é o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de nanotubos de carbono de parede única (SWNTs) sob diferentes condições, tais como nanotubos funcionalizados covalentemente, encapsulando moléculas ou sujeitos a tensão ou compressão.

Para tratar as propriedades dos nanotubos, utilizamos uma abordagem computacional de cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementados no programa SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), com as aproximações da densidade local e do gradiente da densidade como termos de troca e correlação. As interações entre elétrons e íons foram descritas pela aproximação do pseudopotencial.

Para os nanotubos funcionalizados covalentemente, fizemos uma investigação sobre as propriedades energéticas e eletrônicas de nanotubos metálicos (5,5) de parede única (SWNTs) interagindo com radicais de um aminoácido, a alanina. Obtivemos que quando a alanina se encontra mais fortemente ligada, todos os átomos de carbono do nanotubo permanecem com hibridização sp^2 , mantendo as características de um sistema de elétrons π do tubo pristina e seu caráter metálico.

Em seguida, realizamos o estudo de nanotubos de carbono de diferentes quiralidades encapsulando moléculas lineares a base de carbono, as poliinas. Calculamos as propriedades eletrônicas e vibracionais das poliinas isoladas e encapsuladas, dos nanotubos pristina e encapsulando as poliinas. Observamos que quando encapsuladas, a poliinas sempre apresentam diminuição em suas freqüências de vibração, enquanto nos nanotubos que as encapsulam não é observada variação nas freqüências para tubos de diâmetro grande.

Para finalizar, submetemos os nanotubos a tensões e compressões axiais (*strains*) e analisamos as possíveis alterações estruturais e das propriedades eletrônicas e vibracionais, tentando estabelecer uma relação entre elas. Observa-se que a aplicação de strain provoca alterações nas propriedades vibracionais dos nanotubos, com as freqüências identificadas como as bandas G e RBM aumentando monotonicamente com o strain. Além disso, identificamos transições estruturais em compressões críticas que afetam fortemente as freqüências de RBM e eventualmente da banda G. Também observamos alterações no comportamento do gap dos nanotubos em função do strain.

Abstract

The goal of this thesis is the study of the structural, electronic and vibrational properties of single wall carbon nanotubes (SWNTs) under different conditions, such as covalently functionalized nanotubes, nanotubes encapsulating molecules and nanotubes under tension or compression.

To determine the nanotubes properties, we use a computational first principles approach, based on the Density Functional Theory (DFT), as implemented in the SIESTA code (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), with the local density and generalized gradient approximations for the exchange-correlation terms. Electrons-ions interactions are described by the pseudopotential approximation.

For covalently functionalized nanotubes we investigated the electronic and energetic properties of metallic nanotubes SWNT (5,5) interacting with radicals of an aminoacid, the alanine. We show that when the alanine is most hardly bound to the nanotube all atoms in the nanotube preserve their sp^2 hybridization, keeping the characteristic of a π -electrons system and its metallic behaviour.

We also studied different chiralities carbon nanotubes encapsulating linear carbon molecules, the polyynes. We calculated the electronic and vibrational properties of isolated and encapsulated polyynes. We see that when encapsulated, the polyynes always present a downshift in their vibrational frequencies, while for large diameter nanotubes the changes in the vibrational frequencies are not significant.

Concerning carbon nanotubes under tension and compression, we analyzed the structural, electronic and vibrational properties changes. We show that strain leads to modifications of the vibrational properties of the nanotubes. The frequencies of the G band and the radial breathing mode (RBM) band increase monotonically with strain. Besides, we identify structural transitions for critical compressions that affect significantly mostly the RBM frequencies and also sometimes the G band frequencies. We also report the modifications in the nanotubes energy gaps as a function of strain.

Sumário

1. Introdução	1
1.1 Sobre nanotubos de carbono	1
1.2 Espectroscopia Raman de nanotubos de carbono	4
1.3 Nossa proposta	8
2. Metodologia	10
2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	11
2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	14
2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn	14
2.2.2 Equações de Kohn-Sham	15
2.2.3 Potencial de Troca e Correlação	18
2.3 Teoria do Pseudopotencial	18
2.3.1 Pseudopotenciais de norma conservada	20
2.3.2 Pseudopotenciais de Troullier-Martins	22
2.4 Energia total no espaço dos momentos	23
2.5 Orbitais Atômicos	28
2.6 Correções de Base	29
2.7 Modos Normais de Vibração	30
3. Radicais de alanina adsorvidos em nanotubos de carbono pristina e carboxilados	35
3.1 Radicais de COOH, NH e NH ₂ adsorvidos em nanotubos de carbono	36
3.2 Radicais de alanina adsorvidos em nanotubos de carbono pristina	40
3.3 Radicais de alanina adsorvidos em nanotubos de carbono carboxilados	49
3.4 Conclusões	52

4. Nanotubos de carbono encapsulando poliinas	53
4.1 Propriedades gerais	53
4.1.1 Poliinas no vácuo	54
4.1.2 Poliinas encapsuladas em SWNTs	57
4.2 Propriedades vibracionais	66
4.2.1 Modos normais de vibração das poliinas no vácuo	66
4.2.2 Modos normais de vibração das poliinas encapsuladas em SWNTs	68
4.2.3 Modos normais de vibração dos SWNTs encapsulando poliinas	70
4.3 Conclusões	75
5. Nanotubos de carbono sujeitos a strains uniaxiais	76
5.1 Propriedades vibracionais, eletrônicas e estruturais	77
5.2 Conclusões	88
6. Conclusões finais	89
Apêndice A	99

1 Introdução

1.1 Sobre nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono (CNTs) foram descritos pela primeira vez no início da década de 1990 [1] e rapidamente se converteram em um objeto de intenso estudo dentro de diversas áreas da ciência, devido às suas interessantes propriedades eletrônicas e mecânicas, representando grande versatilidade funcional.

Podemos imaginar um nanotubo de carbono como uma folha de grafeno enrolada, onde sua quiralidade e diâmetro são determinados pela maneira como a folha é enrolada. O enrolamento acontece pela união de dois pontos cristalograficamente equivalentes, conectados por um vetor quiral \vec{C} . Este vetor é uma combinação de vetores da base da rede do grafeno (\vec{a}_1 e \vec{a}_2):

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m), \quad (1)$$

onde n e m são inteiros. Tais índices constituem uma forma de identificação, classificando nanotubos a partir da combinação de n e m . Os tubos com índices $(n,0)$ e (m,m) são denominados, respectivamente de *zig-zag* e *armchair*. Os demais são conhecidos como nanotubos quirais [2]. A figura 1 traz uma representação de cada um desses tubos.

Quando uma folha de grafeno é enrolada para formação do nanotubo, uma nova condição periódica de contorno é introduzida, limitando os valores permitidos dos vetores de onda na direção circunferencial, e assim, os estados eletrônicos em um nanotubo infinitamente longo são linhas paralelas no espaço \vec{k} , contínuas ao longo do eixo do tubo e quantizadas ao longo da circunferência. Assim, numa primeira aproximação, as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono podem ser baseadas no fato que sua estrutura eletrônica é próxima à do grafeno, onde a superfície de Fermi do grafeno é constituída por pontos nos vértices do hexágono que representa a zona de Brillouin (ZB), chamados de pontos K. Assim, somente os nanotubos onde os pontos K se encontram sobre os vetores de onda permitidos são metálicos [3], isto ocorre sempre que $n-m$ é

múltiplo de 3. Essa relação entre os índices dos nanotubos e suas propriedades eletrônicas é suportada por cálculos de primeiros princípios, exceto para tubos de diâmetro muito pequeno. Para os tubos (m,m) , sempre existem estados cruzando os pontos nas extremidades da primeira ZB, e portanto todos os tubos *armchair* são metálicos. Os nanotubos podem ser de camada única (*single wall nanotubes* – SWNTs) ou de múltiplas camadas (*multi wall nanotubes* – MWNTs).

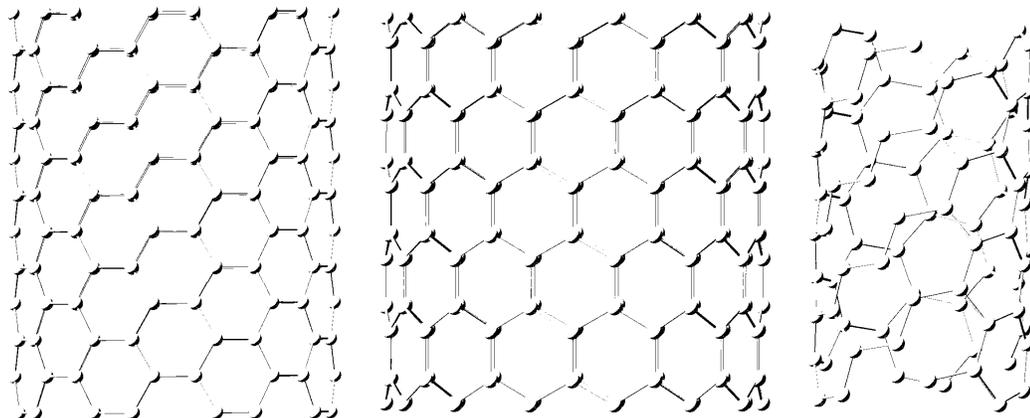


Figura 1: Representação esquemática de nanotubos de carbono (8,8) (à esquerda), (10,0) (ao centro) e (6,3) (à direita). Esses tubos contem, respectivamente, 6, 3 e 1 células unitárias.

As ligações tipo sp^2 do grafeno são 33% mais fortes que as ligações sp^3 do diamante, a substância mais dura na natureza. A grande resistência a tensão mecânica dos nanotubos é próxima daquela do grafeno, contudo a forma cilíndrica proporciona aos nanotubos uma grande estabilidade estrutural também sobre compressão. O módulo de Young de nanotubos em *bundles* pode chegar a 1 TPa. Devido a sua resistência e flexibilidade, CNTs podem ser usados para a fabricação de fibras que por sua vez podem ser utilizadas na confecção de tecidos ultra-resistentes.

A condutividade térmica de nanotubos ao longo de seu eixo é superior a de qualquer outro material, inclusive o diamante, devido à resistência e dureza de suas ligações sp^2 e ao caráter unidimensional que fortemente limita os processos de espalhamento. Por essa propriedade, os nanotubos podem ser utilizados, por exemplo, na dissipação térmica em microprocessadores [4].

As propriedades eletrônicas únicas dos nanotubos, em particular os SWNTs, fazem deles componentes ideais para circuitos eletrônicos. Contudo a integração de nanotubos a dispositivos

eletrônicos é uma aplicação considerada de mais longo prazo, com previsão de comercialização de produtos em poucas décadas. Tanto SWNTs metálicos como semicondutores possuem características comparáveis com os melhores materiais eletrônicos atualmente disponíveis. Os recentes avanços na separação [5,6] de SWNTs com diferentes propriedades eletrônicas têm possibilitado o desenvolvimento de transistores e interconectores em larga escala. Atualmente, gigantes da indústria de semicondutores como IBM, Intel e AMD produzem comercialmente transistores baseados em silício com tecnologia de 45 nm. Essas tecnologias são periodicamente suplantadas por gerações de novos produtos e em uma estimativa conservadora, os menores transistores baseados em silício, de geração 16 nm, devem chegar ao mercado não antes de 2013 [7,8]. A partir de então, a continuidade deste processo pode ser vislumbrado apenas se a nanotecnologia for controlada e utilizada em larga escala. Nesse sentido, os SWNTs, com diâmetros de ~ 1 nm, já foram utilizados na construção de transistores de efeito de campo (FET – field-effect transistors) [9-11].

Além dos transistores, nanotubos também podem ser usados como interconectores devido às suas características metálicas. Interconectores baseados em cobre, em escala nanométrica, têm sua resistividade aumentada devido a fenômenos relacionados ao tamanho [12]. Contrariamente, nanotubos de carbono exibem um fluxo balístico de elétrons com livre caminho médio de muitos micrometros, e são capazes de conduzir grandes densidades de corrente [13].

Na área biológica, o efeito terapêutico de drogas está constantemente sendo aperfeiçoado pelo desenvolvimento de novos veículos de entrega, tais como vírus, polímeros e nanopartículas. O uso de vetores virais levanta preocupações quanto à segurança e outros veículos considerados mais seguros apresentam baixa capacidade de penetração no interior das células. Inversamente, nanotubos de carbono são facilmente absorvidos pelas células e após modificações de sua superfície, apresentam baixa toxicidade por períodos de alguns dias [14-16]. Nanotubos são hidrofóbicos e por isso, insolúveis em meios líquidos biológicos e desta forma, vários métodos são explorados para funcionalizá-los tornando-os solúveis. A funcionalização consiste na adição de átomos e moléculas à parede ou pontas dos nanotubos, através de ligações covalentes ou não covalentes. A funcionalização também pode ser realizada através da substituição de átomos de carbono do tubo por outras espécies de átomos ou então através do encapsulamento de moléculas em seu interior. Os nanotubos funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas e mecânicas que são substancialmente diferentes dos nanotubos não funcionalizados. Essas estruturas

quimicamente modificadas podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos nanotubos com moléculas orgânicas e biológicas, com outros grupos químicos como fármacos ou moléculas tóxicas e até mesmo com vírus e bactérias, fazendo-os capazes de detectar pequenos traços da espécie alvo com alta seletividade [2]. Em métodos não covalentes, moléculas como RNA e DNA tem sido usados para tornar os nanotubos solúveis [17,18]. A funcionalização covalente permanece como o método mais comum, principalmente com a adsorção de grupos carboxílicos e amina nas extremidades e paredes dos nanotubos.

Adicionalmente às inúmeras utilidades para nanotubos até aqui descritas, muitas outras já foram testadas em caráter experimental, como por exemplo, na fabricação de dispositivos como supercapacitores [19], células solares [20] e células de combustível [21].

1.2 Espectroscopia Raman de nanotubos de carbono

A espectroscopia Raman ressonante é largamente utilizada para o estudo e caracterização de nanotubos de carbono, por representar um método de medida não invasivo e não destrutivo, operando em temperatura ambiente e sem a necessidade de condições especiais, como vácuo. Como as energias de transição óticas dos nanotubos são dependentes da quiralidade e do diâmetro [22-24], a espectroscopia Raman representa uma poderosa ferramenta para o estudo de propriedades eletrônicas e vibracionais de nanotubos. Além disso, mudando-se a energia de excitação do laser e combinando-se experimento e teoria, pode-se determinar a população de um específico nanotubo em uma amostra. Desta forma, um entendimento do espectro Raman de nanotubos é importante tanto do ponto de vista científico como de aplicações.

Diferentemente do espalhamento de Rayleigh, que é um espalhamento elástico da luz, o espalhamento Raman é um espalhamento inelástico da radiação eletromagnética quando esta interage com os modos normais de vibração de um material. O espalhamento inelástico é caracterizado pela mudança na frequência da radiação quando espalhada, podendo ter frequência maior ou menor que a da radiação incidente. A diferença entre as frequências das radiações incidente e espalhada é relacionada à criação ou aniquilação de fônons na rede.

Em um processo de espalhamento Raman de primeira ordem, um fóton incide na amostra criando um par elétron-buraco. Em seguida, o elétron é espalhando por um fônon e se recombina

com o buraco, emitindo o fóton espalhado. Nesse processo, um fônon pode ser criado (processo *Stokes*) ou aniquilado (processo *anti-Stokes*). No processo Stokes, o fóton espalhado tem energia menor do que o fóton incidente, pois parte de sua energia foi transferida à amostra, com a criação do fônon. No processo anti-Stokes, o fóton espalhado tem energia maior do que o fóton incidente, sendo esta diferença relacionada à energia do fônon aniquilado no processo [25]. A figura 2 ilustra os processos Raman, assim como os processos de espalhamento Rayleigh e de absorção no infravermelho.

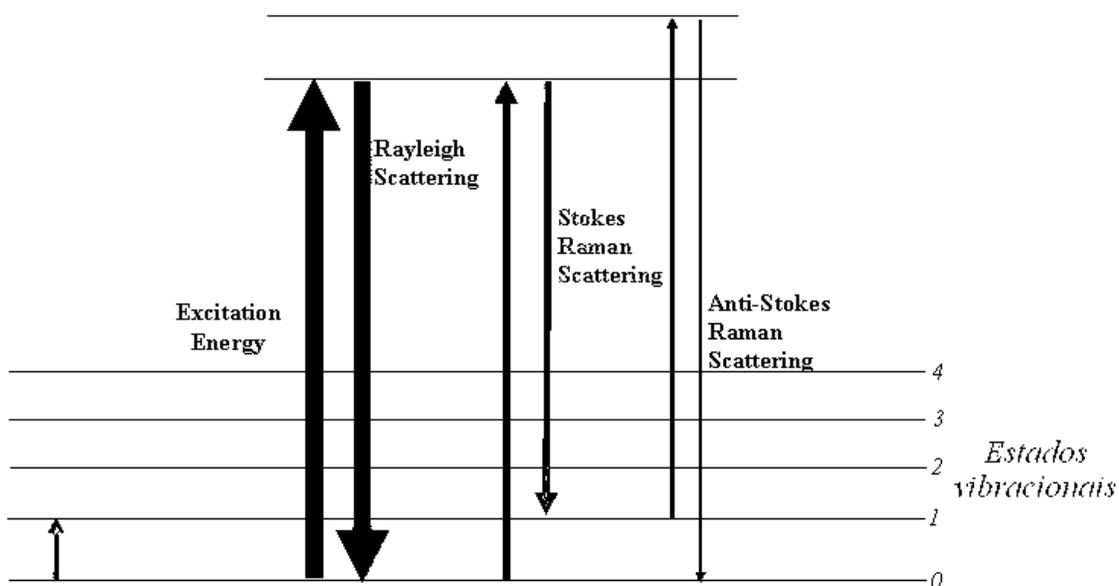


Figura 2: Representação esquemática do processo de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes, anti-Stokes e de absorção na faixa do infravermelho [26]. No espalhamento Rayleigh, o fóton é espalhado sem alteração de sua energia. No espalhamento Raman, o fóton interage com a matéria criando ou aniquilando um fônon e conseqüentemente, alterando sua energia. Cada estado vibracional corresponde a um modo normal de vibração.

Um átomo possui 3 graus de liberdade para vibrar. No grafeno, que possui 2 átomos por célula unitária, existem ao todo 6 graus de liberdades e desta forma, 6 modos normais de vibração serão observados e assim. Desta forma, um nanotubo de carbono que possui N átomos em sua célula unitária possuirá 3N modos normais de vibração. Contudo, nem todos esses modos vibracionais são ativos em Raman, sendo os modos ativos passíveis de serem obtidos via teoria de grupos. Os modos ativos em Raman são aqueles de simetria A_{1g} , E_{1g} e E_{2g} , que formam a

chamada banda G. Nessa banda, os átomos de carbono deslocam-se tangencialmente ao eixo do tubo, podendo oscilar nas direções transversal ou longitudinal, dando origem aos modos transversal ótico (TO) e longitudinal ótico (LO). Estes modos ativos são esquematicamente representados na figura 3:

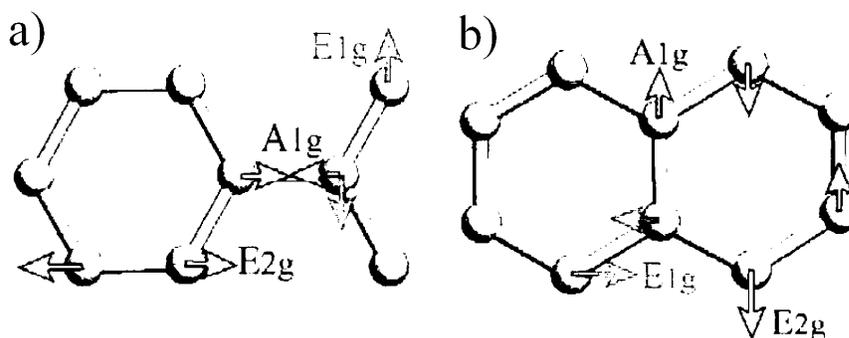


Figura 3: Representação esquemática dos modos normais de vibração ativos em Raman por simetria, em tubos armchair em a) e ziz-zag em b) [27].

O espectro Raman de SWNTs apresenta dois picos para a banda G, observados entre 1500 e 1600 cm^{-1} , que são denominados por G^+ e G^- [28]. Para tubos semicondutores, esses modos são identificados como fônons LO e TO respectivamente, enquanto que para tubos metálicos, G^+ corresponde aos fônons TO e G^- aos fônons LO. Portanto, a localização dos picos G para tubos metálicos é oposta àquela para tubos semicondutores [29]. Além disso, também se observam diferenças no formato dos picos da banda G para tubos semicondutores e metálicos. Nos tubos semicondutores, ambos os picos são finos, enquanto nos metálicos, o pico G^- é alargado. Assim, a banda G pode ser usada na caracterização de nanotubos, diferenciando tubos metálicos de semicondutores [28]. Tanto para tubos semicondutores como metálicos, a posição do pico G^- depende do diâmetro do tubo, tendo menor frequência para menores diâmetros, enquanto a posição do pico G^+ é substancialmente independente do diâmetro [28].

O modo de respiração radial (radial breathing mode – RBM) é um modo vibracional totalmente simétrico associado com a vibração dos átomos de carbono em uma direção radial em relação ao eixo do nanotubo. A banda a ele associada é observada no espectro Raman em frequências mais baixas que as da banda G e cálculos teóricos e experimentais mostram que a frequência deste modo é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo [30-32], obedecendo à equação

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B, \quad (2)$$

onde os parâmetros A e B são determinados experimentalmente.

O espectro de banda dos modos radiais de uma amostra contendo uma variedade de nanotubos (n,m) é fortemente dependente da energia do laser incidente, pois transições óticas em nanotubos de diferentes diâmetros entram em ressonância com diferentes energias do laser. Desta forma, as medidas do espectro Raman dos modos RBM com lasers incidentes de diferentes energias representam um bom método para caracterizar a distribuição de diâmetros (n,m) de uma amostra de nanotubos.

A figura 4 mostra o espectro Raman de nanotubos semicondutores e metálicos sobre um substrato a base de silício:

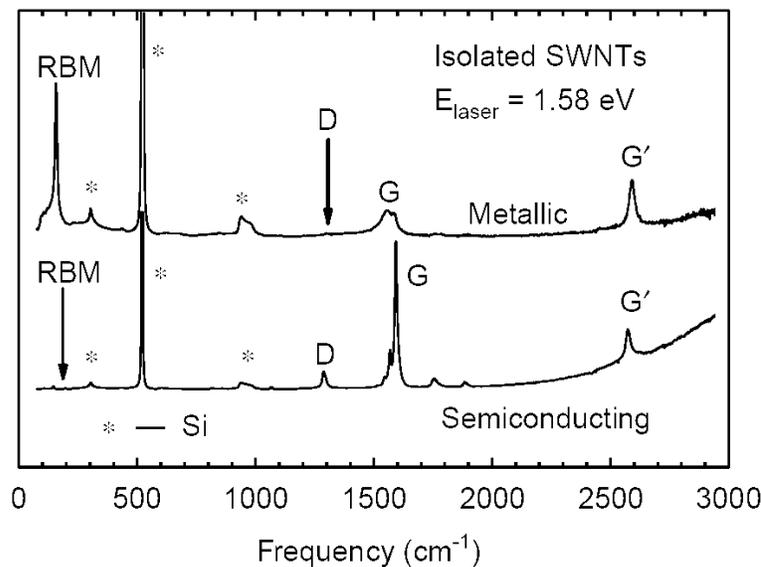


Figura 4: Espectro Raman para nanotubos de carbono metálicos (acima) e semicondutores (abaixo). O espectro mostra as bandas características de nanotubos (RBM, G, G' e D). As bandas sinalizadas por “*” são referentes ao substrato a base de silício [32].

Além dos modos de respiração radial e da banda G, há as bandas G' e D, sendo esta última, presente em vários materiais a base de carbono e é associada à desordem estrutural no

cristal. Estas bandas são originadas em processos de dupla ressonância e não serão tratadas em nosso trabalho.

Na nomenclatura de modos normais de vibração de íons vibrando em uma rede, dizemos que um modo normal de frequência angular ω está no n -ésimo estado excitado. Esta nomenclatura pode ser inadequada quando descrevemos processos em que energia é trocada entre modos normais ou entre modos normais e outros sistemas, tais como elétrons, nêutrons incidentes ou raios X. Usualmente, a linguagem de modos normais é substituída por descrição corpuscular equivalente que é análoga à terminologia usada na teoria quântica do campo eletromagnético, onde ao invés de nos referirmos aos números quânticos n de excitação de um modo normal de frequência angular ω da radiação em uma cavidade, utilizamos o número n de fótons associados a esta frequência que estão presentes. Da mesma maneira, ao invés de nos referirmos ao n -ésimo estado excitado de um modo normal de vibração de frequência angular ω , dizemos que existe n fônons deste tipo no material. Embora a linguagem de fônons seja mais conveniente que aquela dos modos normais, as duas nomenclaturas são completamente equivalentes.

1.3 Nossa proposta:

O objetivo desta tese é o estudo das propriedades eletrônicas e vibracionais de nanotubos de carbono de parede única (SWNTs), através de uma abordagem de primeiros princípios, sob diferentes condições, como funcionalizados covalentemente, encapsulando moléculas ou tubos pristina (não funcionalizados) sujeitos a tensão ou compressão.

No capítulo 2 fazemos a descrição da metodologia teórica usada nesta tese, baseada em uma das abordagens mais populares e largamente utilizadas na resolução de sistemas de elétrons interagentes, a Teoria Funcional Densidade (DFT).

No capítulo 3, descrevemos os estudos realizados com nanotubos funcionalizados covalentemente por um aminoácido, a alanina. Investigamos várias configurações de funcionalização e analisamos as propriedades eletrônicas dos produtos resultantes. Tais propriedades são estudadas com o objetivo de analisar as diferentes maneiras como este aminoácido pode ser adsorvido na superfície de SWNTs e as conseqüentes modificações observadas em suas propriedades originais.

No capítulo 4, realizamos o estudo de nanotubos de carbono de diferentes quiralidades encapsulando moléculas lineares a base de carbono, as poliinas. Inicialmente fazemos uma breve análise das poliinas no vácuo. Em seguida, calculamos os modos normais de vibração destas cadeias e dos nanotubos identificando, via simetrias, aqueles modos que são ativos em Raman. O próximo passo é o encapsulamento das cadeias no interior dos nanotubos, com as propriedades eletrônicas do material híbrido sendo analisadas. Por último, calculamos os modos normais do material híbrido, comparando as frequências ativas em Raman com aquelas dos tubos e das cadeias isoladas, analisando possíveis alterações nestas frequências. Também comparamos nossos resultados com dados experimentais e teóricos presentes na literatura.

No capítulo 5, submetemos os nanotubos de carbono pristina a *strains* (tensões ou compressões) uniaxiais e calculamos o espectro vibracional, identificando os modos ativos em Raman e analisamos nossas estruturas de banda eletrônica. Em seguida analisamos as possíveis mudanças estruturais dos nanotubos com o strain, buscando estabelecer relações com as alterações nas propriedades eletrônicas e vibracionais em função do strain.

No capítulo 6 apresentamos as conclusões finais deste trabalho.

2 Metodologia

As informações sobre a estrutura eletrônica de um sistema estão contidas em suas funções de onda. Para a obtenção de tais funções de onda é necessário encontrar a solução da equação de Schrödinger independente do tempo para o sistema constituído de N núcleos e n elétrons,

$$\hat{H}\Psi(\bar{q}_i; \bar{q}_\alpha) = E\Psi(\bar{q}_i; \bar{q}_\alpha), \quad (2.1)$$

onde \bar{q}_i e \bar{q}_α representam respectivamente as coordenadas eletrônicas e nucleares e \hat{H} é o operador Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{\beta>\alpha}^N \sum_{\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_\alpha e^2}{R_{i\alpha}} - \sum_{i>j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (2.2)$$

Nesta equação, utiliza-se a notação $R_{\alpha\beta}$ para representar a distância entre os núcleos α e β ; $R_{i\alpha}$ é a distância entre o elétron i e o núcleo α ; r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j . O primeiro termo no Hamiltoniano é o operador energia cinética dos núcleos, o segundo, operador energia cinética dos elétrons, o terceiro, operador energia potencial de repulsão entre os núcleos, o quarto, operador energia de atração dos elétrons pelos núcleos e o último termo, o operador energia potencial entre os elétrons. Nesse Hamiltoniano assume-se que todos os elementos do sistema são massas pontuais e efeitos relativísticos são negligenciados.

Como praticamente a totalidade dos sistemas tratados são sistemas de muitos corpos, a solução exata da equação de Schrödinger é impossível. Para tal solução é necessária a adoção de aproximações que buscam a simplificação do problema.

A primeira dessas simplificações é a aproximação de Born-Oppenheimer que desacopla os movimentos eletrônicos e nucleares, permitindo que a função de onda do sistema seja escrita como produto das funções de onda eletrônicas e nucleares.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) representa grande simplificação, ao trocar a função de onda como grandeza fundamental do sistema pela densidade eletrônica e assim, a energia do sistema é escrita como funcional da densidade. Tal funcional da energia é universal, permitindo a troca do sistema interagente por um sistema auxiliar simplificado, cujo estado fundamental tem a mesma densidade eletrônica do sistema interagente. A Teoria do Funcional da Densidade leva a equações que são resolvidas autoconsistentemente a partir da densidade de carga. Contudo, a densidade de carga é conhecida a partir da função de onda do sistema, que só é disponível a partir da solução das equações do sistema. Desta forma, é necessária uma descrição previa desta função de onda. Uma possibilidade é a utilização de uma combinação linear de orbitais atômicos como base para tal descrição, utilizada como função partida na resolução autoconsistente.

A aproximação do pseudopotencial é baseada na idéia de que apenas os elétrons de valência de um sistema são envolvidos nas ligações e, portanto, somente eles devem ser considerados na densidade eletrônica. Os demais elétrons, chamados elétrons de caroço, são de mais baixa energia e basicamente criam um potencial eletrostático que blindo o potencial iônico sobre os elétrons de valência. Assim, os íons blindados pelos elétrons de caroço podem ser substituídos por potenciais efetivos, os pseudopotenciais.

Na aproximação de supercélula, uma fração mínima do sistema é utilizada. Essa fração é repetida com uma dada periodicidade em certas direções do espaço, gerando-se um sólido infinito, como um cristal.

As principais dessas aproximações são descritas em maiores detalhes nas seções que se seguem.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma primeira consideração diz respeito à grande diferença de massa entre núcleos e elétrons: a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons ($m_\alpha \gg m_e$), conseqüentemente os elétrons se movem muito mais rapidamente que os núcleos de forma que reagem quase instantaneamente ao movimento dos núcleos. Para cada configuração dos núcleos em particular, existe um determinado estado fundamental. Assim, na aproximação de Born-

Oppenheimer os movimentos nuclear e eletrônico são separados e a função de onda pode ser escrita como o produto de funções de onda eletrônica e nuclear:

$$\Psi(q_i; q_\alpha) = \Psi_{el}(q_i; q_\alpha) \Psi_N(q_\alpha) \quad (2.3)$$

Dessa forma, a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico é

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN}) \Psi_{el} = U \Psi_{el}, \quad (2.4)$$

com o Hamiltoniano puramente eletrônico \hat{H}_{el} sendo

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (2.5)$$

Incluindo a repulsão nuclear, o Hamiltoniano eletrônico é $\hat{H}_{el} + V_{NN}$, sendo o termo de repulsão nuclear

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}. \quad (2.6)$$

A energia U em (2.4) é a energia eletrônica acrescida da energia da repulsão nuclear. As distâncias internucleares $R_{\alpha\beta}$ em (2.6) não são variáveis, mas são fixas em algum valor constante. As funções de onda eletrônicas e as energias dependem parametricamente da configuração nuclear:

$$\Psi_{el} = \Psi_{el,n}(q_i; q_\alpha)$$

$$U = U_n(q_\alpha).$$

Na equação (2.4), as variáveis são as coordenadas eletrônicas. A quantidade V_{NN} é independente destas coordenadas e é uma constante para uma dada configuração nuclear. A omissão de uma constante no Hamiltoniano não afeta a função de onda, mas simplesmente decresce cada autovalor de energia por essa constante. Omitindo V_{NN} em (2.4):

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}, \quad (2.7)$$

onde a energia puramente eletrônica E_{el} é relacionada com a energia eletrônica por:

$$U = E_{el} + V_{NN}. \quad (2.8)$$

Assim pode-se resolver a equação (2.7) e posteriormente apenas acrescentar a repulsão internuclear a E_{el} .

Se a equação de Schrödinger for resolvida, o próximo passo é levar em conta os movimentos nucleares. Anteriormente foi assumido que elétrons movem-se muito mais rapidamente que os núcleos. Quando o núcleo sofre uma pequena mudança em sua configuração, como por exemplo de q' para q'' , os elétrons imediatamente ajustam-se à mudança, com sua função de onda mudando de $\Psi_{el}(q_i; q'_\alpha)$ para $\Psi_{el}(q_i; q''_\alpha)$ e a energia eletrônica de $U(q'_\alpha)$ para $U(q''_\alpha)$. Assim, quando o núcleo se move, a energia eletrônica varia lentamente como uma função de parâmetros que definem a configuração nuclear, e $U(q_\alpha)$ torna-se a energia pontencial para o movimento nuclear. Desse modo, a equação de Schrödinger para o movimento nuclear é:

$$\hat{H}_N \Psi_N = E \Psi_N \quad (2.9)$$

$$\hat{H}_N = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}). \quad (2.10)$$

As variáveis na equação de Schrödinger nuclear são as coordenadas nucleares, simbolizadas por q_{α} .

A equação 2.8 pode ser resolvida através de algoritmos clássicos de integração e equações de Newton. Contudo, ainda há um sistema de n elétrons interagentes e deve-se resolver a equação eletrônica remanescente. Uma possibilidade a ser utilizada é a Teoria do Funcional da Densidade.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Resolver o sistema de n elétrons interagentes e encontrar sua função de onda implica em resolver um problema de $3n$ variáveis (função de onda para cada elétron). Para um sistema com algumas dezenas de átomos, isto pode se tornar computacionalmente inviável. A alternativa mais popular e largamente usada é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), onde a grandeza fundamental do sistema não é a função de onda, mas sim a sua densidade eletrônica, que depende de apenas 3 variáveis (densidade em três dimensões).

2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A DFT é baseada em dois teoremas de Hohenberg e Kohn [33], que demonstram que obtendo-se a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental, obtém-se a energia do estado fundamental de maneira exata:

Teorema I: Para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, tal potencial é determinado unicamente, exceto por uma constante aditiva, pela densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

Assim, já que o hamiltoniano é totalmente determinado, exceto por uma mudança constante na energia, implica que as funções de onda para todos os estados são determinados. Dessa forma, todas as propriedades do sistema são completamente determinados dado somente a densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

$$n_0(\vec{r}) \rightarrow \hat{V}_{ext} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi_i \rightarrow \text{todas as propriedades do sistema.}$$

Teorema II: Para qualquer potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, pode ser definido um funcional universal para a energia $E[n]$ em termos da densidade $n(\vec{r})$. Quando o funcional da energia $E[n]$ é minimizado, o valor obtido é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata no estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

Desta forma, o funcional $E[n]$ sozinho é suficiente para determinar a energia e a densidade do estado fundamental.

Contudo, sozinhos os teoremas de Hohenberg e Kohn não fornecem um método operacional para a resolução de um sistema.

2.2.2 Equações de Kohn-Sham

O ponto central nas idéias de Kohn e Sham [34] é a troca do complicado sistema de muitos corpos interagentes por um sistema auxiliar que pode ser resolvido mais facilmente. Assim, eles assumem que a densidade do estado fundamental do sistema interagente é igual ao de um sistema não interagente. Isto leva a equações de partículas independentes para o sistema não interagente que pode ser considerado exatamente solúvel, com todos os termos de muitos corpos incorporados em um funcional da densidade de troca e correlação.

Assim, o funcional da energia é descrito como:

$$E[n] = \int V_{ex}(\vec{r})n(\vec{r})d(\vec{r}) + F[n], \quad (2.11)$$

com $F[n]$ sendo um funcional da densidade dado por:

$$F[n] = T_e[n] + V_H[n] + E_{xc}[n], \quad (2.12)$$

onde $T_e[n]$ representa a energia cinética de um sistema de partículas não interagentes:

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle = \frac{1}{2} \sum_i^N |\nabla \psi_i|^2, \quad (2.13)$$

$V_H[n]$ é a energia potencial de interação elétron-elétron (potencial de Hartree):

$$V_H = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (2.14)$$

e $E_{xc}[n]$, a energia de troca e correlação, inclui todas as correlações, bem como a correção da energia cinética anteriormente calculada com um modelo de partículas independentes. E por último, a densidade do sistema auxiliar é dada por:

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.15)$$

Sendo $\psi_i(\vec{r})$ as funções de onda de partícula única para o sistema auxiliar.

Como consequência dos teoremas de HK, a energia eletrônica do sistema no estado fundamental se obtém minimizando o funcional 2.11, em relação à densidade eletrônica com o vínculo do número de partículas constantes:

$$\delta \left\{ E[n(\vec{r})] - \left[\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N_e \right] \right\} = 0$$

$$\left. \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n=n_0} = \varepsilon, \quad (2.16)$$

A substituição das equações 2.11 a 2.15 em 2.16 resulta na chamada equação de Kohn-Sham:

$$\hat{H}_{KS} \psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}, n) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.17)$$

sendo

$$V_{eff}(\vec{r}, n) = V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}, n), \quad (2.18)$$

e impondo também que as funções $\psi_i(\vec{r})$ sejam ortonormais, ou seja $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$.

A equação de Kohn-Sham só pode ser resolvida de uma maneira autoconsistente, pois a priori, não se conhece as funções de onda $\psi_i(\vec{r})$ e nem o potencial $V_{eff}(\vec{r}, n)$.

O potencial V_{xc} denomina-se potencial de troca e correlação e sua definição formal vem da seguinte derivada funcional:

$$V_{xc}(\vec{r}, n) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.19)$$

Com este esquema proposto por Kohn e Sham, foi demonstrado que é possível representar o problema multieletrônico por um conjunto exatamente equivalente de equações autoconsistentes de um elétron que se move sob a ação de um potencial efetivo produzido pelos outros elétrons. Se conhecermos a energia de troca e correlação de maneira exata, então sua derivada funcional com respeito à densidade nos permitirá introduzir um potencial que incluirá de maneira exata os efeitos de troca e correlação.

Tomando a equação de Kohn-Sham 2.17 e multiplicando-se à esquerda por ψ_i^* , integrando-se sobre todo o espaço e somando sobre todas as partículas, teremos:

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = T[n(\vec{r})] + \int V_{ion}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int V_{xc}[n(\vec{r})n(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (2.20)$$

Subtraindo 2.20 de 2.11, obtemos:

$$E[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \{E_{xc}[n(\vec{r})] - V_{xc}[n(\vec{r})]\}n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.21)$$

que é a energia total do sistema em função dos auto-valores ε_i .

2.2.3 Potencial de Troca e Correlação

Para a resolução autoconsistente da equação de KS é necessário o conhecimento, mesmo que aproximado, do potencial de troca e correção. Uma aproximação largamente utilizada é a aproximação da densidade local (LDA), onde o termo de troca-correlação é descrito como:

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.22)$$

onde $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo com densidade n . De acordo com a LDA, cada elemento do volume contribui com a energia total de troca e correlação como se fosse um sistema com a mesma densidade.

Para uma densidade eletrônica fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação calculada via densidade local pode ser corrigida pela inclusão do gradiente da densidade eletrônica. Nesta correção, normalmente utilizada no formalismo de KS, o funcional E_{xc} é expresso em termos da aproximação de gradiente generalizado da densidade eletrônica (GGA):

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r}) + \int \varepsilon_{xc}^2(n(\vec{r}))\nabla n^2(\vec{r})d\vec{r} + \dots \quad (2.23)$$

Neste trabalho foi utilizada a aproximação para o LDA proposta por Ceperley e Alder [35] e parametrizada por Perdew e Zunger [36]. Para o GGA, foi utilizado o funcional parametrizado por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [37].

2.3 Teoria do Pseudopotencial

Os elétrons em um átomo podem ser classificados como elétrons de valência e de caroço. Os elétrons de caroço são de mais baixa energia e ficam profundos na nuvem eletrônica e são pouco afetados por ligações químicas. A região formada por esses elétrons internos e pelo núcleo é denominada de caroço. Os elétrons de valência são os elétrons de mais alta energia e são eles que tomam parte nas ligações químicas, dessa forma determinando a maior parte das propriedades físicas de um sólido ou de uma molécula. Esses elétrons de valência sentem um

potencial bem menos atrativo, pois o núcleo é blindado pelos demais elétrons, e seus orbitais apresentam formas mais suaves. A principal contribuição das funções de onda dos elétrons de caroço para a ligação química é forçar que as funções de onda dos elétrons de valência sejam ortogonais aos autoestados de caroço.

Em 1940, Herring [38] propôs descrever as funções de onda dos elétrons de valência como uma combinação linear de estados de caroço e de uma função de onda suave. Em um cristal, uma função de onda suave pode ser convenientemente representada por ondas planas, este método ficou conhecido como “Orthogonalized Plane Waves” (OPW). Philips e Kleinmam [39] demonstraram que as OPW podem ser derivadas de um potencial repulsivo \hat{V}_R que cancela parte do potencial atrativo \hat{V}_C do caroço, dando origem a um potencial efetivo menos atrativo. O potencial repulsivo pode ser determinado a partir da combinação linear dos estados de caroço e da função suave:

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_c b_c |\Phi_c\rangle. \quad (2.24)$$

Considerando a ortogonalidade de Ψ com os estados de caroço Φ_c ,

$$\langle \Phi_c | \Psi \rangle = 0, \quad (2.25)$$

os coeficientes em 2.24 podem ser encontrados:

$$b_c = -\langle \Phi_c | \Phi \rangle. \quad (2.26)$$

A função de onda Ψ satisfaz a equação de Schrödinger

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle, \quad (2.27)$$

onde \hat{H} possui um termo cinético e um potencial,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (2.28)$$

Substituindo 2.24 e 2.25 em 2.27, obtêm-se

$$\hat{H}|\Phi\rangle + \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle = \varepsilon |\Phi\rangle. \quad (2.29)$$

Chamando $\sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c |$ de \hat{V}_R , e utilizando 2.28, 2.29 torna-se:

$$(\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_R) |\Phi\rangle = \varepsilon |\Phi\rangle. \quad (2.30)$$

Os autovalores associados a Ψ e Φ são os mesmos, mas os novos estados de valência Φ estão sujeitos a ação de um novo potencial dado por:

$$\hat{V}^{ps} = \hat{V} + \hat{V}_R. \quad (2.31)$$

Observa-se que \hat{V} é um potencial atrativo (negativo por definição) e \hat{V}_R é positivo uma vez que os autovalores dos estados de caroço são menores do que os estados de valência. Dessa forma, \hat{V}_R cancela parte de \hat{V} .

2.3.1 Pseudopotenciais de norma conservada

Os pseudopotenciais podem ser gerados a partir da função de onda atômica de todos os elétrons. Estes pseudopotenciais podem ser desenvolvidos a partir da equação radial de Schrödinger:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - V[n; r] \right] r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r), \quad (2.32)$$

onde $V[n; r]$ é o potencial autoconsistente de um elétron,

$$V[n; r] = -\frac{Z}{r} + V_H[n; r] + V_{xc}(n(r)), \quad (2.33)$$

e $n(r)$ é soma das densidades eletrônicas. $V_H[n; r]$ é o potencial de Hartree e $V_{xc}(n(r))$ é o potencial de troca e correlação.

A maioria dos pseudopotenciais construídos satisfaz quatro condições gerais:

i – As pseudofunções de onda de valência (PS) geradas usando-se o pseudopotencial não devem conter nodos. Isso vem do fato de que desejamos construir pseudofunções de onda mais suaves e, portanto a oscilação associada aos nodos é indesejável;

ii – A pseudofunção de onda radial normalizada com momento angular l deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons (AE), normalizada acima de um raio de corte r_c escolhido.

$$R_l^{PS}(r) = R_l^{AE}(r) \quad r > r_c; \quad (2.34)$$

iii – A carga contida abaixo de r_c para as funções de onda PS e AE devem ser iguais:

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr; \quad (2.35)$$

iv – os autovalores de todos os elétrons de valência e do pseudopotencial devem ser iguais, ou seja, $\varepsilon_l^{PS} = \varepsilon_l^{AE}$.

Se o pseudopotencial obedece às condições acima ele é dito ser um pseudopotencial de norma conservada [40].

Uma vez obtida uma pseudofunção de onda, o pseudopotencial blindado é então encontrado pela inversão da equação radial de Schrödinger (2.32):

$$V_{scr}^{PS}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)]. \quad (2.36)$$

Para que o pseudopotencial seja contínuo, então, a pseudofunção de onda deve ser contínua e ter primeira derivada contínua acima de r_c . Evitando um pseudopotencial de caroço duro com uma singularidade na origem, a pseudofunção de onda deve comportar-se como r^l próximo da origem (PS sem nodos, exceto possivelmente na origem).

A blindagem dos elétrons de valência depende fortemente do ambiente em que eles são colocados. Se removermos o efeito dos elétrons da valência e gerarmos um potencial iônico, podemos então usá-lo em um procedimento autoconsistente para determinar a blindagem eletrônica em outros ambientes. Isto é feito retirando-se os potenciais V_H^{PS} e V_{xc} do potencial blindado calculado para a pseudofunção de onda de valência, dessa forma cada componente do momento angular da PS sentirá um potencial diferente

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}(r), \quad (2.37)$$

ou

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS}(r) - \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' - \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.38)$$

2.3.2 Pseudopotenciais de Troullier-Martins

O pseudopotencial de Troullier-Martins [41] é um pseudopotencial mais suave, mostrando uma convergência mais rápida na energia total calculada de um sistema e, portanto, uma rápida convergência das propriedades do sistema, com respeito ao aumento das funções de base. Essa convergência deve ser obtida sem considerar a escolha particular da estrutura representativa do cristal, de sua constante de rede ou de alguma posição atômica interna.

No desenvolvimento de um potencial mais suave, inicialmente faz-se com que a pseudofunção de onda dentro do raio de corte r_c seja uma função analítica, que se comporta como r^l para r pequeno e que não tem nodos. Este é o procedimento de Kerker [42], onde a pseudofunção de onda é definida como:

$$R_l^{PS}(\vec{r}) = \begin{cases} R_l^{AE}(\vec{r}), & \text{se } r \geq r_c \\ r^l e^{p(\vec{r})}, & \text{se } r \leq r_c \end{cases}, \quad (2.39)$$

onde $p(\vec{r})$ é um polinômio de grau 4:

$$p(\vec{r}) = c_0 + \sum_{i=2}^n C_i r^i \quad (2.40)$$

Omite-se o coeficiente c_1 a fim de se evitar a singularidade do pseudopotencial blindado em $r = 0$. Os demais 4 coeficientes são determinados pelas condições de pseudopotencial de norma conservada [40].

O potencial blindado é obtido pela inversão da equação radial de Schrödinger

$$V_{scr}^{PS}(\vec{r}) = \begin{cases} V^{AE}(\vec{r}) & se \quad r \geq r_c \\ \epsilon_l + \frac{(l+1)p'(\vec{r})}{2r} + \frac{p''(\vec{r}) + [p'(\vec{r})]^2}{2} & se \quad r \leq r_c \end{cases} \quad (2.41)$$

Troullier e Martins generalizaram a construção de Kerker introduzindo um polinômio de ordem maior, aumentando a suavidade dos pseudopotenciais, sem aumentar o raio de corte r_c :

$$p(\vec{r}) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r_{12}. \quad (2.42)$$

São os pseudopotenciais de Troullier-Martins que foram utilizados em nosso trabalho.

2.4 Energia total no espaço dos momentos

Dentro da aproximação adiabática, a energia total de um sólido ou molécula (E_{Total}) pode ser representada pela soma das energias de interação entre os íons ($E_{ion-ion}$), e a energia de interação eletrônica ($E_{el}[V_{ext}, \rho]$) na presença de um campo externo (V_{ext}):

$$(E_{Total}) = E_{ion-ion} + E_{el}[V_{ext}, \rho]. \quad (2.43)$$

Sendo a energia de interação íon-íon dada por:

$$E_{ion-ion} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}', j, j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\vec{R} + \vec{p}^j - \vec{R}' + \vec{p}^{j'}|}. \quad (2.44)$$

Onde os íons são assumidos ser esfericamente simétricos e que não ocorre sobreposição entre íons vizinhos; \vec{R} representa um vetor da rede de Bravais e Z_j e \vec{p}^j representam a valência e o vetor do íon j contido na célula unitária.

A contribuição eletrônica para a energia é dada por:

$$E_{el}[V_{ext}, \rho] = E_{cin} + E_H + E_{el-ion} + E_{xc}, \quad (2.45)$$

onde E_{cin} representa a energia cinética de partícula independente:

$$E_{cin} = \int_{\Omega} \sum_{n, \vec{k}} \Psi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}) \frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.46)$$

E_H é a energia de interação coulombiana elétron-elétron:

$$E_H = \frac{1}{2} \iint_{\Omega} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.47)$$

E_{el-ion} é a energia de interação coulombiana elétron-íon:

$$E_{el-ion} = \sum_{n, \vec{k}, j} \int_{\Omega} \Psi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}) V_{ps-ion}^j(\vec{r} - \vec{R} - \vec{p}^j) \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.48)$$

e E_{xc} é a energia de troca e correlação.:

$$E_{xc} = \int_{\Omega} \mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.49)$$

As somatórias em n, \vec{k} nas equações acima são feitas sobre todos os estados ocupados de valência e Ω representa o volume do cristal. O potencial iônico é dado por um pseudopotencial não local em E_{el-ion} e $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é aquele dado pela aproximação LDA.

A equação 2.45 pode também ser escrita como:

$$E_{el} = \sum_{n, \vec{k}} \mathcal{E}_n(\vec{k}) - \frac{1}{2} \iint_{\Omega} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int_{\Omega} [\mathcal{E}_{xc}(\rho) - V_{xc}(\rho)] \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.50)$$

A função de onda $\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ deve obedecer à condição de Bloch:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.51)$$

ou então

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}}. \quad (2.52)$$

O intuito é transportar a expressão da energia total 2.45 do espaço direto para o espaço dos momentos. Para tal, parte-se da equação de Kohn-Sham no espaço direto:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.53)$$

Substituindo 2.52 em 2.53, multiplicando-a por $e^{-i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}}$ e integrando sobre todo o volume do cristal (Ω), resulta em um conjunto de equações lineares para os coeficientes $C_{n,\vec{k}}(\vec{G})$ e as energias $\varepsilon_n(\vec{k})$,

$$\left[-\frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{G})^2 - \varepsilon_n(\vec{k}) \right] C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) + \sum_{\vec{G}'} V_{ef}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) C_{n,\vec{k}}(\vec{G}') = 0, \quad (2.54)$$

com o potencial efetivo dado por

$$\begin{aligned} V_{ef}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) &= V_{el-ion}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') = \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k} + \vec{G}')\vec{r}} \hat{V}_{ef} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} d\vec{r}, \end{aligned} \quad (2.55)$$

onde

$$V_{el-ion} = \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') \left[V_{loc,j}(\vec{G} - \vec{G}') + \sum_j \Delta V_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) \right], \quad (2.56)$$

$$V_{loc,j}(\vec{G} - \vec{G}') = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{i(\vec{G} - \vec{G}')\vec{r}} V_{loc,j}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.57)$$

$$S_j(\vec{G} - \vec{G}') = \frac{\Omega_{at}}{\Omega} e^{i(\vec{G} - \vec{G}')\vec{p}^j}. \quad (2.58)$$

A componente não local do pseudopotencial é dada por:

$$\Delta V_{l,j} = \frac{1}{\Omega_{at}} \int \Delta V_{l,j}(\vec{r}) j_l(|\vec{q}||\vec{r}|) j_l(|\vec{q}'||\vec{r}| r^2 dr), \quad (2.59)$$

onde $j_l(x)$ são funções de Bessel, e $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}$.

Deve-se tomar cuidado com os termos divergentes para $\vec{G} = 0$: o termo de Hartree E_H ; E_{el-ion} que vem a ser a parte local do pseudopotencial e apresenta comportamento da forma $-Z_j e^2 / r$ para grandes valores de r ; e o termo coulombiano $E_{ion-ion}$. Contudo, estes três termos divergentes podem ser somados produzindo um resultado não divergente [43]:

$$E_{ion-ion} + E_{el-ion} + E_H = \gamma_{Ewald} + E'_{el-ion} + E'_H + \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j. \quad (2.60)$$

Em $\vec{G} = 0$ E'_{el-ion} e E'_H se anulam; γ_{Ewald} é a energia de interação eletrostática de um dado conjunto de íons pontuais imersos em um gás uniforme formado pelos elétrons de valência; α_j pode ser considerado como uma “medida” do grau de repulsão de pseudopotencial e é dado por:

$$\alpha_j = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \left(V_{loc,j}(\vec{r}) + \frac{Z_j e^2}{r} \right) d\vec{r}. \quad (2.61)$$

A energia total (energia por célula unitária) pode ser expressa como:

$$E_{Total} = E_{cin} + E'_H + E'_{el-ion} + \gamma_{Ewald} \frac{\Omega_c}{\Omega_{at}} + \sum_j \alpha_j + \sum_j Z_j, \quad (2.62)$$

com

$$E_{cin} = \Omega_c \sum_{n,\vec{k},\vec{G}} |C_{n,\vec{k}}|^2 \frac{1}{2} (\vec{k} + \vec{G})^2, \quad (2.63)$$

$$E'_H = \frac{\Omega_c}{2} \sum_{\vec{G}} V_H(\vec{G}) \rho(\vec{G}), \quad (2.64)$$

$$E_{xc} = \Omega_c \sum_{\vec{G}} \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}), \quad (2.65)$$

$$\begin{aligned} E'_{el-ion} = & \Omega_c \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) \sum_j S_j(\vec{G}) V_{loc,j}(\vec{G}) + \\ & + \Omega_c \sum_{n,\vec{k}} \sum_{\vec{G},\vec{G}'} C_{n,\vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') \sum_l \Delta V_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}). \end{aligned} \quad (2.66)$$

Ou em termos da 2.50, a energia total pode ser expressa como:

$$E_{Total} = \sum_{n,\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) - E'_H + \Delta E_{xc} + \gamma_{Ewald} \frac{\Omega_c}{\Omega_{at}} + \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j \quad (2.67)$$

ou:

$$\begin{aligned} E_{Total} = & \sum_{n,\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) - \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} \frac{4\pi}{|\vec{G}|^2} |\rho(\vec{G})|^2 + \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) [\varepsilon_{xc}(\vec{G}) - V_{xc}(\vec{G})] + \\ & + \gamma_{Ewald} \frac{\Omega_c}{\Omega_{at}} + \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j. \end{aligned} \quad (2.68)$$

A soma de Ewald que carrega as interações íon-íon pode ser expressa como:

$$\begin{aligned} \gamma_{Ewald} = E'_{ion-ion} = & E_{ion-ion} - \frac{1}{2\Omega_{at}} \sum_j \int \frac{Z_j}{\vec{r}} d\vec{r} \\ = & E_{ion-ion} - \frac{1}{2\Omega_{at}} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \left(\sum_j \frac{4\pi}{\vec{G}^2} \right). \end{aligned} \quad (2.69)$$

Assim, tendo o conjunto de coeficientes $C_{n,\vec{k}(\vec{G})}$ e um conjunto de autovalores $\varepsilon_n(\vec{k})$ autoconsistentes obtidos através das equações de Kohn-Sham, 2.54, é possível calcular a densidade de carga:

$$\rho(\vec{G}) = \sum_{n,\vec{k},\vec{G}'} \sum_{n,\vec{k},\vec{G}} C_{n,\vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n,\vec{k}}(\vec{G} + \vec{G}'), \quad (2.70)$$

e determinar o valor da energia total do sistema, no espaço dos momentos, utilizando a equação 2.68.

2.5 Orbitais Atômicos

A resolução das equações de Kohn-Sham (2.17) é feita através de um modo autoconsistente. O ponto de partida é o conhecimento da densidade de carga $n(\vec{r})$, necessária para a definição do potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r}, n)$ em 2.18. Contudo, $n(\vec{r})$ é descrito a partir dos orbitais $\psi_i(\vec{r})$. Desse modo, faz-se necessária uma descrição prévia dos orbitais $\psi_i(\vec{r})$. O programa SIESTA utiliza uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) como base para descrever os orbitais de Kohn-Sham:

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n C_n(\vec{k}) \phi_{n,\vec{k}}(\vec{k}), \quad (2.71)$$

onde ϕ são orbitais atômicos. Desta forma, consideram-se as funções de onda dos elétrons nos átomos isolados como um bom conjunto aproximado para descrever o sistema composto. Entre as diferentes propostas de função para representar os orbitais atômicos, em comum elas possuem a forma:

$$\phi_{nlm}(r)(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.72)$$

onde $Y_{lm}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos e $R_{nl}(r)$ é a parte radial do orbital atômico. O programa SIESTA utiliza orbitais atômicos numéricos (NAOs) [44] que são obtidos através da resolução das equações de Kohn-Sham para pseudo-átomos isolados, fazendo-se uso de

potenciais de confinamento [45-47] ou multiplicando-se a função de onda de um átomo livre por uma função de corte. As principais características desses orbitais são tamanho, alcance e forma radial.

Usando os NAOs, podemos ter bases simples, como uma *single- ξ* (SZ), que contém somente uma função radial por momento angular e somente para os estados de valência ocupados do átomo isolado, e também bases mais completas, como *double- ξ* (DZ) até *multiple- ξ* (MZ), com ou sem polarização (P).

A base SZ possui pouca flexibilidade em ajustar os orbitais atômicos aos orbitais de Kohn-Sham. Uma maior flexibilização que permite uma melhor descrição da parte radial pode ser feita pela adição de uma segunda função por momento angular, dando origem à base DZ. Uma forma de fazê-lo é adicionar um segundo orbital numérico que reproduza a função de onda a partir de um determinado raio R_{DZ} e seja suave na origem com $r^l(a-br^2)$, onde os parâmetros a e b se ajustam de modo que esta segunda função e sua derivada sejam contínuas em R_{DZ} . O raio é fixo de modo que a cauda do orbital, a partir deste, tenha um determinado valor de sua norma.

A flexibilidade angular é obtida adicionando-se camadas de momentos angulares mais altos do que o necessário para descrever os elétrons de átomos isolados. Em geral, para gerar esses orbitais polarizados, faz-se uso de polarização perturbativa, através de um campo elétrico uniforme, onde as soluções do problema atômico original de momento angular l se desacoplam em componentes $(l-1)$ e $(l+1)$ pelo efeito da perturbação. Dessa forma resolve-se a equação de Schrödinger para o átomo na presença de um campo elétrico e isola-se a componente do momento angular de interesse. Neste trabalho, foram utilizadas bases DZP, com um *energy shift* de 0,05 eV.

2.6 Correções de Base

A energia de interação entre dois sistemas A e B são tipicamente calculados como a diferença de energia entre o produto AB e seus componentes A e B:

$$E_{\text{int}} = E(AB) - E(A) - E(B). \quad (2.73)$$

Contudo, a energia calculada segundo (2.73) pode apresentar valores maiores que aqueles observados experimentalmente. Isso acontece porque os cálculos das energias de interação são suscetíveis a erros de superposição de conjunto base (BSSE, em inglês) [48]. Quando duas moléculas são aproximadas uma da outra, suas funções de onda sofrem superposição, efetivamente aumentando seu conjunto base, promovendo uma melhora do cálculo das propriedades derivadas, tal como a energia. Quando calculamos a energia de interação, a energia dos componentes próximos com conjuntos bases misturados deve ser comparada com a energia dos componentes distantes, sem mistura, e isto introduz um erro.

Uma solução para este problema é utilizar um conjunto base para os componentes de tamanho idêntico daquele do produto. Desse modo, a energia de interação pode ser computada como:

$$E_{\text{int}} = E(AB)^{AB} - E(A)^{AB} - E(B)^{AB}. \quad (2.74)$$

Os índices AB indicam que o produto assim como os componentes separados são calculados com os mesmos conjuntos base misturados.

2.7 Modos Normais de Vibração

Seja $\vec{r}(\vec{R})$ a posição de um íon vibrando cuja posição média é um sítio da rede de Bravais \vec{R} , sobre o qual este íon oscila, como mostrado na figura 1. Se a aproximação da rede estática fosse válida, isto é, se cada íon fosse estacionário em seu respectivo sítio da rede, então $\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R}$. Contudo, em um caso mais real, $\vec{r}(\vec{R})$ desviará de seu valor médio \vec{R} e pode ser escrito como segue:

$$\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R}), \quad (2.75)$$

onde $\vec{u}(\vec{R})$ é o desvio do equilíbrio do íon cuja posição de equilíbrio é \vec{R} .

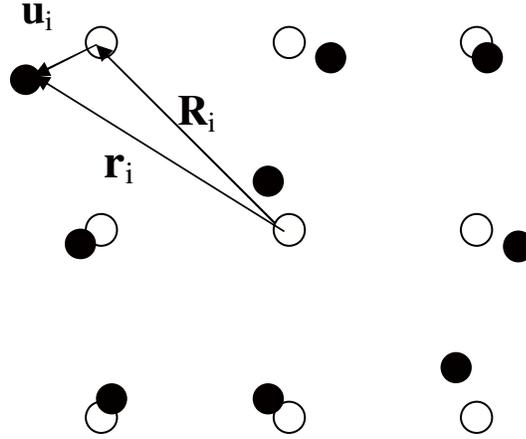


Figura 1: íon encontrado em $\vec{r}(\vec{R})$ cuja posição de equilíbrio é \vec{R} .

Assim, agora a energia potencial U depende da variável dinâmica $\vec{u}(\vec{R})$. Se os átomos não desviam substancialmente de sua posição de equilíbrio, então a energia U pode ser expandida sobre seu valor de equilíbrio, usando a forma tridimensional do Teorema de Taylor:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{R} + \vec{u}) = U(\vec{R}) + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})U|_{\vec{R}} + \frac{1}{2}(\vec{u} \cdot \vec{\nabla})^2 U|_{\vec{R}} + \dots \quad (2.76)$$

O termo linear é nulo:

$$(\vec{u} \cdot \vec{\nabla})U|_{\vec{R}} = \left(u_{1x} \frac{\partial U}{\partial x_1} + \dots + u_{Nz} \frac{\partial U}{\partial z_N} \right) \Big|_{\vec{R}} = 0, \quad (2.77)$$

pois $F = -\partial U / \partial u|_{\vec{R}}$, onde F é a $-ésima$ componente da força exercida no átomo que se encontra na posição \vec{R} por todos os outros átomos, quando cada um é colocado em sua posição de equilíbrio. Esta força deve ser nula, pois não há força líquida em qualquer átomo em equilíbrio.

Portanto, já que o termo linear desaparece em (2.76), o primeiro termo de correção é dado pelo termo quadrático. Na *aproximação harmônica*, somente este termo é considerado, e a energia potencial é escrita como:

$$U = U^{eq} + U^{harm}, \quad (2.78)$$

onde U^{eq} é a energia potencial no equilíbrio e

$$U^{harm} = \frac{1}{2} (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})^2 U \Big|_{\vec{R}} \quad (2.79)$$

$$= \frac{1}{2} \left(u_{1x} \frac{\partial}{\partial u_{1x}} + \dots + u_{Nz} \frac{\partial}{\partial u_{Nz}} \right) \left(u_{1x} \frac{\partial}{\partial u_{1x}} + \dots + u_{Nz} \frac{\partial}{\partial u_{Nz}} \right) U \Big|_{\vec{R}}$$

onde u_{1x} é o desvio do equilíbrio do átomo 1 cuja posição de equilíbrio é dado por \vec{R} , logo, $u_{1x} = u_x(\vec{R})$, $u_{2x} = u_x(\vec{R}')$, $u_{Nz}(\vec{R}^{(N-1)})$, desta forma:

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{v=x,y,z \\ \vec{R}, \vec{R}'}} u(\vec{R}) \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u(\vec{R}) \partial u_v(\vec{R}')} \right) \Big|_{\vec{R}} u_v(\vec{R}') = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \vec{u} \vec{D}(\vec{R} - \vec{R}') \vec{u}. \quad (2.80)$$

Assim, 2.78 é escrita como:

$$U = U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \vec{u} \vec{D}(\vec{R} - \vec{R}') \vec{u}, \quad (2.81)$$

onde \vec{D} é a matriz constante de força:

$$\vec{D}(\vec{R} - \vec{R}') = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{x1} \partial u_{x1}} \right|_{\vec{R}} & \dots & \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{x1} \partial u_{zN}} \right|_{\vec{R}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{zN} \partial u_{x1}} \right|_{\vec{R}} & \dots & \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{zN} \partial u_{zN}} \right|_{\vec{R}} \end{bmatrix}, \quad (2.82)$$

em termos de forças: $F = -\partial U / \partial u$ e $D_v = -\left. \frac{\partial F}{\partial u_v} \right|_{\vec{R}} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u \partial u_v} \right|_{\vec{R}}$.

Temos $3N$ equações de movimento (uma para cada uma das três componentes do deslocamento dos N íons):

$$M\ddot{u}(\vec{R}) = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u(\vec{R})} = -\sum_{v, \vec{R}'} \frac{\partial^2 U}{\partial u(\vec{R}) \partial u_v(\vec{R}')} \Big|_{\vec{R}} u_v(\vec{R}') = -\sum_{v, \vec{R}'} D_{v, \vec{R}}(\vec{R} - \vec{R}') u_v(\vec{R}'), \quad (2.83)$$

ou em notação matricial,

$$M\ddot{\vec{u}}(\vec{R}) = -\sum_{\vec{R}'} \vec{D}(\vec{R} - \vec{R}') \vec{u}(\vec{R}'). \quad (2.84)$$

As equações do movimento possuem soluções com forma de simples ondas planas:

$$\vec{u}(\vec{R}, t) = \varepsilon(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)}. \quad (2.85)$$

onde $\varepsilon(\vec{k})$ é um vetor, a ser determinado, que descreve a direção em que os íons se movem. Ele é conhecido como *vetor polarização* dos modos normais.

Substituindo 2.85 em 2.84 encontramos uma solução do problema de autovalores tridimensional:

$$M\omega^2 \vec{\varepsilon} = \vec{D}(\vec{k}) \vec{\varepsilon}. \quad (2.86)$$

onde $\vec{D}(\vec{k})$, conhecida como *matriz dinâmica*, é dada por

$$\vec{D}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} \vec{D}(\vec{R} - \vec{R}') e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}. \quad (2.87)$$

As três soluções para 2.86 para cada um dos N valores permitidos de \vec{k} , resulta em $3N$ modos normais.

O programa SIESTA utiliza diferenças finitas para calcular os elementos da matriz constante de força 2.80:

$$D_{v, \vec{R}} = \frac{\partial^2 U}{\partial u(\vec{R}) \partial u_v(\vec{R}')} \Big|_{\vec{R}} = -\frac{\partial F}{\partial u_v} \Big|_{\vec{R}} \approx -\frac{\delta F}{\delta u_v} \Big|_{\vec{R}}. \quad (2.88)$$

A figura 2 esquematiza essas interações: Os elementos de matriz D_{ν} são as constantes de força, isto é, o coeficiente de interação entre os átomos \vec{R} e \vec{R}' .

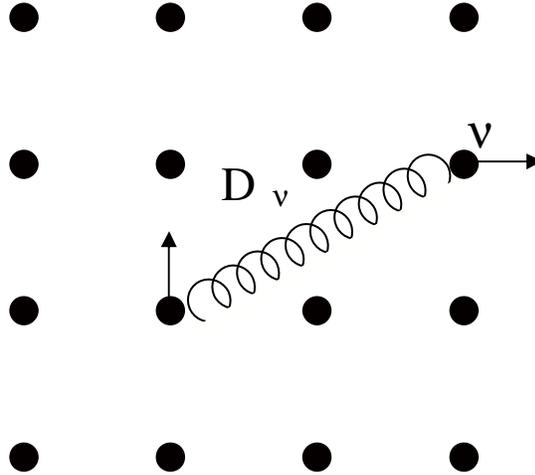


Figura 2: interação entre átomos localizado nas posições \vec{R} e \vec{R}' da rede de Bravais quando deslocados de suas posições de equilíbrio nas direções u e v respectivamente, onde $\nu = x, y, z$.

Na prática, um átomo na posição \vec{R} é retirado de sua posição de equilíbrio por um deslocamento u em uma de suas componentes. Calcula-se novamente a energia do sistema. A diferença entre a energia do sistema relaxado e na nova configuração é utilizada para o cálculo da força agindo sobre esse átomo:

$$F = -\frac{\delta U}{\delta u(\vec{R})}. \quad (2.89)$$

O próximo passo é o cálculo da variação dessa força quando cada um dos outros átomos do sistema sofre um deslocamento. Assim, utilizando 2.88, os elementos de matriz são calculados.

3 Radicais de alanina adsorvidos em nanotubos de carbono pristina e carboxilados.

Os nanotubos de carbono possuem superfícies com alta estabilidade química e, portanto, poucos átomos e moléculas podem interagir diretamente com suas paredes. A funcionalização é um passo fundamental para o aumento da aplicabilidade de nanotubos de carbono (CNTs) e fulerenos [49-51]. Em geral, a funcionalização produz interessantes modificações das propriedades químicas e físicas de CNTs [2,49-51,52,53]. A funcionalização covalente é comumente utilizada, sendo geralmente baseada na anexação de grupos carboxílicos ou aminas às extremidades ou sobre as paredes dos nanotubos [2,59,60,62]. Isto se deve ao fato do átomo de carbono do COOH ligar-se covalentemente com os átomos de carbono do tubo, tornando fácil a remoção do grupo OH usando um agente acoplador (cloreto de tionila, por exemplo), podendo-se assim, anexar outros grupos ou moléculas [2]. Além disso, o grupo carboxílico pode ligar-se a um grupo amina de outra molécula, como um aminoácido ou uma proteína, através de uma ligação peptídica, possibilitando a interação dos nanotubos a biomoléculas [60,61], abrindo a possibilidade de sua utilização como sensores químicos ou biológicos [49,55]. Além disso, recentemente potenciais aplicações de nanotubos foram propostas no campo biomédico, por exemplo, através da funcionalização de drogas [56,57] à sua superfície, transformando-os em nano vetores [14]. Nesse sentido, aminoácidos são interessantes candidatos para a funcionalização [49,54,55], por possuírem em sua estrutura grupos carboxílico e amina.

Neste capítulo fazemos um estudo sistemático, de primeiros princípios, via Teoria do Funcional Densidade (DFT), com LDA (local density approximation) e GGA (generalized gradient approximation) para o termo de troca e correlação, sobre as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono metálicos (5,5) de parede única (SWNTs) interagindo com radicais de um aminoácido, a alanina. Tais propriedades são estudadas com o objetivo de analisar as diferentes maneiras como este aminoácido pode ser adsorvido covalentemente na superfície de SWNTs e as conseqüentes modificações observadas em suas propriedades originais. A alanina foi escolhida por se tratar de um dos aminoácidos mais simples.

Um aminoácido é uma molécula orgânica formada por átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e em alguns casos enxofre, unidos entre si de maneira característica. Os

aminoácidos são divididos em quatro partes, sendo elas o grupo amina (NH_2), grupo carboxílico (COOH), um radical característico (R) de cada aminoácido e um átomo de hidrogênio. Coordenando essas partes, há um átomo de carbono, denominado carbono alfa. Os aminoácidos se unem através de ligações peptídicas, formando as proteínas. Uma ligação peptídica é uma ligação química que ocorre entre duas moléculas quando o grupo carboxílico de uma molécula reage com o grupo amina de outra, liberando uma molécula de água (H_2O). A glicina é o aminoácido mais simples e o seu radical característico (R) é um átomo de hidrogênio. Na alanina, este radical é um grupo metil, que confere um caráter hidrofóbico à alanina. A figura 1 traz a representação esquemática da estrutura geral da alanina.

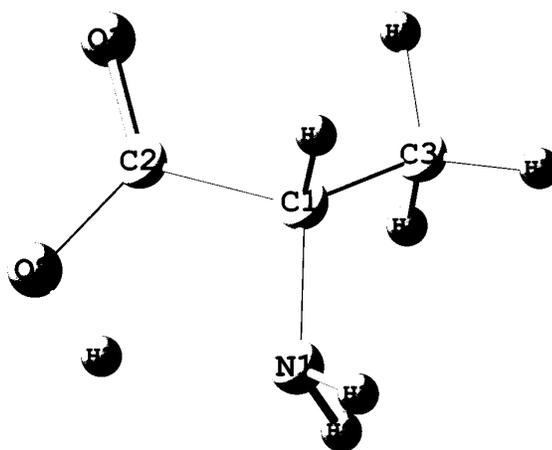


Figura 1: Representação esquemática da estrutura da alanina. O átomo de carbono C_1 no centro da estrutura é denominado de carbono alfa (α). Esferas azuis claras, azuis escuras, vermelhas e rosa representam, respectivamente, átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

3.1 Radicais de COOH , NH e NH_2 adsorvidos em nanotubos de carbono

A alanina pode ser funcionalizada à parede dos nanotubos via grupos amina ou carboxílico. Desta forma, uma análise preliminar interessante é a influência da adsorção de radicais de COOH , NH_2 e NH nas propriedades dos nanotubos.

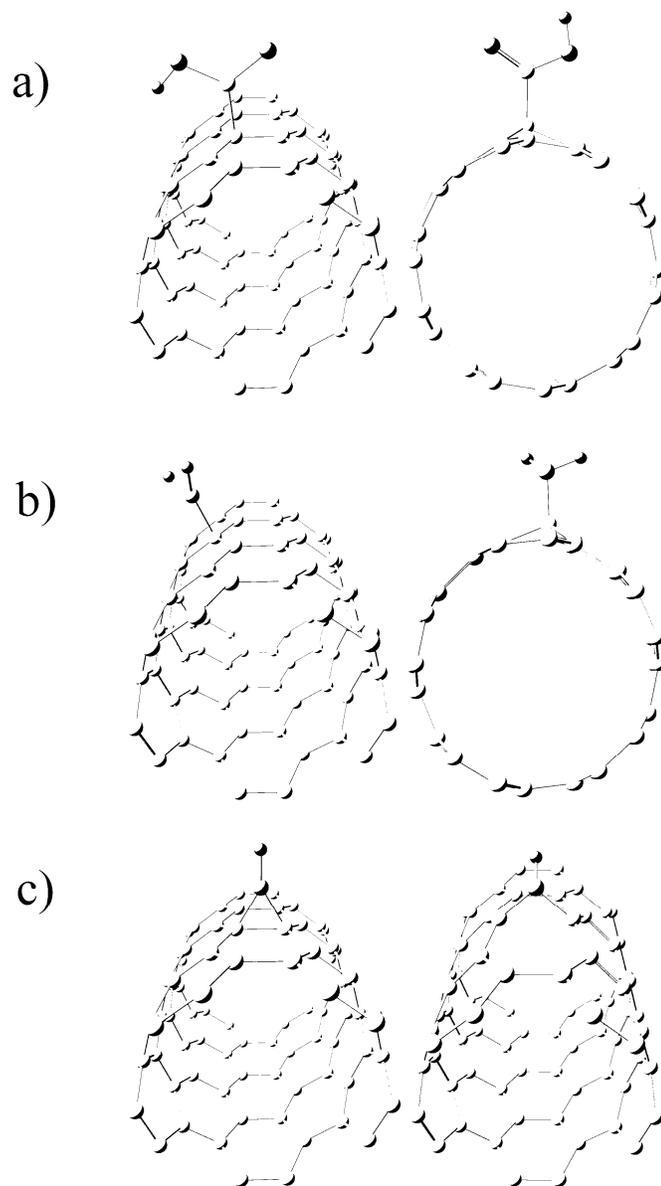


Figura 2: Representação esquemática das estruturas, respectivamente, de partida (à esquerda) e relaxadas (à direita), da supercélula de um tubo (5,5), funcionalizada com radicais de COOH em a), NH₂ em b) e NH em c). Esferas azuis claras, azuis escuras, vermelhas e rosa representam, respectivamente, átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

A adsorção dos radicais de COOH e NH₂ é feita através de uma ligação covalente do átomo de carbono ou de nitrogênio, respectivamente, a um átomo de carbono da parede do tubo, enquanto o radical de NH é ligado a dois átomos de carbono do tubo. As estruturas assim formadas (estruturas de partida) são representadas na figura 2, onde os radicais são adicionados à

supercélula de um nanotubo (5,5). Utilizamos uma supercélula de 0,984 nm na direção longitudinal, para garantir que os radicais não interajam com suas imagens, numa aproximação de condição periódica de contorno.

As configurações relaxadas desses sistemas são igualmente mostradas na figura 2. Nas figuras 2a) e 2b), se observa que a funcionalização dos radicais de COOH e NH₂ leva à formação de defeitos nos nanotubos. Isto acontece porque quando esses radicais são ligados a um átomo de carbono do nanotubo, este átomo passa a coordenar 4 vizinhos, exibindo uma hibridização do tipo sp³, de configuração tetraédrica e dessa forma, um defeito é criado no nanotubo [13]. Para o radical NH, figura 2c), observa-se que a distância entre os átomos de carbono do nanotubo ao qual o radical está ligado, aumenta consideravelmente, indo de 1,43 Å para 2,12 Å, um aumento de cerca de 50%.

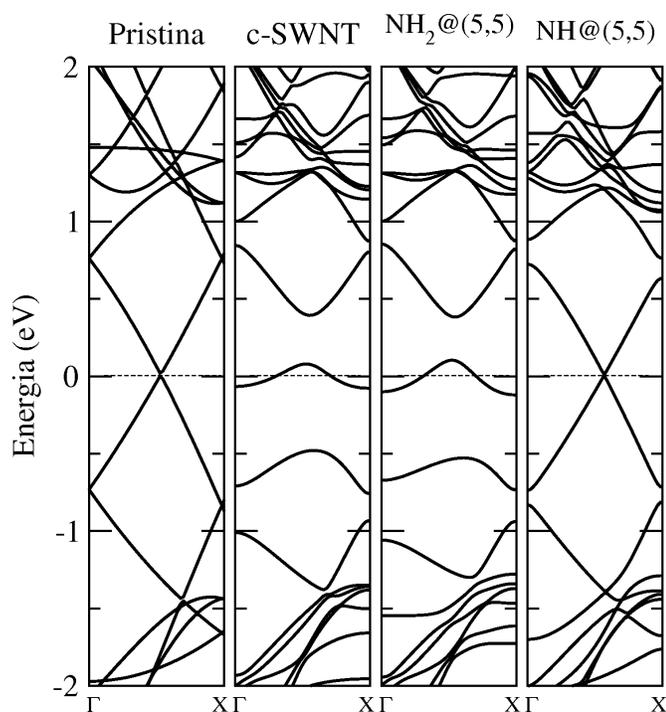


Figura 3: estruturas de banda eletrônica para o SWNT pristina comparado com SWNTs interagindo com radicais de COOH (c-SWNT), NH₂ (NH₂@(5,5)) e NH (NH@(5,5)). As energias de Fermi correspondem à linha pontilhada horizontal em 0 eV. Os pontos Γ (gama) e X estão localizados sobre o eixo de simetria do tubo e localizam-se no centro e na borda da supercélula no espaço recíproco.

A figura 3 mostra as estruturas de banda eletrônica destas estruturas e para o tubo pristina, para efeito de comparação. Nos dois primeiros casos (radicais de COOH e NH₂), se observam mudanças nas estruturas de banda eletrônica em relação ao tubo pristina na região do nível de Fermi, com a presença de um nível eletrônico semi preenchido. Veloso e colaboradores [59], através de cálculos de primeiros princípios para radicais de COOH, NH₂ e CONH₂ adsorvidos em SWNTs (8,0) igualmente encontram a formação desses níveis. Eles observam que a densidade de carga eletrônica populando estes níveis encontra-se localizada na região do defeito sp³ e, portando, associam o aparecimento do nível eletrônico semi preenchido na região da energia de Fermi com a formação do defeito. Para o radical NH, todos os átomos de carbono do nanotubo apresentam hibridização próxima a sp² e nenhuma alteração é observada na região do nível Fermi nas estruturas de banda eletrônica e o caráter metálico do tubo é mantido.

Devemos notar que no primeiro sistema (COOH), o comprimento de ligação carbono-carbono (1,54 Å) entre o nanotubo e o grupo funcional, se aproxima do comprimento de ligação típico do diamante (1,54 Å), de hibridização sp³. No segundo sistema (NH₂), a ligação nitrogênio-carbono (1,47 Å) é maior que os comprimentos de ligação carbono-nitrogênio (1,42 Å) na funcionalização com o NH, que são próximos daqueles de ligações carbono-carbono no nanotubo calculado por nós (1,43 Å), de hibridização próxima a sp².

Calculamos a energia de ligação E_b , com a aproximação LDA, levando em conta o erro de superposição do conjunto de bases (BSSE) [14], pela relação

$$E_b = E_T(SWNT + Rad) - E_T(SWNT) - E_T(Rad), \quad (1)$$

onde $E_T(SWNT + Rad)$ é a energia total do SWNT interagindo com o radical, $E_T(SWNT)$ e $E_T(Rad)$ são as energias totais dos sistemas isolados. Naqueles sistemas onde os radicais se ligam a somente um átomo do nanotubo, o mais fortemente ligado é o NH₂, apresentando energia de ligação aproximadamente 0,6 eV maior que a energia de ligação do radical COOH. Resultado semelhante para o tubo (8,0) é encontrado na referência 59, com uma diferença de energia de ligação de 0,3 eV. No radical NH, onde um átomo de nitrogênio do radical se liga a dois átomos de carbono do nanotubo, espera-se que a ligação seja mais forte, como de fato se observa na tabela 1. Esta tabela resume algumas das grandezas por nós analisadas nessas estruturas.

Tabela 1: comprimentos de ligação ($d_{\text{radical-SWNT}}$) entre o átomo do radical e o átomo de carbono do nanotubo que são mutuamente ligados e energias de ligação (E_B), calculados com LDA, para radicais de COOH, NH₂ e NH funcionalizados em SWNTs (5,5). O tipo de ligação indica a natureza da ligação entre o par de átomos mutuamente ligados.

Sistema	$d_{\text{radical-SWNT}}$ (Å)	Tipo de ligação	E_B (eV)
COOH@SWNT	1,54	C-C	-2,96
NH ₂ @SWNT	1,47	N-C	-3,56
NH@SWNT	1,42	C-N-C	-8,98

A partir desta análise dos efeitos da adsorção de radicais de COOH, NH₂ e NH em nanotubos de carbono (5,5) passamos agora a analisar os efeitos sobre esses nanotubos da adsorção da alanina.

3.2 Radicais de alanina adsorvidos em nanotubos de carbono pristina

Como o tubo é quimicamente inerte, fazemos uso de radicais da alanina, de maior reatividade. A alanina pode ser funcionalizada diretamente sobre as paredes dos nanotubos tanto via grupo carboxílico como amina, isto abre algumas possíveis configurações de ligação. Além disso, também podemos ligá-la a um radical de carboxila de um tubo previamente carboxilado. Isto é feito porque a carboxilação é uma funcionalização usual, e o aminoácido pode interagir ao radical de COOH via ligações peptídicas. Todas essas possibilidades (estruturas I a VII) são mostradas na figura 4.

Nas configurações I a III a alanina é ligada diretamente sobre a parede do SWNT através do grupo amina. Na configuração I apenas um átomo de hidrogênio do grupo amina foi retirado, enquanto nas últimas, ambos os átomos de hidrogênio o foram.

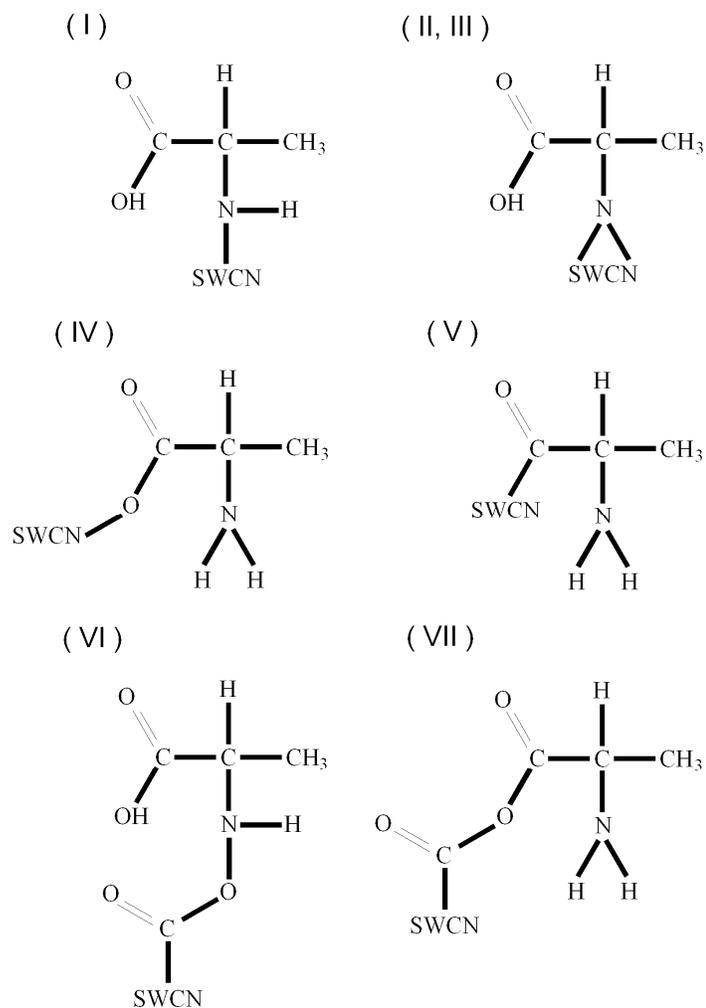


Figura 4: esquematização das diferentes configurações dos radicais de alanina adsorvidos em SWNTs (5,5) pristina (esquemas I-V) e carboxilados (VI e VII).

Na configuração I, três estruturas de partida foram testadas: com o átomo de nitrogênio do radical de alanina sendo colocado próximo ao centro de um dos hexágonos do nanotubo; próxima ao centro de uma ligação carbono-carbono do tubo; e diretamente sobre um átomo de carbono do nanotubo. No entanto, as duas primeiras estruturas relaxaram para a terceira, e esta passa então a caracterizar a configuração I. Isto ocorre porque nestas três estruturas de partida, quando a alanina é colocada para interagir com o nanotubo via átomo de nitrogênio do grupo amina, busca fazer uma ligação deste átomo com um átomo de carbono do tubo para suprir aquela perdida com a retirada do átomo de hidrogênio. Este átomo de carbono do tubo passa então a exibir uma

hibridização sp^3 , com a ligação nitrogênio-carbono sendo uma ligação sigma entre um orbital p do átomo de nitrogênio e um orbital sp^3 do átomo de carbono. Nesta ligação, os orbitais interpenetram-se frontalmente, e portando, o átomo de nitrogênio acaba se posicionando sobre o átomo de carbono do nanotubo.

No caso em que alanina tem os dois átomos de hidrogênio retirados do grupo amina, também três estruturas de partida foram testadas: com o átomo de nitrogênio ligando-se a dois átomos de carbono do nanotubo, que fazem entre si uma ligação diagonal ao eixo do tubo; com o átomo de nitrogênio ligando-se a dois átomos do tubo que fazem entre si uma ligação perpendicular ao eixo do tubo (similarmente à figura 2c). Estas duas estruturas, já relaxadas, são mostradas na figura 5, painéis a) e b) respectivamente, que denominaremos, a partir daqui, configurações II e III.

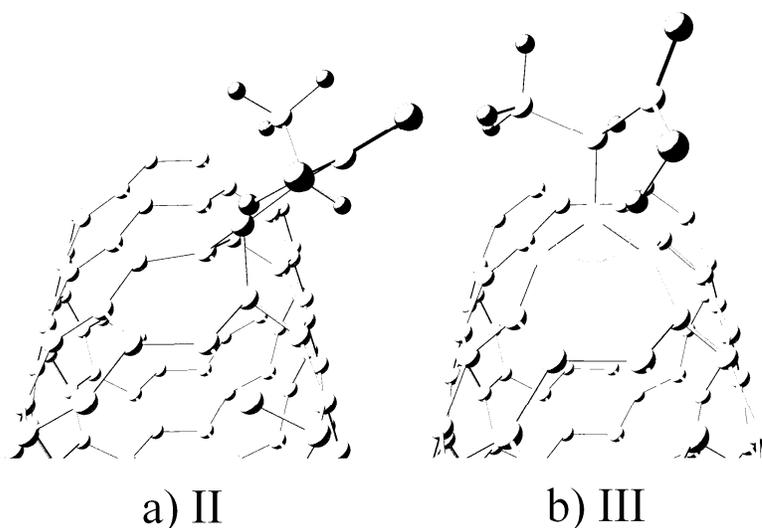


Figura 5: Alanina, sem dois átomos de H do grupo amina, ligada a um SWNT: configurações II (a) e III (b). Em b), o átomo de nitrogênio, os átomos de carbono do tubo ligados ao nitrogênio e o ângulo por eles formado estão em destaque. Esferas azuis claras, azuis escuras, vermelhas e rosa representam, respectivamente, átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

Na terceira possibilidade de estrutura de partida, o átomo de nitrogênio é colocado próximo ao centro de um dos hexágonos do nanotubo e após a relaxação, esta assume a mesma estrutura da configuração III. Isto acontece porque quando o grupo amina perde os dois átomos de hidrogênio, duas ligações do átomo de nitrogênio ficam pendentes, e este busca então ligar-se a dois átomos do nanotubo. O nanotubo tem pouca liberdade para relaxar em direções axiais,

porém maior liberdade para relaxar em direções radiais. Desta forma, ligar o átomo de nitrogênio da alanina a dois átomos de carbono do tubo que fazem entre si uma ligação perpendicular ao eixo do tubo (configuração III) se mostra energeticamente mais favorável, com energia total aproximadamente 1,23 eV menor que a configuração II.



Figura 6: densidade de carga eletrônica total (iso-superfícies de 0,2 elétrons/bohr³) para configurações II (a) e III (b).

A necessidade de relaxação do tubo existe basicamente porque o átomo de nitrogênio liga-se, via orbitais *p*, a três átomos de carbono vizinhos (os dois do tubo e o carbono alfa da alanina), em destaque na figura 5b. Dessa forma suas ligações exibem uma configuração tetraédrica, com seus carbonos vizinhos ocupando três vértices do tetraedro e o par de elétrons emparelhados *2s* (*lone pair*) ocupando o outro vértice. Isso exige que as ligações entre o átomo de nitrogênio e seus vizinhos façam entre si ângulos próximos a 109°. Para tal, é necessário que os átomos de carbono do tubo ligados ao de nitrogênio se afastem, e em nosso caso, o ângulo alcançado entre as ligações desses átomos e o nitrogênio (em destaque, na figura 5b) é de aproximadamente 98° para a configuração III. Tanto para a configuração III como para a II, observa-se que as distâncias entre os átomos de carbono pertencentes ao SWNT ao qual o átomo de nitrogênio se liga, aumentam. Na configuração III ela passa de uma distância carbono-carbono típica, calculada por nós para o nanotubo, de 1,43 Å para 2,13 Å, um aumento de cerca de 50%, implicando na quebra desta ligação, como visto na figura 6b, onde não se observa densidade de carga eletrônica na região. Como era de se esperar, esse resultado é equivalente àquele encontrado para o radical de NH (figura 2c), visto que em ambos os casos trata-se de um radical sendo ligado a dois átomos de carbono do nanotubo via um átomo de nitrogênio, em configurações semelhantes. Como naquele

caso, todos os átomos de carbono do nanotubo apresentam hibridização próxima a sp^2 . Por outro lado, na configuração II, a distância entre os átomos de carbono do nanotubo ao qual o átomo de nitrogênio se liga aumenta para 1,54 Å, um aumento de cerca de 8%. Na figura 6a, observa-se uma densidade de carga eletrônica relevante nessa região e dessa forma, esta ligação é alongada, contudo, não quebrada. Conseqüentemente, estes dois átomos de carbono do tubo tornam-se tetra coordenados. No entanto devido à geometria das ligações nestes átomos, o defeito sp^3 não fica caracterizado.

Para as configurações IV e V (figura 4), a alanina é funcionalizada via grupo carboxílico, onde se faz a retirada de um átomo de hidrogênio e de um radical OH, respectivamente. Observa-se que as estruturas I e IV possuem exatamente o mesmo número e espécies de átomos, isto permite uma comparação entre suas energias totais: a energia total da configuração I é 0,52 eV menor que a da configuração IV, sendo um indicativo de que a alanina preferencialmente interage com o nanotubo via grupo amina. Para radicais de glicina adsorvidos em SWNTs (8,0) e (4,4) [58], observa-se também uma preferência de interação via grupo amina, no entanto, neste trabalho, a comparação é feita em relação ao radical funcionalizado via carbono alfa.

Comparando-se as energias de ligação, calculadas pela equação (1), via LDA e levando-se em conta o erro de superposição do conjunto de bases (BSSE) [48], para os tubos pristina interagindo com radicais de alanina (tabela 2, configurações I a V), vê-se que em geral, as ligações são mais fortes quando a interação ocorre via grupo amina. Em particular, a ligação mais forte ocorre para a configuração III, e isso não apenas para a funcionalização dos radicais de alanina em tubos pristina, mas também para o caso do tubo previamente carboxilado. Estes resultados estão em acordo com aqueles dos radicais de COOH, NH₂ e NH, onde este último apresenta a maior energia de ligação (tabela 1).

As energias de ligação calculadas com GGA, mostradas na tabela 2, são cálculos *single point*, realizados com as estruturas relaxadas do cálculo anterior via LDA. No cálculo *single point*, a energia do sistema em questão é calculada sem a relaxação de sua estrutura. Como esperado, os valores absolutos de energia de ligação do cálculo GGA são menores que aqueles do LDA (como é conhecido, o LDA superestima tais energias e o GGA as subestima). Contudo, independente da aproximação utilizada, as conclusões não são alteradas qualitativamente.

A tabela 2 também mostra a distância entre os átomos da alanina e do SWNT que são ligados entre si. Nela vemos que os comprimentos de ligação N-C, O-C e C-C nas configurações

I, II, IV e V, com hibridização sp^3 (ou próxima a ela, na estrutura II), são compatíveis com os valores obtidos para os radicais de COOH e NH₂ (tabela 1) e com o comprimento de ligação típico do diamante (1,54 Å), também de hibridização sp^3 . Na configuração III, os comprimentos de ligação carbono-nitrogênio (1,41 Å) são na média, próximos daqueles das demais ligações carbono-carbono no nanotubo (1,43 Å), de hibridização próxima a sp^2 . Este resultado é semelhante daquele do radical de NH (tabela 1).

Tabela 2: comprimentos de ligação ($d_{\text{ala-SWNT}}$) entre o átomo do radical de alanina e o átomo de carbono do nanotubo (I a V) ou grupo carboxílico (VI e VII) que são mutuamente ligados e as energias de ligação (E_B), para as estruturas da figura 4, de radicais de alanina interagindo com SWNTs (5,5) pristina e carboxilados. O tipo de ligação indica a natureza da ligação entre o par de átomos mutuamente ligados.

alanina@SWNTs	$d_{\text{ala-SWNT}}$ (Å)	Tipo de ligação	E_B (eV)	
			LDA	GGA
I	1,48	N-C	-2,78	-2,21
II	1,47	C-N-C	-3,14	-3,05
III	1,41	C-N-C	-6,80	-5,18
IV	1,50	O-C	-2,19	-1,58
V	1,59	C-C	-2,16	-1,63
VI	1,44	O-N	-2,49	-
VII	1,37	O-C	-2,55	-

Na figura 7 são mostradas as estruturas de banda eletrônica para o SWNT (5,5) pristina (para comparação) e para os radicais de alanina adsorvidos nestes tubos, nas configurações I a V. Para as configurações I, IV e V, como no caso de radicais de COOH e NH₂, observa-se o aparecimento de níveis semi preenchidos localizados na região do nível de Fermi. Os *plots* das densidades locais de estados de carga eletrônica (LDOS) para estes níveis, que são basicamente níveis de defeito, onde as cargas estão principalmente localizadas ao redor do radical adsorvido são mostrados na figura 8. A formação do nível de defeito, analogamente como acontece para os radicais de COOH e NH₂, se da porque nestas 3 configurações, o radical de alanina liga-se ao tubo via seu átomo de nitrogênio em I, oxigênio em IV e de carbono em V. Assim, o átomo de

carbono do nanotubo ao qual a alanina é ligada passa a coordenar 4 vizinhos, exibindo hibridização sp^3 , de configuração tetraédrica e, portanto produzindo o defeito no nanotubo.

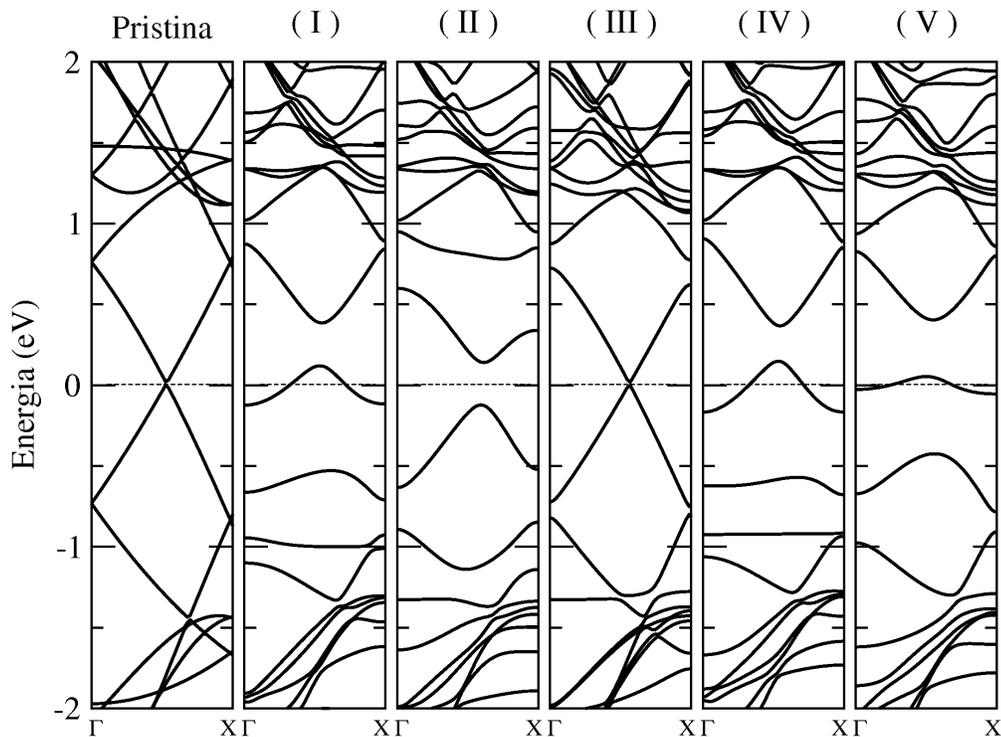


Figura 7: estruturas de banda eletrônica para o SWNT pristina comparado com SWNTs interagindo com radicais de alanina nas configurações apresentadas na figura 1. As energias de Fermi correspondem à linha pontilhada horizontal em 0 eV. Os pontos Γ (gama) e X são sobre o eixo de simetria do tubo e localizam-se no centro e na borda da supercélula no espaço recíproco.

Considerando-se os casos onde o SWNT é diretamente funcionalizado com radicais de alanina (configurações I a V), as estruturas com menores energias de ligação (configurações I, IV e V) têm propriedades eletrônicas semelhantes, como descritas anteriormente. Por outro lado, as configurações II e III, que apresentam os maiores valores de energia de ligação, e onde o mesmo radical de alanina é adsorvido em diferentes geometrias no nanotubo, apresentam diferentes propriedades eletrônicas. Como pode ser observado na figura 7, a configuração II apresenta uma sensível mudança de sua banda eletrônica na região do nível de Fermi em relação ao tubo pristina, enquanto a configuração III preserva as mesmas características do tubo pristina. Nesta última configuração, todos os átomos de carbono das paredes do nanotubo permanecem

coordenando 3 vizinhos e, portanto apresentando hibridização próxima a sp^2 . Deve ser lembrado que, embora a configuração III apresente grande semelhança das estruturas de banda com o nanotubo pristina, na região entre -1 e 1 eV do nível de Fermi, observam-se estados do radical em aproximadamente -1,4 e 1,5 eV, respectivamente, abaixo e acima do nível de Fermi.

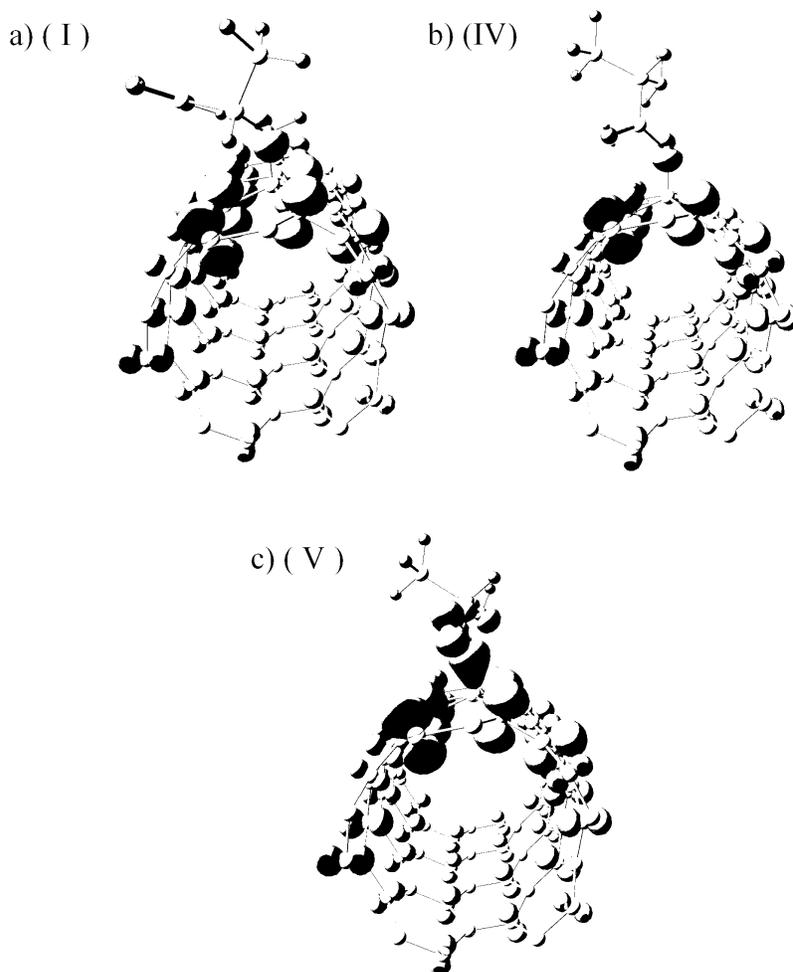


Figura 8: densidades locais de estados de carga eletrônica (LDOS) (iso-superfícies de 10^{-4} elétrons/bohr³) para os níveis semi preenchidos das configurações I (a), IV (b) e V (c).

Os *plots* das densidades de carga eletrônica para orbital molecular mais alto ocupado (HOMO – highest occupied molecular orbital) e o mais baixo desocupado (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) para as configurações II, III e nanotubo pristina são mostrados na figura 9, painéis a), b) e c), respectivamente.

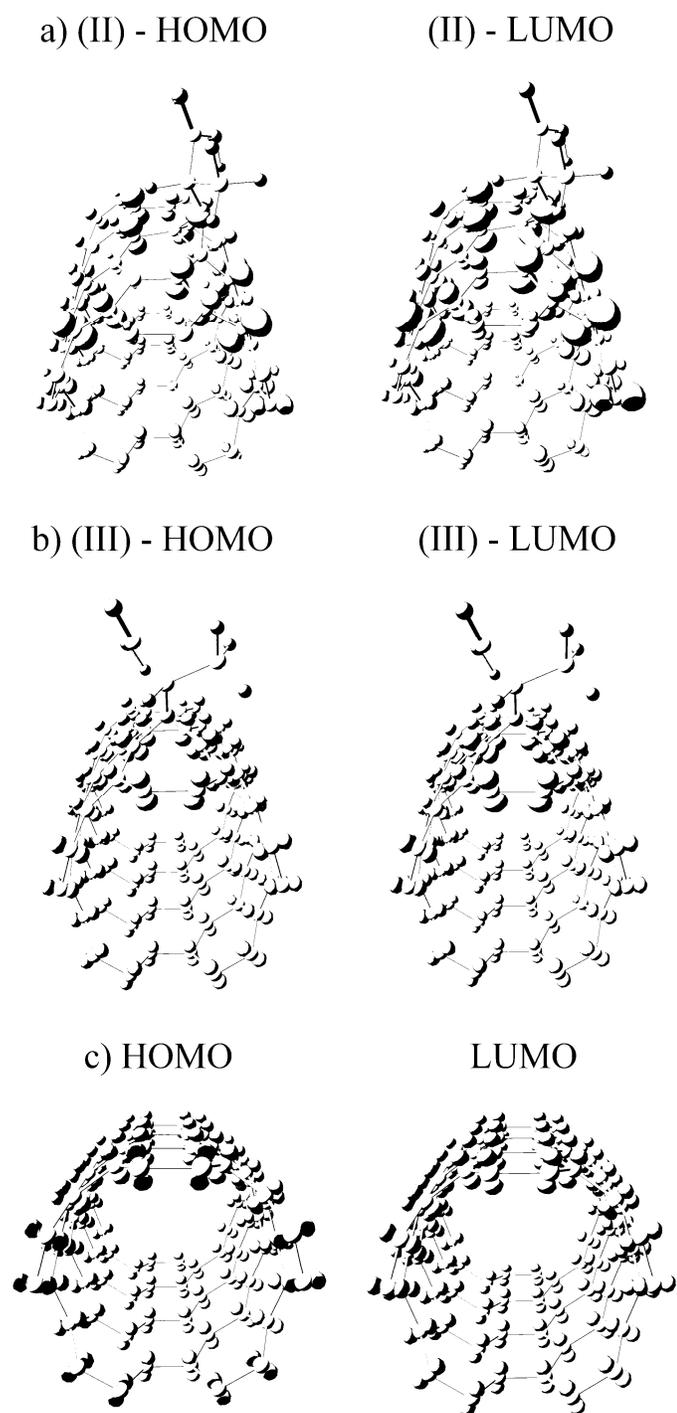


Figura 9: densidades locais de estados de carga eletrônica (LDOS) (iso-superfícies de 10^{-4} elétrons/bohr³) para os níveis HOMO e LUMO das configurações II (a), III (b) e pristina (c).

Em ambos os níveis da configuração II, observa-se uma concentração ao redor do sítio de adsorção e no átomo de nitrogênio do radical alanina. Para a configuração III, as cargas dos

níveis HOMO e LUMO estão homogeneamente distribuídas através do tubo e assim, a configuração III mantém as características de um sistema de elétrons π do nanotubo pristina [63,64]. A diferença na distribuição de carga entre as configurações II e III são consistentes com o comportamento observados nas estruturas de banda (figura 7).

3.3 Radicais de alanina adsorvidos em nanotubos de carbono carboxilados

Agora serão discutidos os resultados para os casos onde o SWNT é inicialmente funcionalizado por COOH (c-SWNT) e então interage com radicais de alanina. As configurações estáveis encontradas estão esquematicamente representadas como as estruturas VI e VII na figura 4. Em ambos os casos, o SWNT foi previamente funcionalizado por um grupo carboxílico sem o átomo de hidrogênio. Em seguida, o radical da alanina é ligado ao átomo de oxigênio do grupo carboxílico em duas diferentes maneiras: via grupo amina e ácido.

Em geral, após o tubo ter sido carboxilado, as propriedades do sistema não dependem significativamente de como o radical da alanina é preso. Por exemplo, as energias de ligação para as configurações VI e VII são muito similares, como visto na tabela 2. Na figura 10, são comparadas as bandas de estrutura eletrônica das configurações VI e VII com o c-SWNT. Como visto anteriormente, para o c-SWNT, um nível de defeito semi preenchido aparece próximo à energia de Fermi. A adição do radical de alanina ao c-SWNT praticamente não altera a estrutura de banda. Isso reforça nossa conclusão anterior de que a formação do defeito sp^3 é o ponto central nas propriedades eletrônicas de nanotubos covalentemente funcionalizados e, como esperado, a distribuição das cargas eletrônicas para o nível semi preenchido na energia de Fermi das configurações VI e VII são muito similares à c-SWNT (figura 11) e às configurações I, IV e V (figura 8).

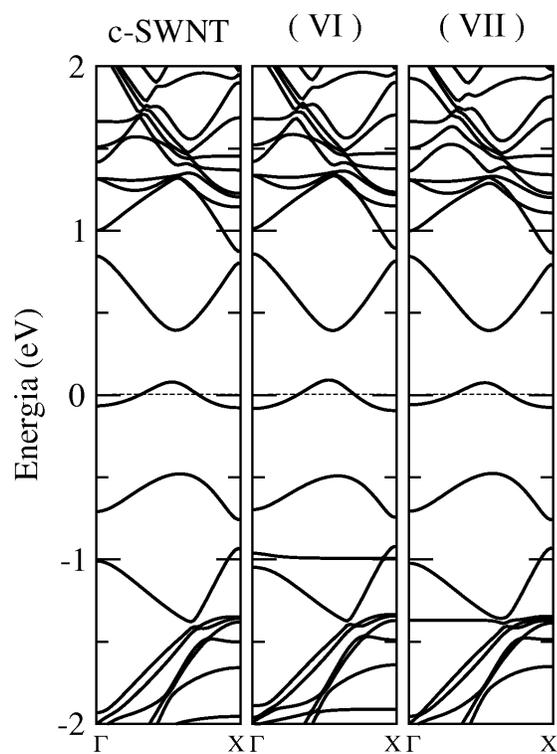


Figura 10: estruturas de banda eletrônica para o c-SWNT e c-SWNT interagindo com radicais de alanina nas configurações VI e VII. As energias de Fermi correspondem à linha pontilhada horizontal em 0 eV.

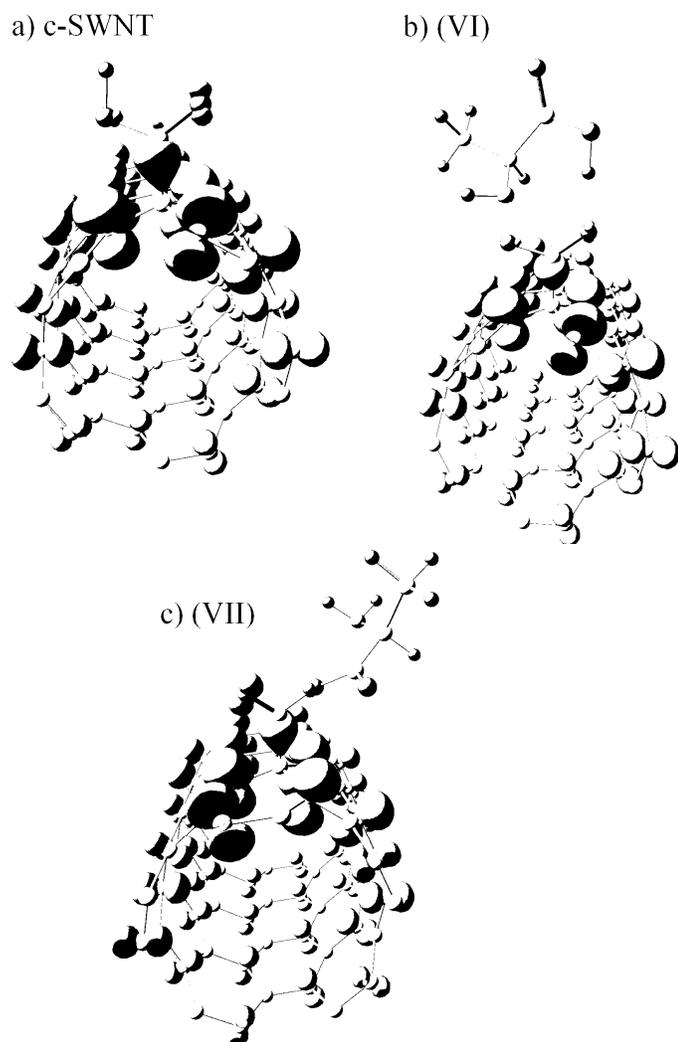


Figura 11: densidades locais de estados de carga eletrônica (LDOS) (iso-superfícies de 10^{-4} elétrons/bohr³) para: (a) nível semi preenchido para o SWNT carboxilado (c-SWNT), (b), estrutura (VI) e (c), estrutura (VII).

3.4 Conclusões

A funcionalização covalente de nanotubos de carbono (5,5) pristina via o aminoácido alanina se mostra energeticamente mais favorável, quando realizada através do grupo amina, com o produto desta funcionalização apresentando menor energia total, em detrimento da funcionalização através do grupo carboxílico. Nesta configuração, as ligações covalentes entre a alanina e o SWNT pristina são mais fortes, e em particular, a ligação mais forte ocorre quando todos os átomos de carbono do nanotubo preservam hibridização do tipo sp^2 .

Quando apenas um átomo de carbono do nanotubo se liga a um radical e se dá a formação do defeito sp^3 , este defeito governa as propriedades eletrônicas dos nanotubos, e se observa o aparecimento de um nível de defeito semi preenchido na região do nível de Fermi do sistema. Neste sentido, independe de como a alanina (ou qualquer outro radical testado) é funcionalizada à parede do tubo, desde que se observe a formação do defeito sp^3 .

Quando a alanina é ligada a dois átomos de carbono do nanotubo e este relaxa, quebrando a ligação entre esses dois átomos, então todos os átomos de carbono do tubo permanecem com hibridização sp^2 , mantendo as características de um sistema de elétrons π do nanotubo pristina e seu caráter metálico não é alterado.

A análise das propriedades eletrônicas da funcionalização de radicais da alanina e àquelas da funcionalização de radicais de COOH, NH₂ e NH aos nanotubos mostram grande semelhança, indicando que a manutenção das hibridizações sp^2 dos átomos de carbono do tubo ou a re-hibridização sp^3 e a subsequente formação do defeito sp^3 dão a dinâmica das propriedades eletrônicas dos sistemas híbridos. Dessa forma, podemos generalizar esse resultado para outros aminoácidos ou moléculas cuja funcionalização obedeça a uma dessas condições, da manutenção das hibridizações sp^2 ou da formação do defeito sp^3 .

4 Nanotubos de carbono encapsulando poliinas

4.1 Propriedades gerais

Poliinas são moléculas à base de carbono, em forma linear, constituídas por um número par de átomos de carbono e com ambas as suas extremidades encerradas por átomos de hidrogênio ($C_{2m}H_2$ $m \geq 2$). Tais moléculas apresentam hibridização sp , em ligações alternadamente simples e triplas.

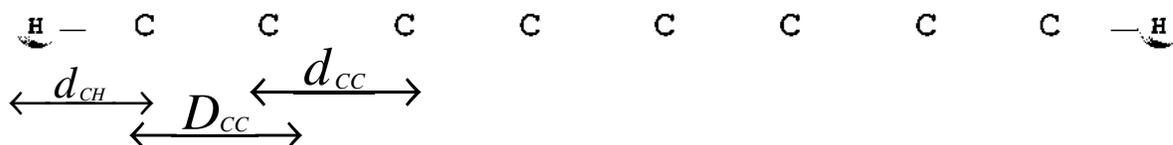


Figura 1: representação esquemática de uma molécula de C_8H_2 . As ligações destacadas em verde são ligações triplas cujos comprimentos de ligação são denotados por D_{CC} . As ligações em amarelo são ligações simples, de comprimento de ligação d_{CC} . Sendo d_{CH} os comprimentos das ligações hidrogênio-carbono.

Poliinas são naturalmente encontradas em meio estelar e as tentativas de sua sintetização levaram à descoberta do C_{60} [65]. Em ambiente, elas apresentam grande reatividade com oxigênio e água e forte tendência de interação com outras poliinas [66-68], estes fatos fazem delas moléculas instáveis. Recentemente foi reportado o encapsulamento da molécula de $C_{10}H_2$ em nanotubos de carbono de parede única (SWNT) [69], onde foi mostrado que as poliinas encapsuladas apresentam estabilidade, mesmo quando submetidas a temperaturas superiores a 350 C. Nesse estudo também foi reportado um *downshift*, ou seja, diminuição de frequências, de $\sim 57 \text{ cm}^{-1}$ para o “modo de estiramento” do espectro Raman dessa molécula quando a mesma se encontra encapsulada dentro do SWNT. Malard e colaboradores [70], igualmente via

espectroscopia Raman, mostraram *downshifts* para o $C_{10}H_2$ e $C_{12}H_2$ encapsulados em nanotubos com diâmetros variando de 1,3 a 1,5 nm. Além disso, eles mostram, através das energias ressonantes das linhas de laser e de simulações de primeiros princípios e semi-empíricas do espectro ótico, que quando a poliiina está encapsulada dentro dos nanotubos, seu eixo de simetria axial é quebrado devido às interações com as paredes do tubo, e transições eletrônicas antes proibidas passam a ser permitidas. Isto explica o comportamento ressonante das poliiinas encapsuladas com uma energia de laser de aproximadamente 2.1 eV, enquanto poliiinas em fase gás apresentam energias de transição de 5,4 ($C_{10}H_2$) e 5,0 eV ($C_{12}H_2$).

Neste capítulo são apresentados os resultados do estudo de poliiinas, com $n = 2m = 6, 8, 10$ e 12 , encapsuladas em SWNT, via Teoria do Funcional Densidade (DFT), com LDA (local density approximation) para o termo de troca e correlação. As poliiinas e os nanotubos, metais e semicondutores, foram inicialmente tratados separadamente. Em um segundo momento, as poliiinas são alocadas dentro das cavidades dos nanotubos e o material híbrido é estudado. Por último os espectros vibracionais teóricos das cadeias e nanotubos são obtidos para comparação com dados de espectroscopia Raman.

4.1.1 Poliiinas no vácuo

A alternância entre ligações triplas e simples leva ao conceito da alternância no comprimento de ligação (BLA – *bond length alternation*):

$$BLA = \bar{D}_{cc} - \bar{d}_{cc}, \quad (1)$$

onde \bar{D}_{cc} e \bar{d}_{cc} são os comprimentos médio de ligação das ligações triplas e simples, respectivamente, como mostrado na figura 1.

Não existem medidas experimentais para o BLA de poliiinas, mas é útil testar as abordagens teóricas utilizadas neste trabalho com uma estrutura que apresenta o mesmo tipo de dimerização que as poliiinas, com BLA experimentalmente conhecido, como o poliacetileno (PA), cuja estrutura é representada na figura 2.

Na tabela 1, são mostrados os BLAs, experimental e calculado, do poliacetileno, e calculado de poliinas. Pela tabela, observa-se que o BLA teórico para o PA está em concordância com o experimental, indicando a precisão do método por nós adotado e, portanto, de sua utilização para o cálculo dessa grandeza em poliinas. Pela tabela 1, também pode ser observado que o BLA diminui com o aumento do tamanho da cadeia.

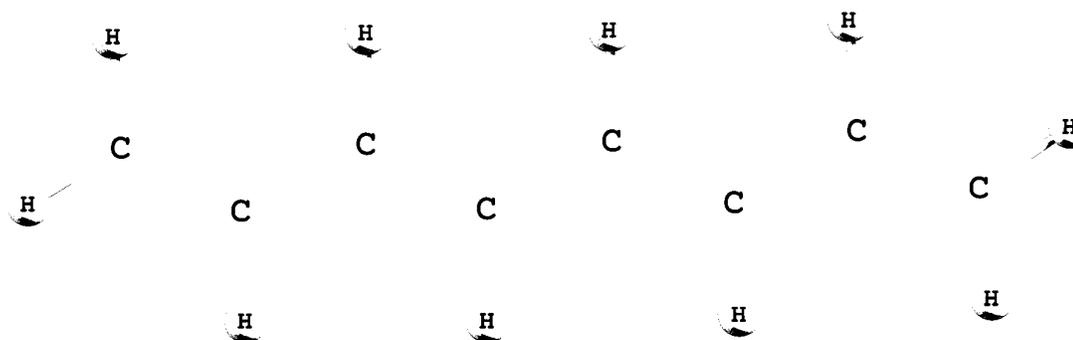


Figura 2: representação esquemática de um oligômero do poliacetileno contendo 8 átomos de carbono em sua estrutura.

Tabela 1: BLA para o poliacetileno (PA) e poliina, calculado pela equação 1. O valor experimental para o PA foi retirado das referências 71 e 72.

Método	PA		Poliinas		
	C_8H_{10} (Å)	C_6H_2 (Å)	C_8H_2 (Å)	$C_{10}H_2$ (Å)	$C_{12}H_2$ (Å)
LDA	0,07	0,123	0,111	0,103	0,096
GGA	0,08	0,125	0,113	0,105	0,098
Experimental	0,07-0,09	-	-	-	-

A figura 3 mostra a energia total por átomo de carbono, E_C , para poliinas com diferentes números de átomos de carbono. Esta energia é calculada descontando-se a contribuição dos átomos de hidrogênios para a energia total da molécula:

$$E_C = \frac{(E_T - E_{H_2})}{n}, \quad (2)$$

onde E_T é a energia da poliina, E_{H_2} é a energia de uma molécula de hidrogênio e n é o número de átomos de carbono da estrutura.

Na figura 3 se observa que à medida que o número de átomos de carbono da estrutura aumenta, a energia torna-se menor, mostrando uma maior estabilidade de cadeias com n grande. Também se observam valores maiores de energia quando o número de átomos de carbono é ímpar, indicando que essas estruturas se encontram em mínimos metaestáveis, estando em acordo com o fato que apenas poliinas com uma quantidade par de átomos de carbono ter sido encontrada. Isso acontece porque somente um número par de átomos de carbono possibilita a alternância entre ligações simples e triplas na estrutura.

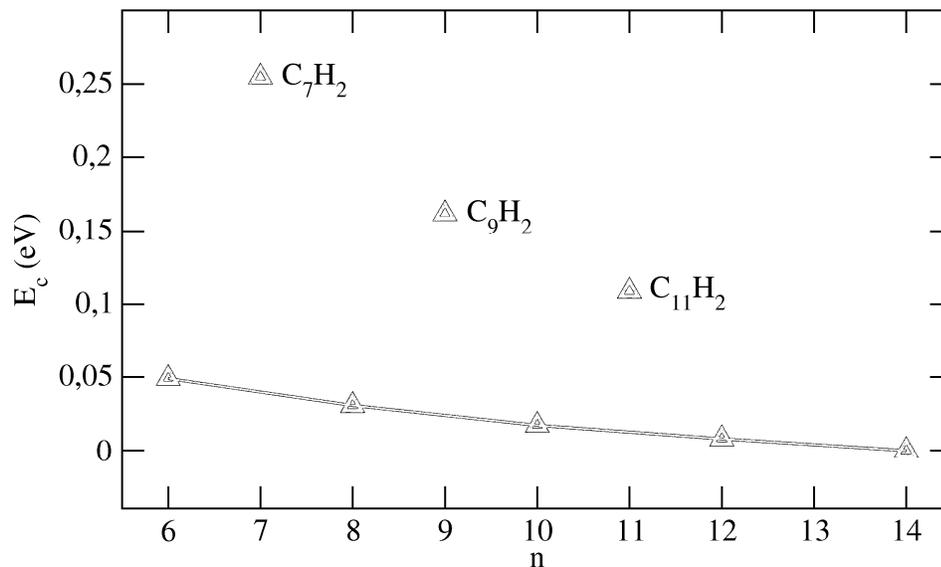


Figura 3: energia total do C_nH_2 por átomo de carbono, E_C , tomando $C_{14}H_2$ como referência.

Em termos de propriedades eletrônicas, o HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) para uma cadeia hipotética infinita e sem a alternância de ligações triplas e simples, são degenerados, e esta apresenta um comportamento metálico. O efeito do tamanho finito sobre cadeias e também a formação do BLA representam

quebras de simetrias que levam à quebra da degenerescência desses dois estados e à conseqüentemente abertura de um *gap*. Isso pode ser visto na figura 4, onde a diferença HOMO-LUMO é mostrada para duas situações de cadeia finita: na primeira situação, a cadeia artificialmente não apresenta BLA; na segunda, a cadeia é permitida relaxar e portando há a formação do BLA. No gráfico, vê-se que a diferença entre a energia do HOMO e a energia do LUMO decresce com o aumento no número de átomos de carbono na cadeia, evidenciando a influência do tamanho da cadeia sobre suas propriedades eletrônicas. O efeito do BLA é evidenciado pelos maiores valores de *gap* apresentados pelas cadeias relaxadas em ralação àquelas não relaxadas.

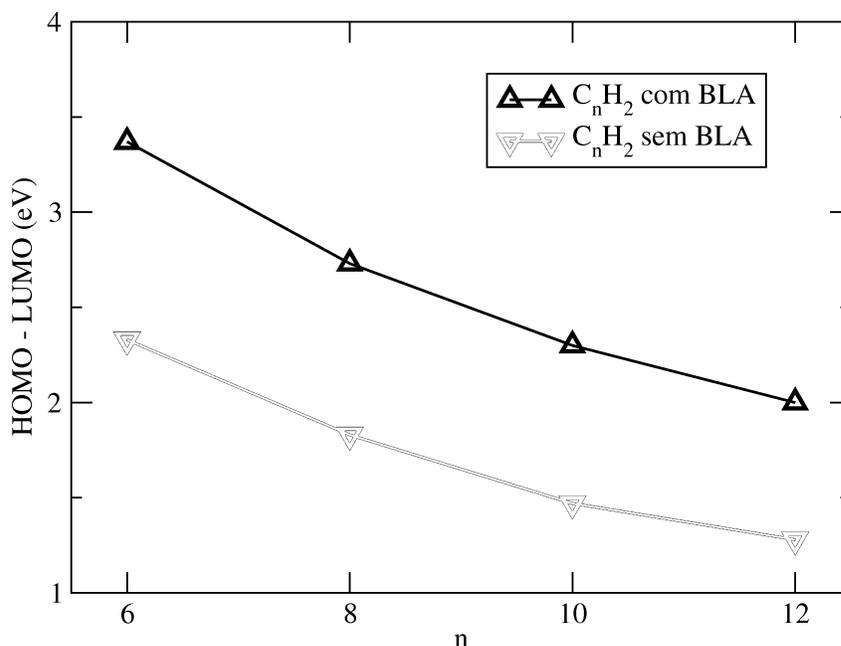


Figura 4: diferença HOMO-LUMO pra o C_nH_2 com BLA (em preto) e sem BLA (em vermelho).

4.1.2 Poliinas encapsuladas em SWNTs

As poliinas, com $m = 3$ a 5 , foram alocadas na cavidade interna de tubos semicondutores $(8,0)$ e $(14,0)$ e metálicos $(5,5)$ e $(8,8)$. Para os tubos $(5,5)$ e $(8,0)$, com diâmetros de $6,78 \text{ \AA}$ e $6,26 \text{ \AA}$, respectivamente, as cadeias se posicionam no eixo do tubo. Nos demais tubos, com

diâmetros de 10,85 Å (8,8) e 10,96 Å (14,0), observa-se um deslocamento das cadeias em direção à parede do tubo, até uma distância de aproximadamente 3,4 Å. Além disso, com o encapsulamento das poliinas, observamos uma pequena diminuição do BLA, de no máximo 0,004 Å.

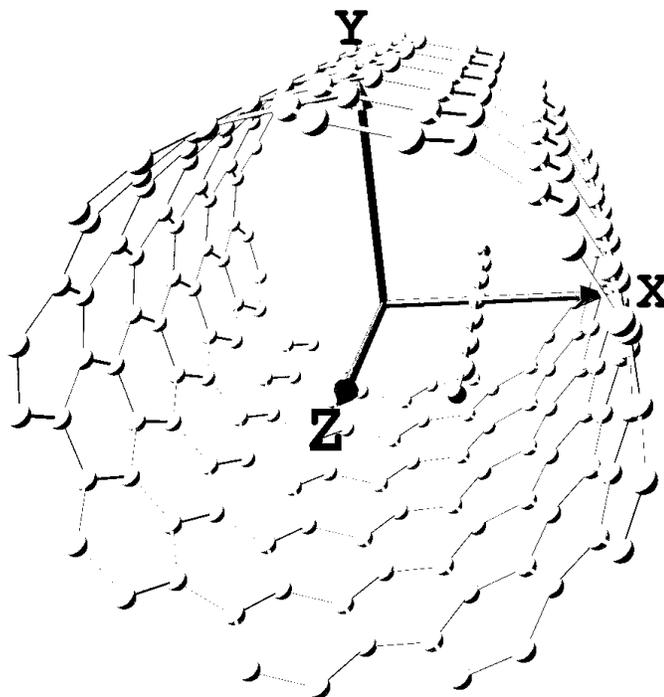


Figura 5: representação esquemática de um nanotubo (8,8) encapsulando uma molécula linear de C_6H_2 .

Quando nanotubos interagem com outros sistemas, transferências de carga podem ser esperadas. Para verificar tal possibilidade, calculamos as possíveis transferências entre as poliinas encapsuladas e os nanotubos, via análise de Bader. Uma pequena transferência de carga por átomo de carbono do nanotubo para a cadeia é observado, no entanto os valores encontrados são de no máximo $0,5 \times 10^{-3}$ elétrons/ C_{Tubo} , encontrando-se no limite de sensibilidade do cálculo, e desta forma, consideramos que a transferência de carga é nula. Esse resultado é consistente com aquele encontrado por Rusznyák e colaboradores [73], que encontram transferências na mesma ordem de grandeza, não ultrapassando $1,2 \times 10^{-3}$ elétrons/ C_{Tubo} por átomo de carbono do tubo.

Ao se analisar as bandas do material híbrido, as alterações mais notáveis em relação aos tubos prístina são as inclusões dos níveis da molécula, como mostrada nas figuras 5, 6, 8 e 9,

onde também são mostradas as densidades de estados do material híbrido (em preto) assim como as densidades projetadas das cadeias (em vermelho).

Nas figuras 5a e 5b, referentes às bandas dos tubos metálicos (5,5) encapsulando poliinas com diferente número de átomos de carbono, se observam os estados das cadeias bem definidos (em vermelho nas bandas). Esses estados também podem ser vistos nas respectivas densidades de estado, onde um pico relacionado à cadeia pode ser visto nas mesmas faixas de energia.

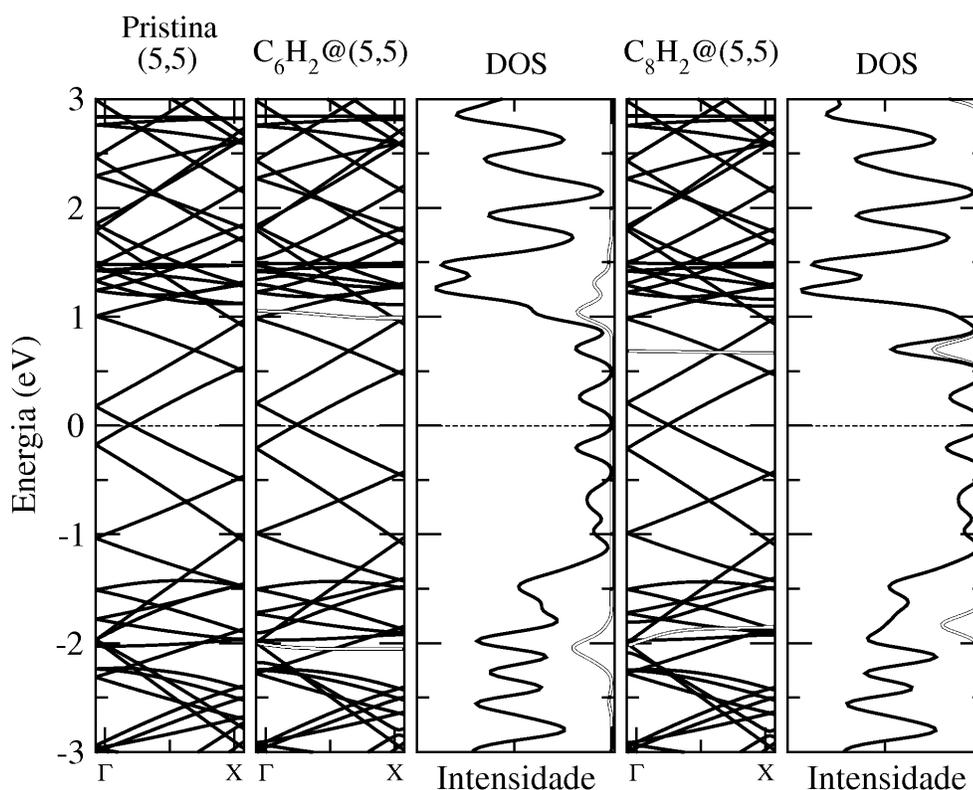


Figura 5a: estrutura eletrônica de bandas para o SWNT pristina (esquerda), bandas e densidades de estado para o $C_6H_2@(5,5)$ (centro) e $C_8H_2@(5,5)$ (direita). Nas bandas, estados em vermelho pertencem às poliinas. Nas DOS são mostradas as densidades de estado do material híbrido (em preto) assim como as densidades projetadas das cadeias (em vermelho). A energia de Fermi corresponde à linha pontilhada horizontal em 0 eV.

Observa-se que tanto o HOMO como o LUMO das poliinas apresentam pequena dispersão, indicando que tubos e poliinas interagem fracamente do ponto de vista químico. Tal dispersão tende a diminuir com o aumento do número de átomos de carbono das cadeias. Também se observa um encurtamento do gap da cadeia com o aumento do número de átomos de

carbono para as poliiinas encapsuladas, assim como acontece no vácuo (figura 4). Isto se dá pelo rebaixamento gradual do LUMO (de até 0,75 eV) em relação ao nível de Fermi do sistema híbrido, saindo de aproximadamente 1 eV para $n = 6$ até 0,25 eV para $n = 12$, e por um pequeno levantamento do HOMO (de até 0,3 eV).

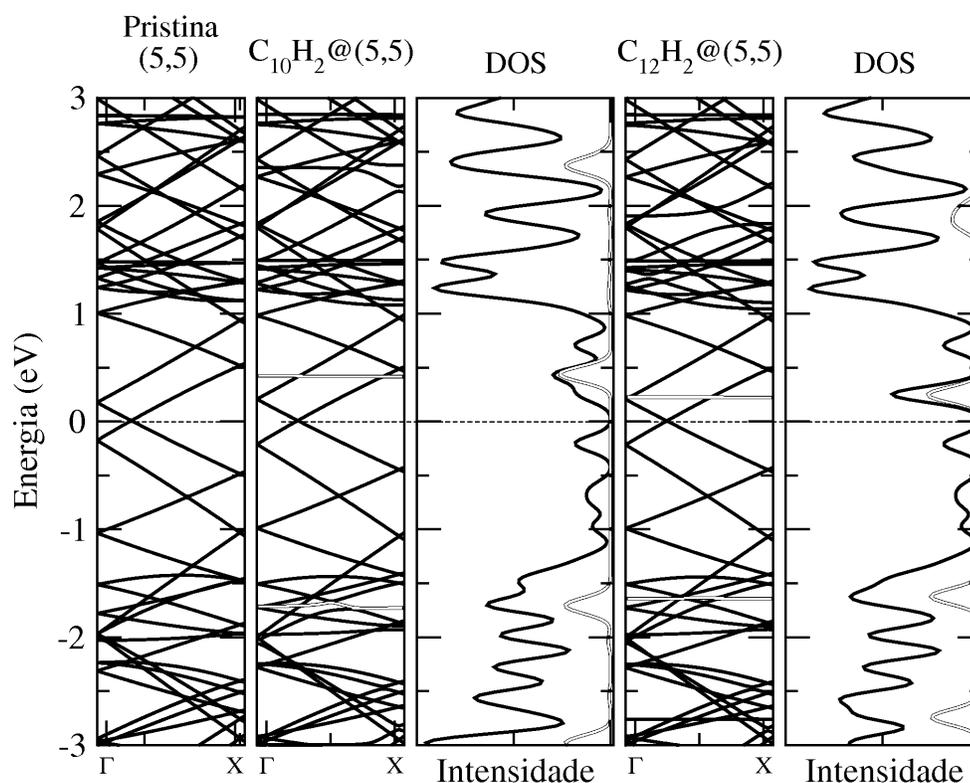


Figura 5b: estrutura eletrônica de bandas para o SWNT pristina (esquerda), bandas e densidades de estado para o $C_{10}H_2@(5,5)$ (centro) e $C_{12}H_2@(5,5)$ (direita). Nas bandas, estados em vermelho pertencem às poliiinas. Nas DOS são mostradas as densidades de estado do material híbrido (em preto) assim como as densidades projetadas das cadeias (em vermelho). A energia de Fermi corresponde à linha pontilhada horizontal em 0 eV.

Para os tubos semicondutores encerrando as poliiinas (figuras 6a e 6b), observam-se dispersões apenas dos estados LUMO das poliiinas. Essas dispersões são significativamente maiores que aquelas encontradas anteriormente para os tubos (5,5) indicando maior interação das poliiinas com o tubo semicondutor. Mas igualmente, as dispersões diminuem com o aumento das cadeias.

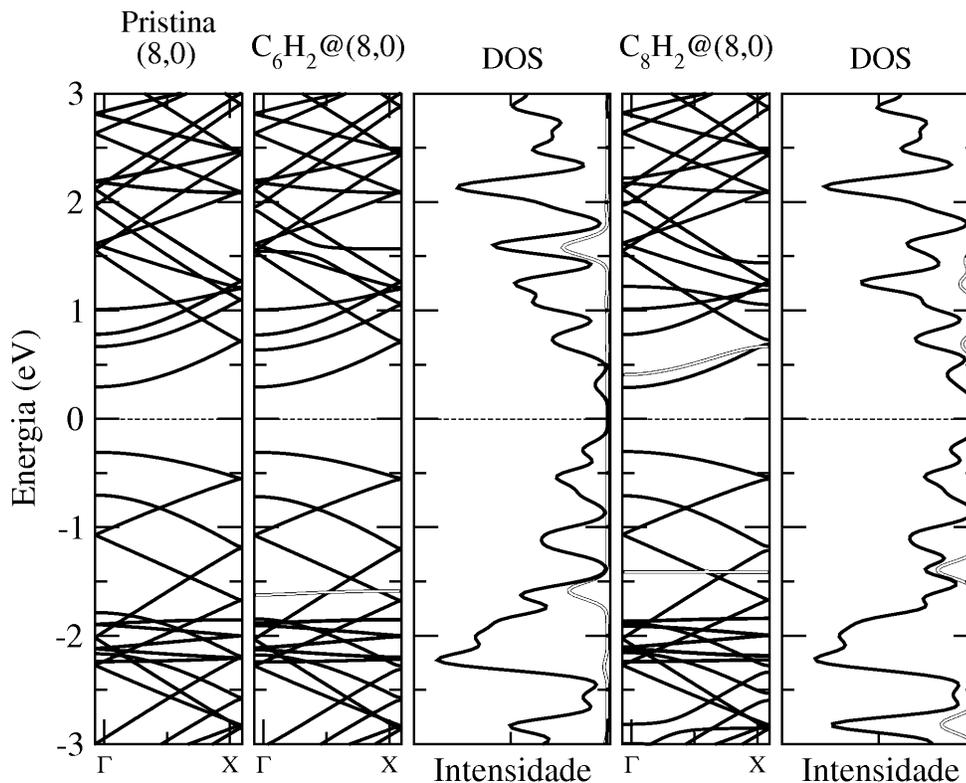


Figura 6a: estrutura eletrônica de bandas para o SWNT pristina (esquerda), bandas e densidades de estado para o $C_6H_2@(8,0)$ (centro) e $C_8H_2@(8,0)$ (direita). Nas bandas, estados em vermelho pertencem às políinas. Nas DOS são mostradas as densidades de estado do material híbrido (em preto) assim como as densidades projetadas das cadeias (em vermelho). A energia de Fermi corresponde à linha pontilhada horizontal em 0 eV.

Um fato interessante a ser notado é que para $n \geq 8$, os estados LUMO das cadeias e do tubo estão na mesma faixa de energia. Para $n = 6$, este estado se mistura aos do tubo, e sua localização é confirmada pelo pico observado na respectiva densidade de estados projetada. Nota-se também que neste caso, o LUMO se encontra destacadamente mais alto ($\sim 1,6$ eV) em relação ao nível de Fermi que as cadeias maiores (entre 0,3 eV e 0,5 eV). Quanto aos estados HOMO das políinas, se observa um levantamento mais pronunciado (entre -1,7 eV e -1,2eV) com o crescimento de n que daquele observado no caso do tudo (5,5).

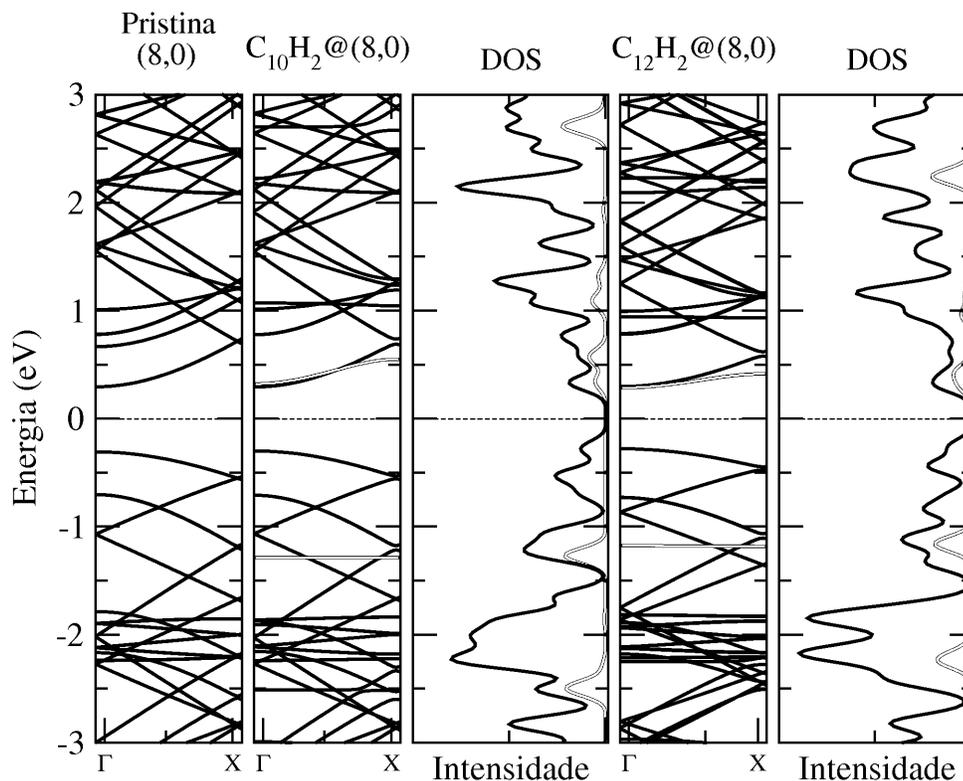


Figura 6b: estrutura eletrônica de bandas para o SWNT pristina (esquerda), bandas e densidades de estado para o $C_{10}H_2@(8,0)$ (centro) e $C_{12}H_2@(8,0)$ (direita). Nas bandas, estados em vermelho pertencem às políinas. Nas DOS são mostradas as densidades de estado do material híbrido (em preto) assim como as densidades projetadas das cadeias (em vermelho). A energia de Fermi corresponde à linha pontilhada horizontal em 0 eV.

O gráfico na figura 7 resume o comportamento dos estados de HOMO e LUMO e da diferença HOMO-LUMO (*gap*) de políinas livres ou encapsuladas nos nanotubos. Nele se observa que o encurtamento do *gap* com o aumento de n permanece para as políinas encapsuladas, contudo, há um rebaixamento em seus valores em relação às cadeias no vácuo, apresentando menores *gaps* aquelas encerradas no tubo (8,0), quando $n > 6$.

Interessante também notar que a curva de queda do *gap* para políinas encerradas em tubos (5,5) tem comportamento próximo daquele das cadeias no vácuo. Já para aquelas no tubo (8,0) o comportamento difere, com uma grande queda no início e se tornando suave subsequentemente.

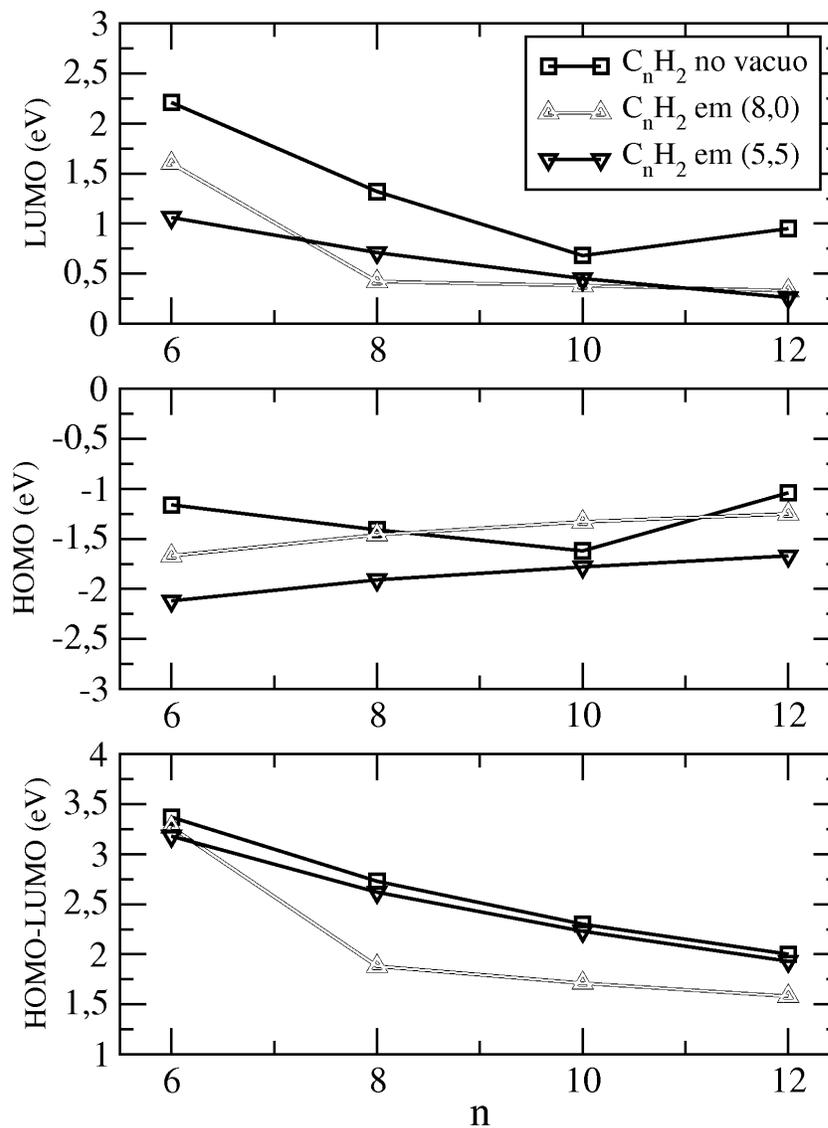


Figura 7: LUMO, HOMO e diferença HOMO-LUMO pra o C_nH_2 livre e encapsulado em SWNTs (5,5) e (8,0).

Para os SWNTs metálico (8,8) e semicondutor (14,0), fizemos somente cálculos com o C_6H_2 devido ao grande número de átomos necessário para se construir a supercélula.

Para o tubo (8,8), se observa a adição de dois estados muito próximos entre si, a aproximadamente de 1,3 eV acima do nível de Fermi. A adição de dois estados próximos também pode ser vista abaixo do nível de Fermi, ao redor de -1,9 eV. Em todos os casos, os estados se apresentam sem dispersão.

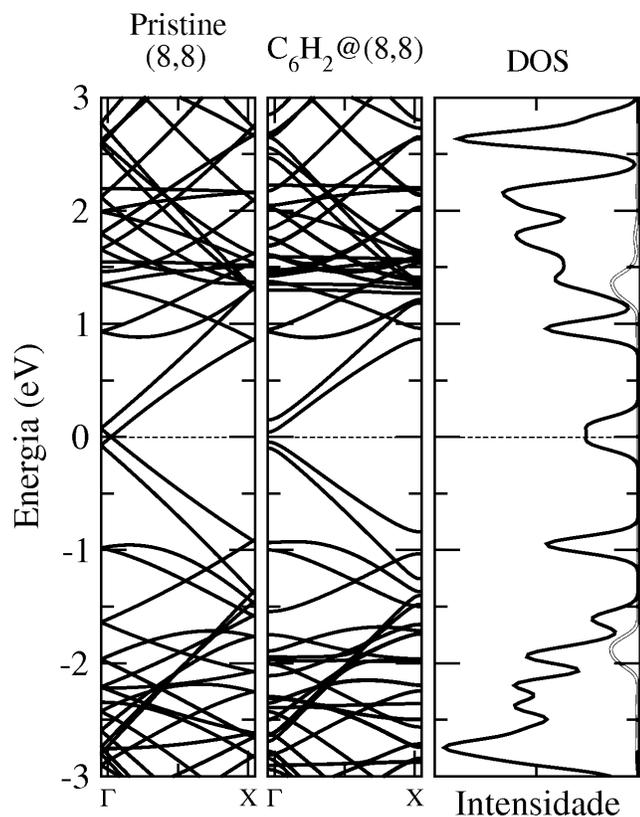


Figura 8: estrutura eletrônica de bandas para o SWNT pristina (esquerda), bandas e densidades de estado para o $C_6H_2@(8,8)$ (na seqüência). Nas DOS são mostradas as densidades de estado do material híbrido (em preto) assim como as densidades projetadas das cadeias (em vermelho). A energia de Fermi corresponde à linha pontilhada horizontal em 0 eV.

No tubo (14,0), o LUMO apresenta a maior dispersão ($\sim 0,5$ eV) em relação aos demais casos vistos até agora, e é localizado, pela densidade de estados projetada, cerca de 1,4 eV acima do nível de Fermi. O HOMO é de difícil identificação e sua posição é confirmada pela presença de um pico na densidade de estado projetada, em aproximadamente -1,9 eV.

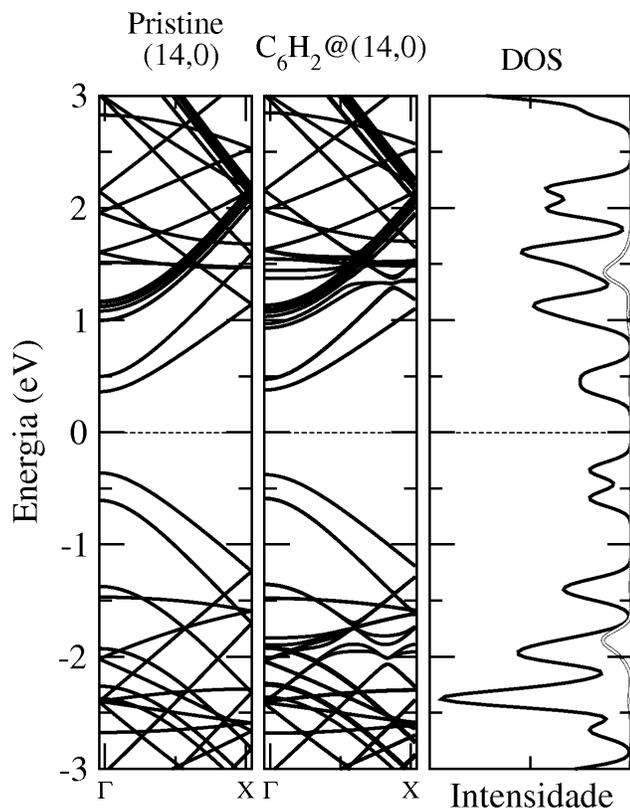


Figura 9: estrutura eletrônica de bandas para o SWNT pristina (esquerda), bandas e densidades de estado para o $C_6H_2@(14,0)$ (na seqüência). Nas DOS são mostradas as densidades de estado do material híbrido (em preto) assim como as densidades projetadas das cadeias (em vermelho). A energia de Fermi corresponde à linha pontilhada horizontal em 0 eV.

Chama atenção a independência da quiralidade dos tubos, (8,8) ou (14,0), nas densidades de estados projetadas da cadeia, onde os estados de HOMO e LUMO se posicionam praticamente nas mesmas regiões de energia (-1,9 eV e 1,3 eV). Isto é contrastante com o que se observa nos tubos (5,5) e (8,0), onde o posicionamento de HOMO e LUMO não são concordantes (mesmo para as cadeias com n maior que 6). Isto indica comportamentos distintos, neste aspecto, para tubos de pequeno e grande diâmetro.

4.2 Propriedades vibracionais

4.2.1 Modos normais de vibração das poliinas no vácuo.

O espectro Raman de cadeias de carbono com hibridização *sp* é caracterizado pela presença de bandas com frequências próximas a 2100 cm^{-1} . Tabata e colaboradores calcularam as frequências dos modos ativos e suas respectivas atividades de poliinas para diferentes valores de *n*, assim como as mediram experimentalmente [74]. Seus resultados para as frequências calculadas em vácuo e medidas em uma solução de *n*-hexano podem ser vistos na tabela 4, onde igualmente são apresentados os cálculos por nós realizados para as poliinas no vácuo.

Tabela 4: frequências vibracionais de poliinas, com $m = 4$ a 6 , teóricas no vácuo, calculadas por nós com o funcional LDA e por Tabata e colaboradores com o funcional híbrido B3LYP, e experimental em solução de *n*-hexano [74].

Poliinas	Modo	Nossos cálculos	Cálculo de Tabata	Exp (Raman)
		(LDA) (cm^{-1})	et al (B3LYP) (cm^{-1})	Solução (cm^{-1})
C_8H_2	ν_3	2086	2098	2084
	ν_2	2172	2181	2172
C_{10}H_2	ν_3	1998	2017	2017
	ν_2	2094	2128	2123
	ν_4	2026	2058	2053
C_{12}H_2	ν_3	2062	2089	2097
	ν_2	2196	2201	2183

Tabata e colaboradores observam que os modos vibracionais de maior frequência (ν_2) estão associados com estiramentos onde as ligações C-C localizadas mais ao centro da cadeia sofrem maior variação de comprimento, eles denominam esses modos como modos A. Já as frequências mais baixas (ν_3) estão associadas a estiramentos onde as ligações C-C que sofrem maior variação estão localizadas mais às extremidades da cadeia (modos B). Esse padrão também

foi observado em nossos cálculos e é mostrado na figura 10. Na figura 11, é mostrado o padrão de oscilação dos átomos da cadeia de C_8H_2 . No modo ν_2 , as maiores amplitude de oscilação são dos átomos centrais, conseqüentemente as ligações dessa região sofrem as maiores variação em seu comprimento. No modo ν_3 , os carbonos centrais oscilam praticamente aos pares e com pequena amplitude e as ligações entre eles pouco se alteram. Esses resultados estão de acordo com aqueles mostrados na figura 10. Esse padrão de vibração, embora não mostrado na figura 11, se repete para as demais cadeias.

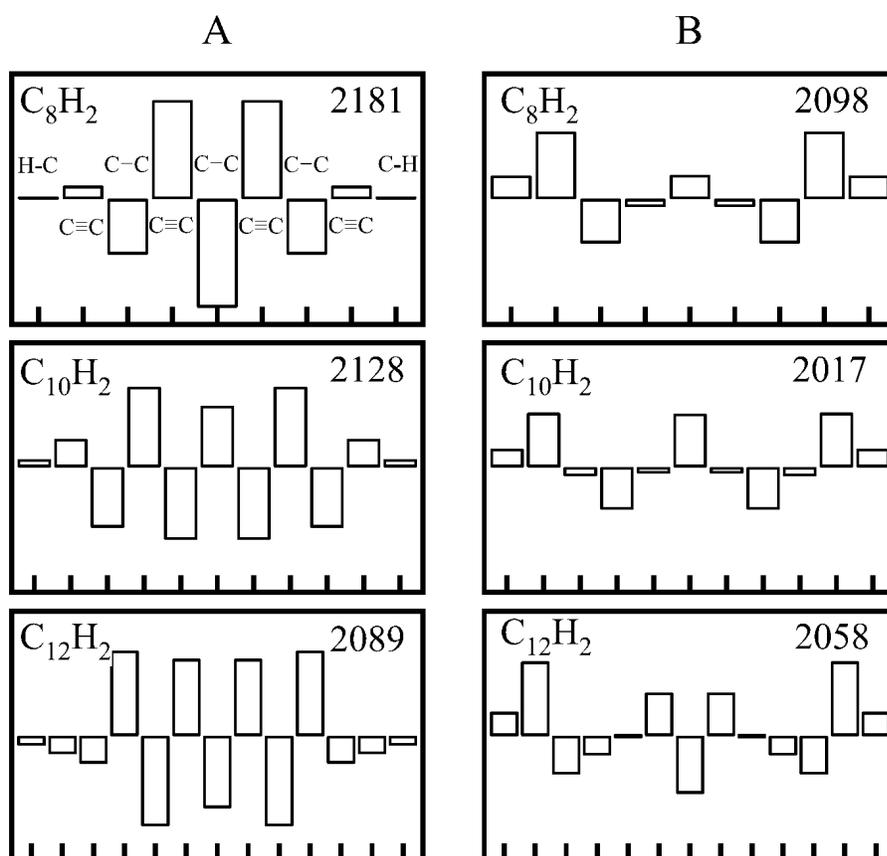
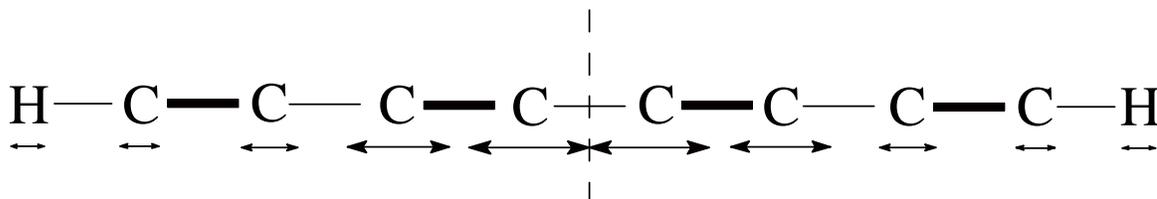


Figura 10: padrão de estiramento das ligações carbono-carbono vibrando nas frequências indicadas, descrito por Tabata e colaboradores [74]. As barras representam as variações relativas dos comprimentos de ligação em relação ao comprimento de equilíbrio.

a) ν_2



b) ν_3

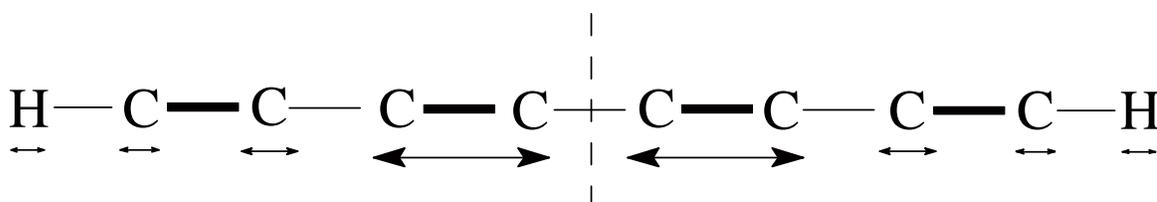


Figura 11: modos normais de vibração de estiramento para o C_8H_2 , observados em nossos cálculos. As setas indicam as direções de oscilação de cada átomo e ilustram qualitativamente a amplitude da oscilação. As setas em b) que englobam dois átomos de carbono indicam que os dois átomos vibram em conjunto e a ligação entre eles pouco se altera. A reta tracejada vertical indica um eixo de simetria especular. Os traços horizontais finos e espessos representam, respectivamente, ligações simples e triplas.

4.2.2 Modos normais de vibração das poliinas encapsuladas em SWNTs.

Nishide e colaboradores, inicialmente reportaram o encapsulamento da molécula de $C_{10}H_2$ dentro de tubos com diâmetros de $1,4 \pm 0,1$ nm [69]. Eles observaram no espectro Raman do material híbrido, a contribuição de um pico (ν_2) da poliina em 2066 cm^{-1} . Isso representa um downshift de 57 cm^{-1} em relação aquele da molécula em solução (2123 cm^{-1}).

Na tabela 5 são mostrados nossos resultados, para as frequências das poliinas encapsuladas em tubos de diferentes diâmetros (denominadas bandas P).

Tabela 5: frequências vibracionais teóricas e shifts (em parênteses) em reação às poliinas isoladas, dos modos P de poliinas encapsuladas em SWNTs. As medidas de Raman são de Nishide e colaboradores [75], e seus downshifts são em relação aos dados experimentais para as poliinas em solução da tabela 4 (quinta coluna). A tabela também mostra os diâmetros dos nanotubos.

Poliinas	Modo	Nossos cálculos					Raman
		Vácuo (cm ⁻¹)	@(8,0) d=0,63nm (cm ⁻¹)	@(5,5) d=0,68nm (cm ⁻¹)	@(8,8) d=1,09nm (cm ⁻¹)	@(14,0) d=1,10nm (cm ⁻¹)	@SWNT d=1,4nm (cm ⁻¹)
C₆H₂	v ₃	2010	1994(-16)	1986(-24)	1998(-12)	1998(-12)	-
	v ₂	2210	2201(-9)	2193(-17)	2206(-4)	2207(-3)	-
C₈H₂	v ₃	2086	2052(-34)	2066(-20)	-	-	2068(-16)
	v ₂	2172	2121(-51)	2144(-28)	-	-	2125(-47)
	v ₃	1998	-	-	-	-	-
C₁₀H₂	v ₂	2094	2059(-35)	-	-	-	2066(-57)

Nossos dados, igualmente aos experimentalmente medidos, apresentam *downshifts* nas bandas P. Observa-se também que a diminuição das frequências é maior para os tubos de diâmetro pequeno (5,5) e (8,0), sendo ligeiramente menores para os tubos de diâmetro grande (8,8) e (14,0).

Aqui é importante chamar a atenção para a molécula de C₆H₂, pois tanto dados experimentais e calculados não estão disponíveis para seus modos P. Portanto, apesar do cálculo ter encontrado dois modos, nada podemos dizer sobre suas ocorrências experimentais. Contudo, essa molécula foi a mais largamente explorada por nós, por representar menor peso computacional quando alocada no interior dos nanotubos.

4.2.3 Modos normais de vibração dos SWNTs encapsulando poliinas.

Para os nanotubos, foram calculados os modos RBM e G^+ , este último identificado com os fônons TO para os tubos metálicos e LO para os tubos semicondutores [29]. Inicialmente fazemos uma discussão comparativa acerca da nossa metodologia e as encontradas na literatura.

Sánchez-Portal e colaboradores [76], realizaram o cálculo dos fônons para os nanotubos puros através da matriz constante de força, obtida pelo cálculo das constantes de força (FC) via DFT de um átomo da supercélula e gerando as demais por operações de simetria. Para tubos (n,n), eles encontram a banda G^+ em torno de 1690 cm^{-1} . Eles também realizam os cálculos através de *zone folding* e encontraram frequências ligeiramente acima daquelas anteriormente calculadas, em 1700 cm^{-1} . O método de zone folding faz uso do fato que o nanotubo pode ser considerado uma folha de grafeno enrolada. Dessa forma, a célula unitária do nanotubo desenrolado tem os vetores da base n e m vezes proporcionais aos vetores unitários do grafeno ($n\vec{a}_1$ e $m\vec{a}_2$) e conseqüentemente o nanotubo terá a primeira zona de Brillouin menor que a do grafeno. Dessa forma, no espaço recíproco, pontos da primeira zona de Brillouin do grafeno ficam fora da primeira zona de nanotubo. Contudo, para todo ponto fora da primeira zona existe um vetor da rede recíproca que translada aquele ponto novamente para dentro da primeira zona e assim pode-se rebater os pontos que ficaram fora da primeira zona dos nanotubos para dentro dela e assim, construir a estrutura de banda de fônons dos nanotubos a partir da estrutura de banda de fônons do grafeno. Isso representa uma grande economia de tempo computacional em um cálculo DFT, por exemplo, já que o grafeno possui apenas dois átomos em sua célula unitária.

Dubay e colaboradores [77], utilizando a mesma abordagem anterior para o cálculo das constantes de força, encontraram para tubos (n,0), modos G^+ variando de 1450 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , para n variando de 6 a 18. Para tubos (8,0) e (14,0) que são tubos por nós também estudados, eles encontram respectivamente 1470 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} e repetindo esses cálculos utilizando zone folding, frequências de 1590 cm^{-1} e 1570 cm^{-1} , respectivamente. Eles também calcularam o RBM para esses tubos e obtiveram 360 cm^{-1} (8,0) e 215 cm^{-1} (14,0). Para tubos metálicos (n,n), eles calcularam, para $n = 9, 10, 11$, G^+ em 1600 cm^{-1} para DFT e 1630 cm^{-1} para *zone folding*.

Lazzeri e colaboradores [15] calcularam as frequências de fônons de tubos metálicos utilizando também via DFT. Para simular o SWNT, eles consideraram um grafeno planar com dois átomos na célula unitária. O efeito de confinamento é levado em conta pelo uso de um grid de pontos k em que somente aqueles vetores k compatíveis com um dado SWNT são utilizados. Esta abordagem permite o uso de uma amostragem de pontos k mais completa que as anteriores. Para tubos metálicos, semicondutores e quirais, com diâmetros variando de 0.6 nm a 2,4 nm, eles encontraram pra o modo G^+ frequências em torno de 1580 cm^{-1} . Esse valor está próximo de valores medidos experimentalmente, de cerca 1590 cm^{-1} [28,79-81].

Todas as aproximações anteriores utilizadas para o cálculo das frequências dos fônons negligenciam sua natureza de dependência temporal. Piscanec e colaboradores [29] mostram que uma correta descrição de fônons óticos pode somente ser alcançada quando a sua natureza dinâmica é levada em conta. Eles mostram que os picos G^+ são substancialmente independentes do diâmetro, com maiores variações para os tubos metálicos, com frequências indo de 1575 cm^{-1} a 1585 cm^{-1} . Tanto para os tubos metálicos como os semicondutores, o pico G^- depende do diâmetro do tubo, tendo menor frequência para diâmetros menores. A tabela 6 resume todos esses resultados:

Tabela 6: frequências teóricas da banda G^+ calculada por diferentes autores com diferentes métodos. Mais detalhes no texto. Onde FC é o cálculo via constante de força e ZF via zone folding.

Autor	Tubo	Método	G^+ (cm^{-1})
Sánchez-Portal	(n,n)	FC	1680
		ZF	1700
Dubay	(14.0) e (8.0)	FC	1470-1550
		ZF	1590-1570
	(n,n)	FC	1600
		ZF	1630
Lazzeri	(n,n)	Grid compatível	1580
Piscanec	(n,n)	Não adiabático	1575-1585
Experimental	(n,m)	-	1590

É conhecido que transferências de carga podem provocar alterações nas frequências das bandas Raman de nanotubos de carbono [83-91]. Transferência de carga entre a molécula e o tubo pode ocorrer somente se o nível de Fermi do tubo pristina se encontra ou acima do LUMO ou abaixo do HOMO das moléculas, e como pode ser visto na estruturas de banda das figuras 4 a 8, não é o que acontece. Isso justifica as irrelevantes transferências de carga mostradas na tabela 2. Contudo, quando se analisam as tabelas 7 e 8, observam-se *upshifts* nas frequências da banda G e RBM para os tubos de diâmetro pequeno (5,5) e (8,0). Como para esses tubos as cadeias se encontram confinadas sobre os seus eixos, acreditamos que a presença das poliinas altere mecanicamente as frequências dos tubos, visto que para tubos de diâmetro grande, (8,8) e (14,0), onde as poliinas podem relaxar para uma posição ótima, fora do centro e próximo à parede do tubo, os *shifts* não são observados. Esse mecanismo também pode ser o responsável pelos *downshifts* encontrados nas cadeias (tabela 5), onde, independente da natureza ou do diâmetro tubo, tais *shifts* acontecem em valores relevantes e próximos daqueles obtidos experimentalmente. Os maiores *downshifts* observados para as cadeias dentro dos tubos de pequeno diâmetro devem acontecer pelo fato que em tubos pequenos, as poliinas interagem com as paredes do tubo em todas as direções, enquanto que para os grandes, há apenas interação com uma faixa de suas paredes. Isso explicaria também a relevância da presença das poliinas para as frequências dos tubos de pequeno diâmetro e não para os de grande.

Moura e colaboradores [92] mediram a banda G do espectro Raman para tubos com diâmetros grandes, entre $1,21 \pm 0,08$ nm e $1,34 \pm 0,09$ nm, pristina e encapsulando poliinas. Diferentemente de nós, que não observamos mudanças, eles encontram *downshifts*, cujos quais são associados à dopagem do tipo p. Além disso, eles observam uma alteração do formato da banda G de tubos metálicos quando estes passam a encapsular poliinas, confirmando a transferência de carga [93]. Contudo, utilizando nosso resultado de que os nanotubos não dopados e as cadeias não trocam carga, eles concluem que há uma dopagem intrínseca nos tubos pristina por eles utilizados. Dessa forma, o nível de Fermi do tubo intrinsecamente dopado é levantado em relação ao tubo pristina, podendo se posicionar acima do LUMO da poliina, possibilitando a troca de carga entre estes dois sistemas, que ocorre do tubo para a poliina.

Tabela 7a: frequências teóricas da banda G^+ para nanotubos semicondutores pristina e encapsulando poliinas e *shifts* dessas frequências devido a interação com as poliinas.

Tubos semicondutores		
Sistema	G^+ (LO) (cm^{-1})	Shift (cm^{-1})
Pristina (8,0)	1675	-
$C_6H_2@$(8,0)	1678	+3
$C_8H_2@$(8,0)	1677	+2
$C_{10}H_2@$(8,0)	1678	+3
Pristina (14,0)	1726	-
$C_6H_2@$(14,0)	1726	0,0

Tabela 7b: frequências teóricas da banda G^+ para nanotubos metálicos pristina e encapsulando poliinas e *shifts* dessas frequências devido a interação com as poliinas.

Tubos metálicos		
Sistema	G^+ (TO) (cm^{-1})	Shift (cm^{-1})
Pristina (5,5)	1588	-
$C_6H_2 @$ (5,5)	1647	+59
$C_8H_2 @$ (5,5)	1650	+62
Pristina (8,8)	1631	-
$C_6H_2 @$ (8,8)	1631	0,0

Tabela 8a: frequências teóricas da banda RBM para nanotubos semicondutores pristina e encapsulando poliinas e *shifts* dessas frequências devido a interação com as poliinas.

Tubos semicondutores		
Sistema	RBM (cm⁻¹)	Shift (cm⁻¹)
Prístina (8,0)	348	-
C₆H₂@(8,0)	353	+5
C₈H₂@(8,0)	352	+4
C₁₀H₂@(8,0)	353	+5
Prístina (14,0)	205	-
C₆H₂@(14,0)	205	0,0

Experimental [94]:

(8,0) d = 0,626 nm, RBM = 363,6 cm⁻¹

(14,0) d = 1,096 nm, RBM = 214,4 cm⁻¹

Tabela 8b: frequências teóricas da banda RBM para nanotubos semicondutores pristina e encapsulando poliinas e *shifts* dessas frequências devido a interação com as poliinas.

Tubos metálicos		
Sistema	RBM (cm⁻¹)	Shift (cm⁻¹)
Prístina (5,5)	324	-
C₆H₂@(5,5)	335	+11
C₈H₂@(5,5)	337	+13
Prístina (8,8)	205	-
C₆H₂@(8,8)	206	+1

Experimental [94]:

(5,5) d = 0,678 nm, RBM = 336,9 cm⁻¹

(8,8) d = 1,085 nm, RBM = 216,5 cm⁻¹

4.3 Conclusões

As poliinas apresentam comportamentos distintos quanto ao seu posicionamento quando encapsuladas em nanotubos de diferentes diâmetros. Para nanotubos de diâmetro pequeno, isto é, com diâmetro menor que o dobro da distância entre duas camadas de grafite ($3,4 \text{ \AA}$), as poliinas encontram-se confinadas sobre o eixo do nanotubo. Para diâmetros grandes, a poliina desloca-se em direção à parede do tubo, fixando-se a cerca de $3,4 \text{ \AA}$ dela. Esta distância é típica na interação entre sistemas de elétrons π , como no grafite. Sendo os tubos de diâmetro considerados pequenos, os tubos (5,5) e (8,0) e grande, (8,8) e (14,0).

Em termos de propriedades eletrônicas, as estruturas de banda eletrônica dos tubos funcionalizados diferem das bandas dos tubos pristina basicamente pelo acréscimo dos níveis das poliinas. As poliinas quando encapsuladas, para $n > 6$, apresentam gaps menores que quando em vácuo, com destaque para o encapsulamento no tubo (8,0), onde se observa a maior diminuição dos gaps. Para $n = 6$, independente do meio, praticamente não se observam variação no gap da poliina. Embora as curvas do gap (HOMO – LUMO) em função do número n de átomos da cadeia tenham comportamento semelhante para cadeias livres e encapsuladas, isso não é verdade para as curvas de LUMO e principalmente do HOMO.. Para os tubos (8,8) e (14,0), nas densidades de estados projetadas da cadeia, onde os estados de HOMO e LUMO se posicionam praticamente nas mesmas regiões de energia, em contraste com o que se observa nos tubos (5,5) e (8,0), onde o posicionamento de HOMO e LUMO não são concordantes (mesmo para as cadeias com n maior que 6). Isto indica comportamentos distintos, neste aspecto, para tubos de pequeno e grande diâmetro.

Praticamente não há transferências de carga entre os nanotubos e as poliinas e conseqüentemente, para tubos de diâmetro grande, nenhuma mudança nas frequências teóricas das bandas G^+ e RBM são observadas. Contudo para tubos de diâmetro pequeno e para as poliinas, observa-se variação nas frequências teóricas. Na ausência de transferência de cargas, tais variações nas frequências podem ser atribuídas a alguma interação mecânica entre os tubos e as poliinas.

5 Nanotubos de carbono sujeitos a strains uniaxiais

O estudo das propriedades de SWNTs sujeitos a perturbações externas é essencial para o entendimento tanto de sua física fundamental como para sua aplicação em dispositivos. Quando nanotubos de carbono são adicionados a polímeros, sofrem compressão hidrostática, provocando um upshift na banda D [94,95]. Além disso, se observa diminuição ou aumento da frequência da banda G' dos nanotubos em compósitos, quando estes estão sujeitos, respectivamente, a tensões ou compressão uniaxiais (*strain*) [96]. Também para nanotubos em compósitos sobre strain uniaxial, observam-se variações na intensidade do RBM [97]. Em adição a esses resultados experimentais, trabalhos teóricos predizem alterações nas estruturas de bandas de nanotubos de carbono sujeitos a tensão ou compressão [98-101]. Neste capítulo, calculamos o espectro vibracional de nanotubos de carbono sujeitos a strains uniaxiais, via Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com LDA (local density approximation) para o termo de troca e correlação, identificamos os modos ativos em Raman e, posteriormente, comparamos nossos resultados com os descritos na literatura. Adicionalmente, também analisamos nossas estruturas de banda eletrônica, confrontando-as com dados publicados por diferentes autores. Definimos strain aqui como o percentual que os nanotubos são alongados (tencionados) ou comprimidos em relação àqueles totalmente relaxados. Dessa forma, um strain de -5%, por exemplo, significa que o tubo foi comprimido e apresenta um comprimento 5% menor daquele que não sofreu compressão. Foram utilizados SWNTs semicondutores zig-zag (8,0), (10,0), (14,0), e metálicos quiral (6,3) e *armchair* (5,5) e (8,8), cujas principais características são mostradas na tabela 1.

Tabela 1: nanotubos utilizados neste trabalho e suas principais características.

SWNT	Quiralidade	Propriedade	Diâmetro (nm)
(5,5)	Armchair	Metálico	0,68
(8,8)	Armchair	Metálico	1,09
(8,0)	Zig-zag	Semicondutor	0,63
(10,0)	Zig-zag	Semicondutor	0,78
(14,0)	Zig-zag	Semicondutor	1,10
(6,3)	Quiral	Metálico	0,62

5.1 Propriedades vibracionais, eletrônicas e estruturais

O tubo (5,5) foi estudado em duas diferentes supercélulas com o objetivo de se analisar o efeito de seu tamanho nos resultados. Essas supercélulas assim como as células unitárias (anel) são representadas esquematicamente na figura 1. Nela também são representados os tubos armchair (8,0) e quiral (6,3). A supercélula do tubo (8,8) é construída de maneira análoga ao do tubo (5,5), porém utilizamos apenas a supercélula constituída de duas células unitárias. Todos os tubos zig-zag tiveram suas supercélulas construídas a partir de duas células unitárias. O tubo (6,3) foi representado apenas por sua célula unitária.

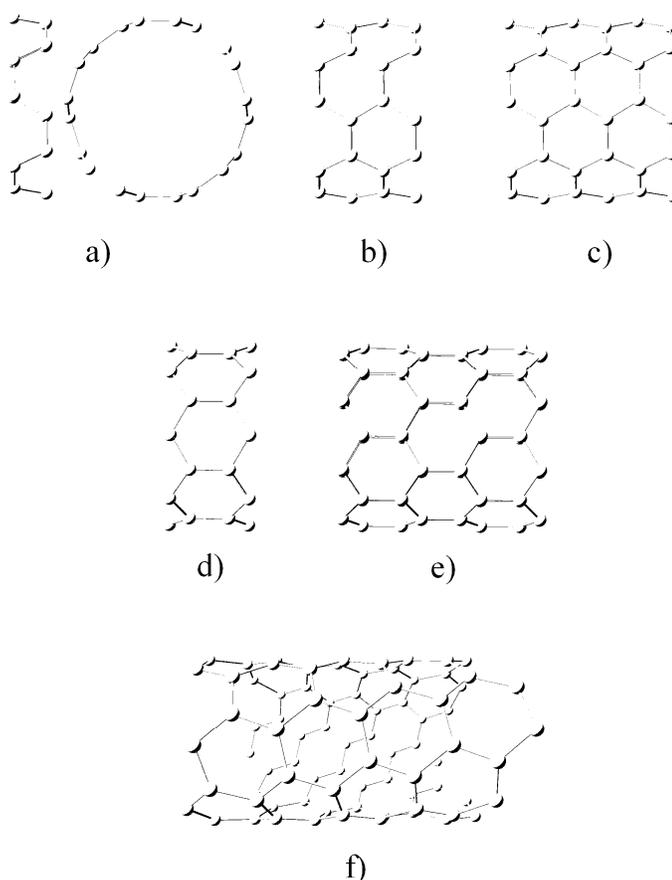


Figura 1: representação esquemática da célula unitária (anel) de um nanotubo (5,5) em a) e supercélulas com aproximadamente 4,95 e 7,43 Å de comprimento na direção z, em b) e c), respectivamente. Célula unitária de um tubo (8,0) em d) e de uma supercélula (~8,52 Å) deste mesmo tubo em e) . Célula unitária do tubo (6,3) (~11,33 Å) em f).

Nas figuras 2 a 5 são apresentados gráficos da variação das frequências das bandas G^+ e RBM de SWNTs e de seus respectivos *gaps* medidos a partir das estruturas de banda, como função do strain. Também é mostrada a variação do diâmetro dos tubos em função do strain, tanto nas bordas das supercélulas como na região central, como ilustrado na figura 7. O limite para a compressão máxima é tomado quando a compressão deforma as supercélulas.

Nas figuras 2 a 4, painéis a) e e), e 5, painel a), se observa que as frequências da banda G decrescem à medida que os nanotubos são axialmente tensionados e crescem quando são comprimidos. Esse parece ser um comportamento padrão, como pode ser observado para todos os nanotubos por nós estudados, devido à elongação (contração) das ligações carbono-carbono, tornando-as mais fracas (fortes) e por conseqüência, diminuindo (aumentando) suas frequências de vibração, a menos de um comportamento exótico nos tubos de diâmetro grande (8,8) e (14,0) e intermediário (10,0), seqüencialmente painéis 5a), 3a) e 2e), para valores mais altos de compressão (a partir de 11, 9 e 14%, respectivamente). Yang e colaboradores [27], utilizando simulações de dinâmica molecular clássica, também encontram o mesmo padrão de comportamento da banda G^+ . Contudo, diferentemente de nós, para esta banda, eles utilizam strain compressivo de até 5%, portanto, menor que a nossa utilizada e não observam tal comportamento exótico.

Cronin e colaboradores [102], através do uso de espectroscopia Raman, para nanotubos individuais axialmente tensionados, encontram que tanto pra tubos semicondutores e metálicos, as bandas D, G e G' sofrem diminuição de suas frequências. Na faixa utilizada na referência 103, com strains extensivos de até 1,65%, diminuições de até 15 cm^{-1} na frequência da banda G^+ são encontradas. Contudo eles encontram uma grande dispersão de seus dados e os atribuem ao fato de que as medidas das frequências para diferentes strains são realizados em diferentes nanotubos e, portanto, efeitos associados com diâmetros e ângulos quirais são esperados levar a alguma variação. Nossos cálculos indicam que para strains extensivos de até 2%, portanto próximos a faixa tomada por eles, os nanotubos semicondutores apresentam maior diminuição nas frequências da banda G^+ , com aproximadamente 87 , 83 e 80 cm^{-1} para os tubos (8,0), (10,0) e (14,0) respectivamente. Os metálicos (5,5) e (8,8) apresentando menores diminuições, de 39 e 47 cm^{-1} respectivamente e o quiral (6,3), em um comportamento intermediário, com diminuição de aproximadamente 67 cm^{-1} . No sentido de generalizar esses resultados, tomamos o strain para uma faixa em que a curva das frequências da banda G^+ tem um crescimento aproximadamente

monótono, de 4 a -4 %. Essas curvas são mostradas na figura 6, onde se observa uma dependência de suas inclinações com a quiralidade dos nanotubos, ou seja, a variação média das frequências para cada ponto percentual de variação do strain é dependente da quiralidade dos nanotubos. Novamente os nanotubos semicondutores apresentam as maiores variações, os metálicos, as menores, e os quirais, variações intermediárias. Os valores correspondentes são apresentados na tabela 2:

Tabela 2: taxa de variação média das frequências da banda G^+ com o strain no intervalo de 4 a -4%. Para o tubo (14,0) o intervalo tomado é de 4 a -2%.

SWNT	(8,0)	(10,0)	(14,0)	(6,3)	(5,5)	(8,8)
$\frac{\Delta\omega_G}{\Delta S}$ (cm ⁻¹)	36,4	34,8	37,5	24,3	15,3	17,8

Para as bandas de RBM, Cronin e colaboradores [102] não encontraram variações em suas frequências. Contudo, na faixa de strain por eles tomada, de até 1,65%, nossos cálculos mostram pequenas variações, na média, pouco superiores a 1 cm⁻¹, portanto, próximo a faixa de incerteza do experimento. Porém, como tratamos faixas maiores de strain, as variações nas frequências de RBM passam a ser relevantes, como pode ser visto nas figuras 2, 3, 4 e 5. Resultados semelhantes são encontrados por Yang e colaboradores [27] utilizando simulações de dinâmica molecular.

Em nossos gráficos, figuras 2 a 4, painéis b) e f), e 5, painel b), observa-se que as frequências do RBM têm um comportamento semelhante aos das frequências da banda G, decrescendo à medida que os nanotubos são axialmente tensionados e crescendo quando são comprimidos. Contudo, a partir de um determinado strain compressivo crítico (linhas tracejadas verticais, nos painéis), os nanotubos podem sofrer uma transição estrutural (*buckling*) [27,103], que eventualmente causa uma rápida diminuição nas frequências do RBM [27]. A figura 7 mostra uma representação esquemática da supercélula de um nanotubo (10,0), antes e após a transição estrutural.

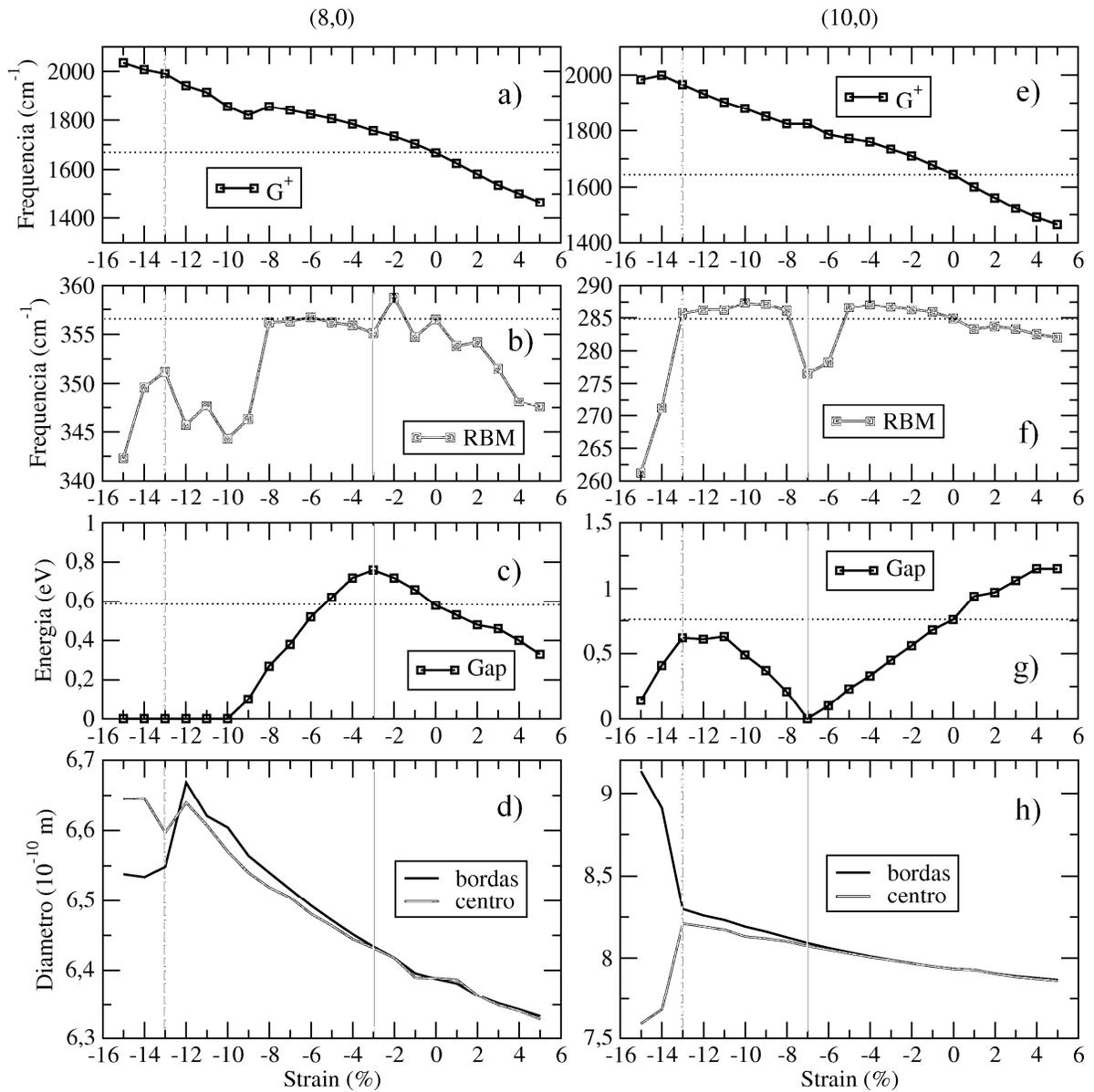


Figura 2: frequências das bandas G^+ e RBM, gaps e diâmetros nas bordas (preto) e regiões centrais (vermelho) das supercélulas, como função do strain para tubos (8,0), sequencialmente painéis a) a d), e (10,0), painéis e) a h). As linhas tracejadas verticais demarcam um strain compressivo crítico a partir do qual ocorre uma transição estrutural nos tubos (*buckling*). O significado das linhas sólidas verticais é descrito ao longo do texto. As linhas pontilhadas horizontais assinalam frequências e gaps para strain nulo.

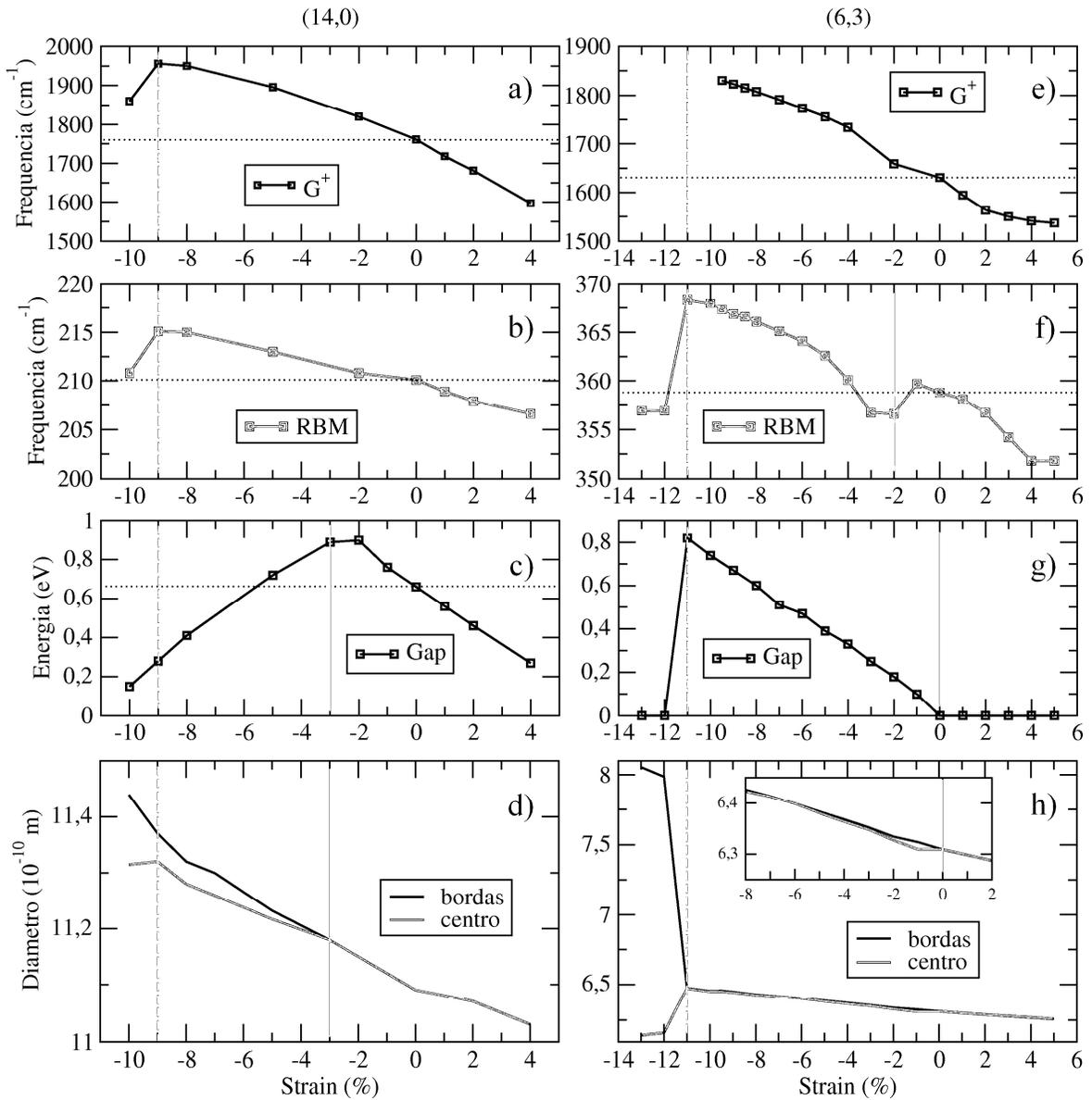


Figura 3: frequências das bandas G^+ e RBM, gaps e diâmetros nas bordas e regiões centrais das supercélulas, como função do strain para tubos (14,0), seqüencialmente painéis a) a d), e (6,3), painéis e) a h). As linhas tracejadas verticais demarcam um strain compressivo crítico a partir do qual ocorre uma transição estrutural nos tubos (*buckling*). O significado das linhas sólidas verticais é descrito ao longo do texto. Detalhes das curvas em d) e h) são destacados para uma melhor visualização. As linhas pontilhadas horizontais assinalam frequências e gaps para strain nulo.

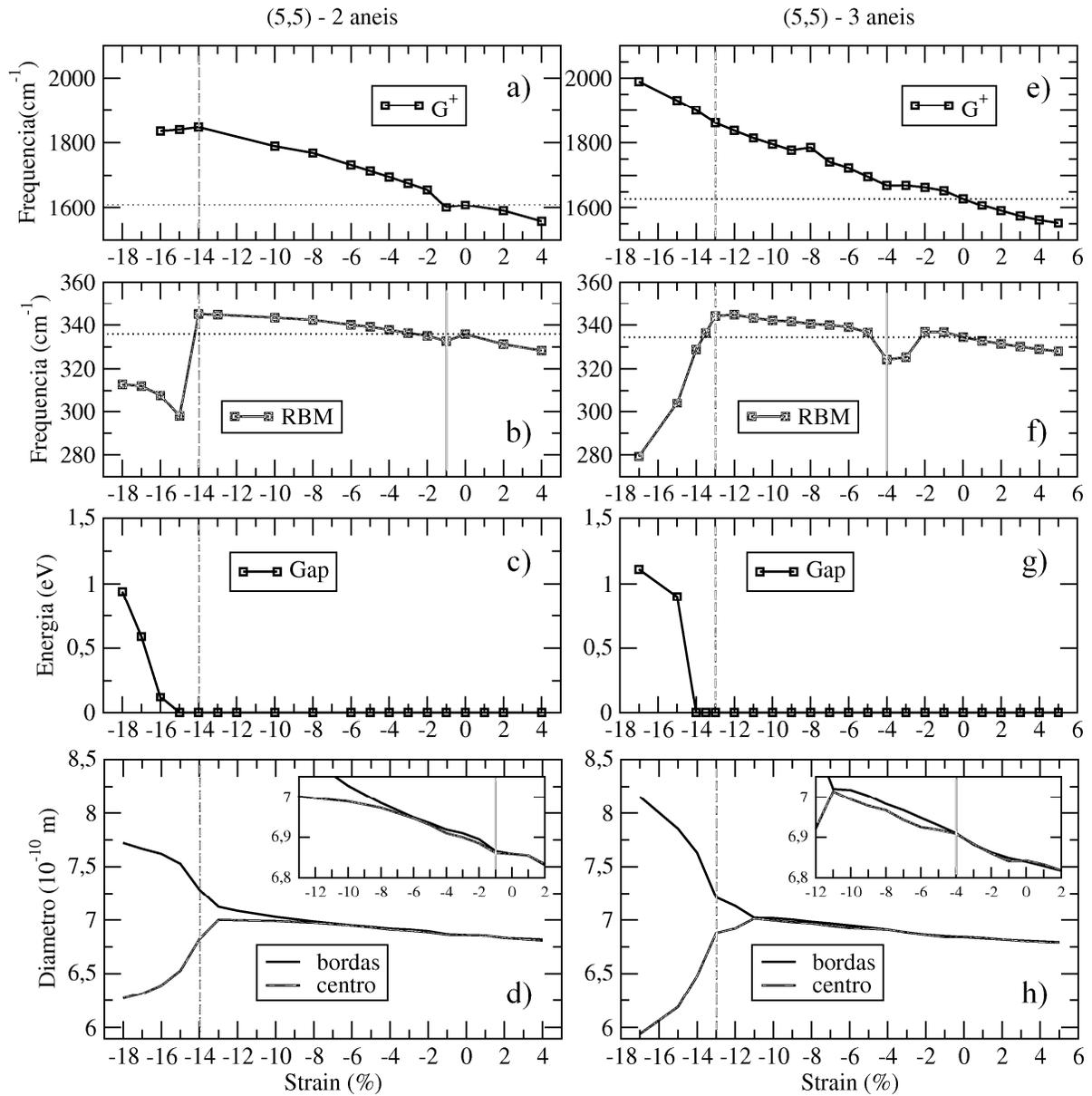


Figura 4: freqüências das bandas G^+ e RBM, gaps e diâmetros nas bordas e regiões centrais das supercélulas, como função do strain para tubos (5,5), em diferentes tamanhos de supercélula. As linhas tracejadas verticais demarcam um strain compressivo crítico a partir do qual ocorre uma transição estrutural nos tubos (*buckling*). O significado das linhas sólidas verticais é descrito ao longo do texto. Detalhes das curvas em d) e h) são destacados para uma melhor visualização. As linhas pontilhadas horizontais assinalam freqüências para strain nulo.

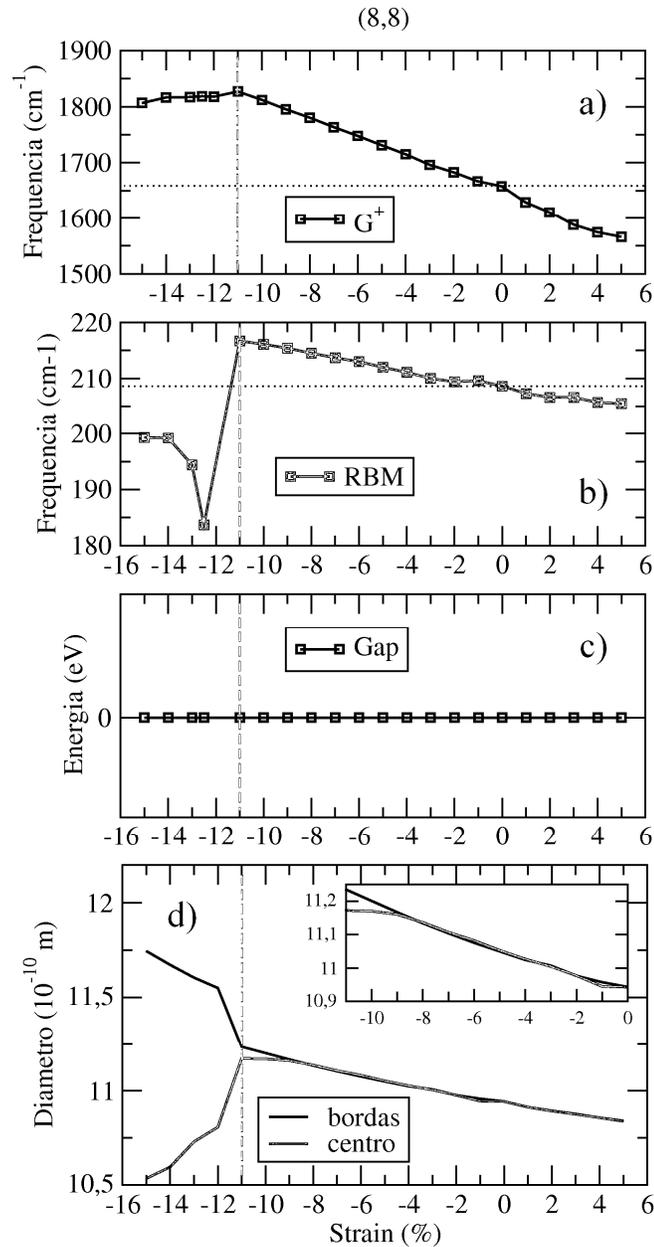


Figura 5: frequências das bandas G^+ e RBM, gaps e diâmetros nas bordas e regiões centrais das supercélulas, como função do strain para tubos (8,8). As linhas tracejadas verticais demarcam um strain compressivo crítico a partir do qual ocorre uma transição estrutural nos tubos (*buckling*). Detalhes das curvas em d) são destacados para uma melhor visualização. As linhas pontilhadas horizontais assinalam frequências para strain nulo.

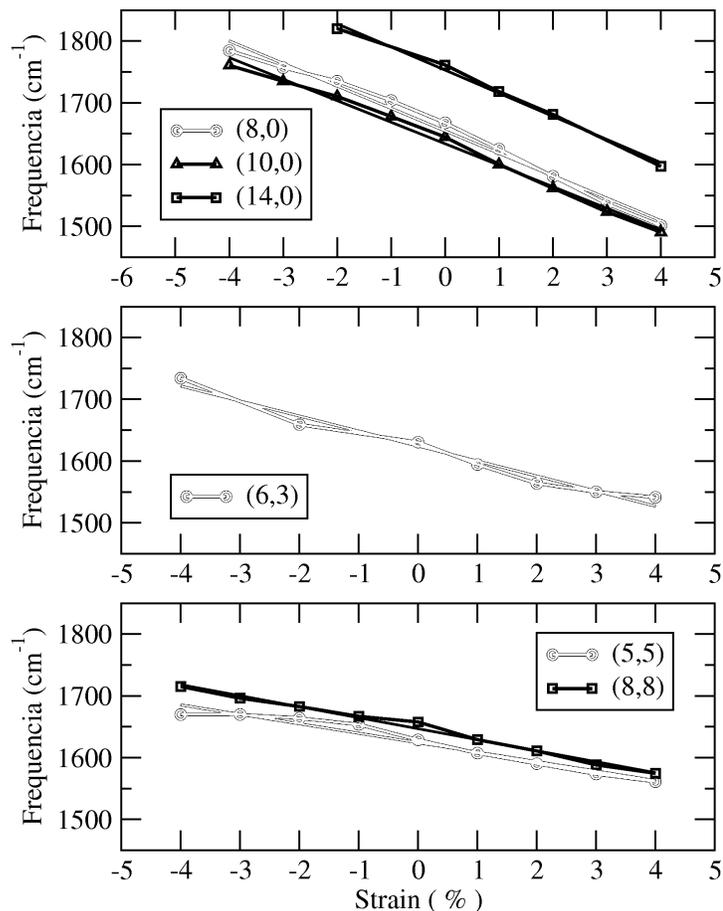


Figura 6: frequências da banda G^+ como função do strain, nas regiões onde as frequências têm variação aproximadamente monótona.

Nos painéis d) e h) das figuras 2 a 4, e d) da figura 5, observa-se que os diâmetros dos tubos, tanto nas bordas das supercélulas como nas regiões centrais, crescem de maneira monótona com a compressão e inicialmente não há distinção nos valores dos diâmetros medidos nas bordas ou no centro. A partir de um determinado strain compressivo (linha sólida vertical) começa a haver diferenciação dos valores dos diâmetros das bordas e da região central nos tubos semicondutores (8,0), (10,0) e (14,0), e metálicos (5,5) e (6,3), exceto para o tubo (8,8). A essa transição no comportamento do diâmetro dos nanotubos denominaremos de “primeira transição estrutural”. Inicialmente a diferença é pequena, de no máximo pouco acima de 0,5% para os tubos (8,0), (14,0), (6,3) e (5,5) e de 1% para o (10,0). Contudo, a partir de um strain compressivo

crítico (linha tracejada vertical), o crescimento das curvas dos diâmetros deixa de ser monótono (segunda transição estrutural ou buckling) e diferenças de até 30% entre os diâmetros no centro e das bordas nos tubos (6,3), (10,0), (5,5) e (8,8) passam a ser observadas, como ilustrado na figura 7. Para os tubos (8,0) e (14,0), a diferença nos diâmetros nas diferentes regiões após o strain crítico não é tão expressiva como nos casos anteriores. No caso do tubo (14,0), esta diferença passa de pouco menos de 0,5% para um pouco superior a 1%. O tubo (8,0) apresenta o comportamento mais exótico dos tubos estudados, apresentando uma transição estrutural diferenciada, com o diâmetro na região central até 1,6% maior que nas bordas. Em comum, os tubos (8,0) e (14,0) são $(n,m) \bmod 3 = -1$, enquanto o (10,0) é $(n,m) \bmod 3 = 1$.

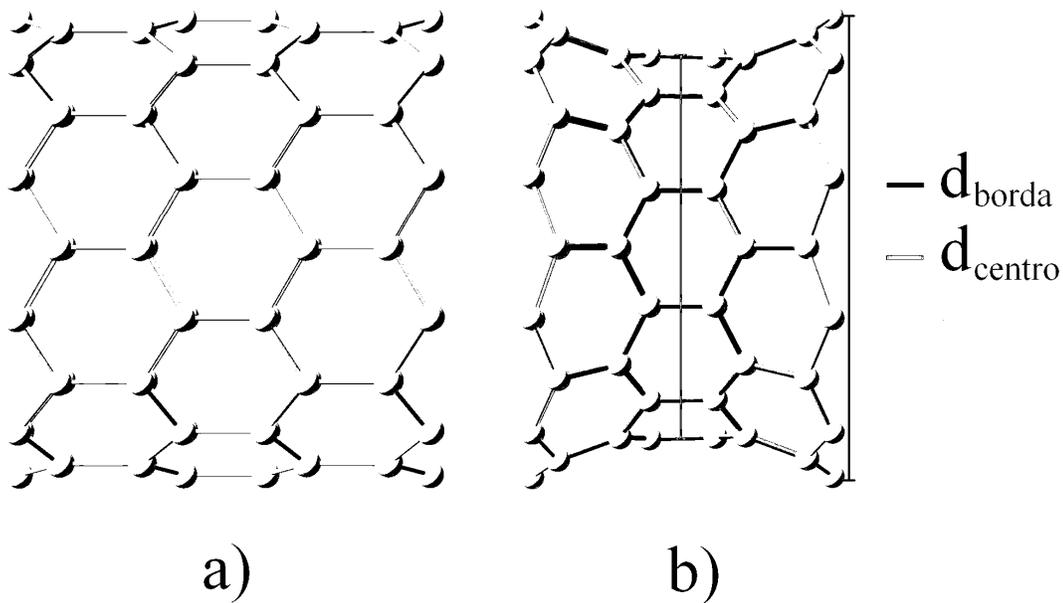


Figura 7: representação esquemática da supercélula do tubo (10,0) antes (a) e após (b) uma transição estrutural (buckling). Onde d_{bordas} e d_{centro} são os diâmetros na borda e no centro do nanotubo, respectivamente.

Nós observamos que a segunda transição estrutural (buckling) igualmente afeta as frequências da banda G^+ para os tubos de diâmetro grande (14,0) e (8,8) e intermediário (10,0), explicando o seu comportamento exótico anteriormente mencionado. Para o tubo (5,5) os resultados parecem conflitantes nesse sentido e testes com uma supercélula ainda maior, com quatro células unitárias, foram realizados, indicando que o tubo (5,5) realmente tem suas

freqüências da banda G^+ afetadas pelo buckling. Contudo, para esta supercélula a transição estrutural acontece a partir de um strain compressivo de 12%, enquanto que para as supercélulas construídas a partir de duas e três células unitárias, a transição acontece para strains compressivos de 14% e 13%, respectivamente. De fato, o tamanho da supercélula parece afetar somente o strain compressivo crítico a partir do qual as transições acontecem, tanto para o buckling como para a primeira transição. No entanto, maiores testes são necessários e ficam como perspectiva futura.

Para as freqüências de RBM, nossos resultados estão de acordo com os resultados obtidos via dinâmica molecular clássica [27], mas diferentemente dos resultados da referência 27, onde as freqüências do RBM apresentam comportamento suave fora do strain crítico, nós encontramos regiões não monótonas, em que as freqüências caem nos tubos (10,0) e (6,3), painéis 2f) e 3f), e (5,5), painéis 4b) e 4f), respectivamente, ou sobem no tubo (8,0), painel 2b), para em seguida rapidamente voltar à “normalidade”. Nessas regiões, valores mínimos das freqüências são demarcados pela linha sólida vertical. É interessante notar que tais regiões se encontram sempre próximas àqueles strains compressivos onde ocorre a primeira transição estrutural, assinalados pelas linhas sólidas verticais nas figuras 2 a 4, painéis d) e h), representando uma mudança estrutural capaz de alterar as freqüências do RBM. Tal comportamento não é observado nos tubos de diâmetro grande (14,0) e (8,8). Para o tubo (8,0), parece ainda haver outra transição a partir de uma compressão de 8%, contudo, outras análises estruturais são necessárias. Também se observam pequenas diferenças nos diâmetros das bordas e da região central para strains de -1 e 1%, com conseqüente efeito sobre as freqüências de RBM.

Os nossos resultados para os gaps como função do strain apresentam concordâncias qualitativas com aqueles encontrados por Ogata e colaboradores [101], utilizando Teoria do Funcional Densidade (DFT) e cálculos de *tight binding* (TB), para tubos semicondutores (8,0) e (10,0), onde chama atenção a transição semicondutor-metal próxima a um strain compressivo de 7%.

Nas figuras 2 e 3, painéis c) e g), interessante a ser notado é que em geral, a primeira transição estrutural, onde inicia a diferenciação dos valores dos diâmetros das bordas e da região central dos tubos, é acompanhada de um ponto de inflexão da curva do gap como função de strain (linhas sólidas verticais), inclusive com uma transição semicondutor-metal para o tubo (10,0), em um strain compressivo de 7%, como previsto nas referências 101 e 102. Isto indica que mudanças

nas simetrias dos tubos acontecem quando das transições estruturais, alterando suas propriedades eletrônicas.

A figura 8 traz como exemplo, a representação esquemática da supercélula do nanotubo (10,0) sujeito a diferentes strains compressivos e suas respectivas estruturas de banda eletrônica. Nas figuras 8e) e 8f) se observa claramente a transição estrutural (buckling) na passagem de um strain compressivo de 13% para 14%, acompanhado do encurtamento de seu gap. Nas estruturas de banda pode ser vista a transição semicondutor-metal que ocorre no strain compressivo de 7% (como anteriormente mencionado).

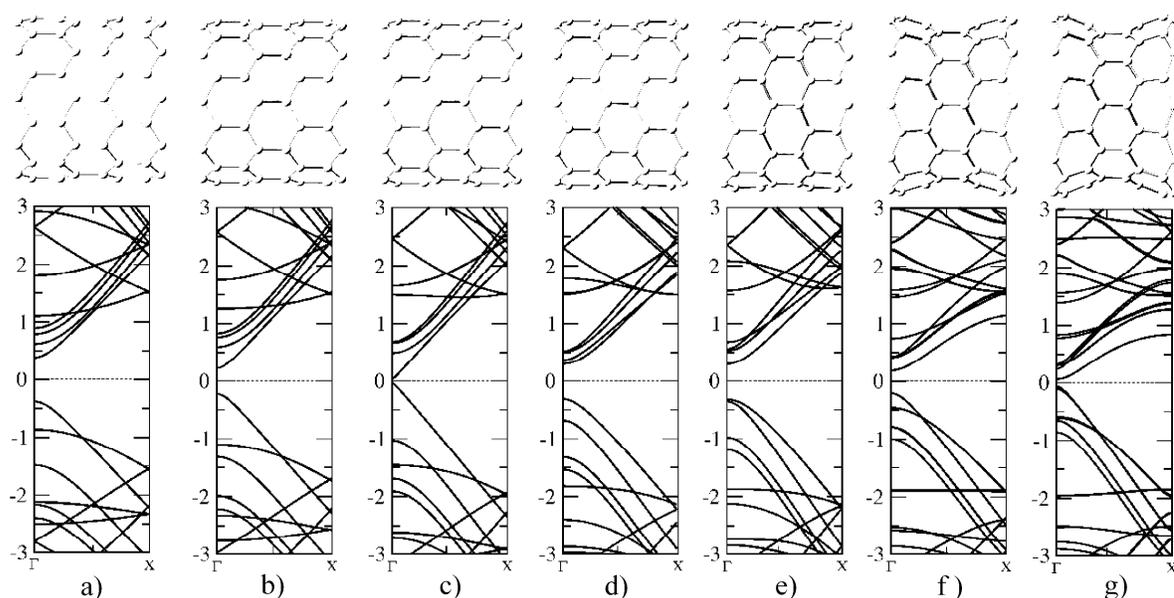


Figura 8: representação esquemática da supercélula do nanotubo (10,0) e suas respectivas estruturas de banda eletrônica, sujeito a strains compressivos de 0% (a), -3% (b), -7% (c), -11% (d), -13% (e), -14% (f) e -15% (g). As linhas tracejadas representam o nível de Fermi.

5.2 Conclusões

Nanotubos de carbono sujeitos a strains uniaxiais apresentem transições estruturais que afetam suas propriedades vibracionais e majoritariamente, as eletrônicas. Essas transições têm como parâmetro de controle a diferença entre os diâmetros nos centros e nas bordas das supercélulas dos nanotubos. A primeira transição ocorre quando os diâmetros medidos nessas regiões das supercélulas deixam de apresentar os mesmos valores. De início, essas diferenças são pequenas e em geral, não ultrapassam 0,5%. Contudo, para um strain compressivo crítico, elas passam a ser cada vez mais expressivas, podendo chegar a valores próximos a 30% imediatamente antes à deformação das supercélulas. Esta é a segunda transição (buckling). O tubo (8,8) apresenta apenas a segunda transição.

As frequências da banda G^+ decrescem à medida que os nanotubos são axialmente tensionados e crescem quando são comprimidos. Essas frequências se apresentam insensíveis à primeira transição e eventualmente, à segunda. Também se observa uma dependência dos shifts das frequências em relação à quiralidade do nanotubos, com os tubos semicondutores apresentando as maiores variações, os metálicos, as menores, e os quirais, variações intermediárias.

Para os nanotubos de diâmetro pequeno ou intermediário, as frequências de RBM apresentam considerável sensibilidade às duas transições, enquanto que para os tubos de diâmetro grande, somente a segunda transição apresenta relevância.

Nos tubos zig-zag a primeira transição estrutural é acompanhada de uma inflexão das curvas do gap como função do strain. Para o nanotubo quiral (6,3), uma transição metal-semicondutor pode ser observada, enquanto o tubo armchair (5,5) não apresenta sensibilidade a esta primeira transição estrutural.

Na segunda transição estrutural, os tubos de diâmetro pequeno e intermediário apresentam alterações mais drásticas de seus gaps, provocando seu imediato fechamento no tubo (6,3) e conduzindo a uma iminente transição metal-semicondutor para o tubo (5,5) e semicondutor-metal para o (10,0). Tal relação não é observada para os tubos de diâmetro grande (14,0) e (8,8).

6 Conclusões Finais

Neste trabalho utilizamos abordagens de primeiros princípios para a investigação teórica da funcionalização, covalente ou por encapsulamento, e da aplicação de tensões e compressões em nanotubos de carbono de parede única (SWNT).

Na funcionalização covalente, utilizamos radicais do aminoácido alanina ligados diretamente sobre as paredes do nanotubo (5,5) pristina ou então previamente carboxilado. Os aminoácidos são interessantes para a funcionalização, pois podem ligar-se a outros aminoácidos ou proteínas através de ligações peptídicas, possibilitando a interação dos nanotubos com biomoléculas, abrindo a possibilidade de sua utilização como sensores químicos ou biológicos. Como a alanina pode ser ligada tanto via grupo carboxílico ou amina, de início fizemos um teste com a funcionalização de radicais de COOH, NH e NH₂ com o intuito de comparar esses resultados com aqueles do aminoácido.

Em seguida, testamos várias configurações para a funcionalização do aminoácido ligando-o diretamente ao tubo via grupo carboxílico e alanina, sendo que nesta última, o átomo de nitrogênio pode ser ligado a um ou dois átomos de carbono do nanotubo. Quando a alanina é ligada a dois átomos de carbono do nanotubo e este relaxa quebrando a ligação entre esses dois átomos, então todos os átomos de carbono do tubo permanecem com hibridização sp², mantendo as características de um sistema de elétrons π do nanotubo pristina e, portanto, de seu caráter metálico. Esse comportamento também é observado na adsorção do radical de NH, que igualmente se liga a dois átomos de carbono do nanotubo.

A funcionalização via grupo amina se mostrou energeticamente mais favorável, com o material híbrido resultante dessa funcionalização apresentando energia total 0,52 eV menor que a energia total resultante da funcionalização via grupo carboxílico. Nesta configuração, as ligações covalentes entre a alanina e o SWNT pristina são mais fortes, e em particular, a ligação mais forte ocorre quando o átomo de nitrogênio do aminoácido se liga a dois átomos de carbono do tubo e quando todos os átomos de carbono do nanotubo preservam hibridização do tipo sp², apresentando energia de ligação de 6,8 eV, enquanto para as demais configurações, estão entre 2,1 e 3,1 eV. Esse resultado está em acordo com aquele da funcionalização do radical de NH, onde o átomo de nitrogênio igualmente se liga a dois átomos de carbono do nanotubo,

apresentando a maior energia de ligação (~9 eV), enquanto para os radicais de NH₂ e COOH a energia de ligação é inferior a 3,6 eV.

Quando apenas um átomo de carbono do nanotubo se liga a um radical, sofre uma re-hibridização sp³, de configuração tetraédrica, produzindo um defeito sp³. Sempre que este defeito está presente, se observa o aparecimento de um nível semi preenchido na região do nível de Fermi do sistema. Os plots das densidades locais de estados de carga eletrônica (LDOS) para este nível mostram que ele é um nível de defeito, onde as cargas estão principalmente localizadas ao redor do radical adsorvido. Nesse sentido, independe de como a alanina (ou qualquer outro radical testado) é funcionalizada à parede do tubo, contanto que se observe a formação do defeito sp³.

A análise das propriedades energéticas e eletrônicas da funcionalização de radicais da alanina e daquelas da funcionalização de radicais de COOH, NH₂ e NH aos nanotubos mostram grande semelhança, indicando que a manutenção das hibridizações sp² dos átomos de carbono do tubo ou a re-hibridização sp³ e a subsequente formação do defeito sp³ determinam as propriedades eletrônicas dos sistemas híbridos. Dessa forma, podemos generalizar que sempre que um aminoácido ou molécula cuja funcionalização mantém as hibridizações sp² ou então provoca a formação do defeito sp³ produzirá propriedades eletrônicas semelhantes àquelas por nós relatadas. Além disso, para todo aminoácido é energeticamente mais favorável interagir com o nanotubo via grupo amina, em especial quando ligado a dois átomos de carbono do tubo, e quando todos os átomos de carbono do nanotubo preservam hibridização do tipo sp².

Na funcionalização por encapsulamento utilizamos a poliina, uma molécula linear à base de carbono, inserida na cavidade interna de diferentes nanotubos de carbono. A poliina é um sistema interessante do ponto de vista acadêmico por ser um dos poucos sistemas unidimensionais reais existentes. Embora extremamente reativas em ambiente, elas tornam-se ainda mais interessantes quando encapsuladas em nanotubos de carbono, onde passam a ser estáveis, tornando o sistema poliina/nanotubo um rico objeto de estudo.

Iniciamos nosso estudo fazendo uma análise conformacional e observamos que as poliinas apresentam comportamentos distintos quanto ao seu posicionamento quando encapsuladas em nanotubos de diferentes diâmetros. Para nanotubos de diâmetro pequeno, isto é, com diâmetro menor que o dobro da distância entre duas camadas de grafite (3,4 Å), as poliinas encontram-se confinadas sobre o eixo do nanotubo. Para diâmetros grandes, as poliinas

deslocam-se em direção à parede do tubo, localizando-se a cerca de 3,4 Å dela. Esta distância é típica na interação entre sistemas de elétrons π , como no grafite. Consideramos os tubos de diâmetro pequeno os tubos (5,5) e (8,0) e grande, (8,8) e (14,0).

Em termos de propriedades eletrônicas, tanto para a políina no vácuo como encapsulada, se observa uma diminuição de seu gap com o aumento do tamanho da cadeia, com o gap passando de aproximadamente 3,5 eV em $n = 6$, para 1,5 eV em $n = 12$, onde n é o número de átomos de carbono da cadeia. Contudo, quando as cadeias se encontram encapsuladas em tubos de diâmetro pequeno, elas apresentam gaps menores que quando em vácuo, mais pronunciadamente quando no tubo zig-zag (8,0). Para $n = 6$, independente do meio, praticamente não se observam variação no gap da políina. Embora as curvas do gap (HOMO – LUMO) em função do número n de átomos da cadeia tenham comportamento semelhante para cadeias livres e encapsuladas, isso não é verdade para as curvas de LUMO e principalmente do HOMO, em função de n .

Para os tubos (8,8) e (14,0), nas densidades de estados projetadas da cadeia, onde os estados de HOMO e LUMO se posicionam praticamente nas mesmas regiões de energia, em contraste com o que se observa nos tubos (5,5) e (8,0), onde o posicionamento de HOMO e LUMO não são concordantes (mesmo para as cadeias com n maior que 6). Isto indica comportamentos distintos, neste aspecto, para tubos de pequeno e grande diâmetro.

Não se observam transferências significativas de carga entre os nanotubos e as políinas.

Em seguida, calculamos os modos normais de vibração das políinas, dos nanotubos e dos sistemas híbridos, identificando, via simetrias, aqueles modos que são ativos em espectroscopia Raman. Por último, comparamos as frequências ativas em Raman do sistema híbrido com aquelas dos tubos e das cadeias isoladas, analisando possíveis alterações nestas frequências e também comparamos nossos resultados com dados experimentais e teóricos presentes na literatura.

Para os tubos pristina, nossos resultados para as frequências da banda G^+ se mostram maiores que os experimentais ou aqueles calculados com abordagens não adiabáticas, que levam em conta a natureza dinâmica dos fônons. Isso é explicado pelo fato conhecido que a aproximação da densidade local (LDA) subestima comprimentos de ligação entre 1-3%, representando ligações mais duras e, portanto, de maiores frequências calculadas. Porém nosso intuito era mostrar as mudanças no comportamento e tendências nas frequências dos sistemas híbridos em relação aos isolados. Nesse sentido, observamos que praticamente não há

transferências de carga entre os nanotubos e as poliinas e conseqüentemente, para tubos de diâmetro grande, nenhuma mudança nas frequências teóricas das bandas G^+ e RBM são observadas. Contudo para tubos de diâmetro pequeno e para as poliinas, observa-se variação nas frequências teóricas. As poliinas sofrem as maiores variação de suas frequências quando encapsuladas em tubos de diâmetros pequenos, onde *downshifts* (diminuições) de até 24 cm^{-1} são observados, para $n = 6$, enquanto que quando em tubos de diâmetro grande os *downshifts* não passam de 12 cm^{-1} . Os tubos de diâmetro pequeno apresentam os maiores *upshifts* nos tubos metálicos, de cerca de 60 cm^{-1} para a banda G^+ e de até 13 cm^{-1} para as frequências de RBM, enquanto para os tubos semicondutores, para ambas as bandas, não ultrapassam 5 cm^{-1} . Na ausência de transferência de cargas, tais variações nas frequências podem ser atribuídas a alguma interação mecânica entre os tubos e as poliinas. Os maiores *downshifts* observados para as cadeias dentro dos tubos de pequeno diâmetro devem acontecer pelo fato que em tubos pequenos, as poliinas interagem com as paredes do tubo em todas as direções, enquanto que para os grandes, há apenas interação com uma parte de suas paredes. Isso explicaria também porque a presença das poliinas afeta as frequências dos tubos de pequeno diâmetro e não os de grande.

Moura e colaboradores [92] mediram a banda G do espectro Raman para nanotubos pristina e encapsulando poliinas, de diâmetros grandes, entre $1,21 \pm 0,08 \text{ nm}$ e $1,34 \pm 0,09 \text{ nm}$, e encontraram *downshifts* dessas frequências, cujos quais são associados à dopagem do tipo p. Além disso, observaram uma alteração do formato da banda G de tubos metálicos quando estes passam a encapsular poliinas, confirmando a transferência de carga. Contudo, utilizando nosso resultado de que os nanotubos não dopados e as cadeias não trocam carga, eles concluem que há uma dopagem intrínseca nos tubos pristina por eles utilizados. Dessa forma, o nível de Fermi do tubo intrinsecamente dopado é levantado em relação ao tubo pristina, podendo se posicionar acima do LUMO da poliina, possibilitando a troca de carga entre estes dois sistemas, que ocorre do tubo para a poliina.

Na última parte de nosso trabalho, submetemos nanotubos de carbono zig-zag (8,0), (10,0) e (14,0), armchair (5,5) e (8,8) e quiral (6,3) a strains uniaxiais compressivos e extensivos. Quando nanotubos de carbono são adicionados a polímeros, sofrem compressão hidrostática, provocando um *upshift* na banda D. Além disso, se observa diminuição ou aumento da frequência da banda G' e de RBM de nanotubos em compósitos, quando estes estão sujeitos, respectivamente, a tensões ou compressão uniaxiais (*strain*). Em virtude dessas alterações das

freqüências das bandas Raman com o strain, calculamos as freqüências da banda G^+ e RBM para nanotubos sujeitos a strains uniaxiais. Observamos que quando os nanotubos de carbono estão sujeitos aos strains, apresentem transições estruturais que afetam suas propriedades vibracionais e em geral, as eletrônicas. Essas transições têm como parâmetro de controle a diferença entre os diâmetros nos centros e nas bordas das supercélulas dos nanotubos. A primeira transição estrutural ocorre quando os diâmetros medidos nessas regiões das supercélulas deixam de apresentar os mesmos valores. De início, essas diferenças são pequenas e em geral, não ultrapassam 0,5%. Contudo, para um strain compressivo crítico, elas passam a ser cada vez mais expressivas, podendo chegar a valores próximos a 30% imediatamente antes da deformação das supercélulas. Esta é a segunda transição (buckling). O tubo (8,8) é uma exceção, apresentando apenas a segunda transição.

As freqüências da banda G^+ decrescem à medida que os nanotubos são axialmente tensionados e crescem quando são comprimidos. Essas freqüências se apresentam insensíveis à primeira transição e eventualmente, também à segunda. Tomando o strain para uma faixa em que a curva das freqüências da banda G^+ tem um crescimento aproximadamente monótono, de 4 a -4 %, observa-se uma dependência do crescimento de G^+ com a quiralidade dos nanotubos, onde os nanotubos semicondutores apresentam as maiores variações (entre ~ 35 e $\sim 38 \text{ cm}^{-1}$), os metálicos, as menores (entre ~ 15 e $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$), e o quiral, variação intermediária ($\sim 24 \text{ cm}^{-1}$).

Para os nanotubos de diâmetro pequeno (8,0), (5,5) e (6,3) ou intermediário (10,0), as freqüências de RBM apresentam considerável sensibilidade às duas transições, enquanto que para os tubos de diâmetro grande (14,0) e (8,8), somente a segunda transição apresenta relevância.

Nos tubos zig-zag a primeira transição estrutural é acompanhada de uma inflexão das curvas do gap como função do strain. Para o nanotubo quiral (6,3), uma transição metal-semicondutor pode ser observada, enquanto o tubo armchair (5,5) não apresenta sensibilidade de suas propriedades eletrônicas a esta primeira transição estrutural.

Na segunda transição estrutural, os tubos de diâmetro pequeno e intermediário apresentam alterações mais drásticas de seus gaps, provocando seu imediato fechamento no tubo (6,3) e conduzindo a uma iminente transição metal-semicondutor para o tubo (5,5) e semicondutor-metal para o (10,0). Tal relação não é observada para os tubos de diâmetro grande (14,0) e (8,8).

Referências Bibliográficas

- [1] S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
- [2] A.G. Souza Filho e S.B. Fagan, *Quim. Nova* 30, 1695 (2007).
- [3] H. Dai, *Surf. Sci.* 500, 218 (2002).
- [4] K. Kordás et al, *Appl. Phys. Lett.* 90, 123105 (2007).
- [5] M.S. Arnold et al, *Nature Nanotechnol.* 1, 60 (2006).
- [6] F.Y. Zhang, *Science* 314, 974 (2006).
- [7] D. Tománek et al, *Introduction to the Important and Exciting Aspects of Carbon-Nanotube Science*, Heidelberg: Springer Berlin, 2008.
- [8] Wikipidea, 2009. Disponível em http://en.wikipedia.org/wiki/16_nanometer.
- [9] S.J. Tans et al, *Nature* 393, 49 (1998).
- [10] R. Martel et al, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2447 (1998).
- [11] H.W.Ch. Postma et al, *Science* 293, 5527 (2001).
- [12] S.M. Rossnagel, T.S. Kaun, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, 240 (2004).
- [13] C.T. White e T.N. Todorov, *Nature* 411, 649 (2001).
- [14] C. Klumpp et al, *Biochim. Biophys. Acta* 1758, 404 (2006).
- [15] D. Cai et al, *Nature Method.* 2, 449 (2005).
- [16] N.W.S. Kam, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 6021 (2005).
- [17] Q. Lu et al, *Nano Lett.* 4, 2473 (2004).
- [18] Zheng et al, *Science* 302, 1545 (2003).
- [19] C. Niu et al, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1480 (1997).
- [20] B.J. Landi et al, *Sol. Energ. Mater. Sol.C.* 87, 733 (2005).
- [21] G. Che et al, *Nature* 393, 346 (1998).
- [22] M.S. Dresselhaus et al, *Phys. Rep.* 409, 47 (2005).
- [23] A. Jorio et al, *Phys. Rev. B* 71, 075401 (2005).
- [24] H. Kataura et al, *Synth. Met.* 103, 2555 (1999).
- [25] C. Fantini. *Estudo de elétrons e fônons em nanotubos de carbono por espalhamento Raman Ressonante*. 2005. Tese – Departamento de Física, UFMG, Belo Horizonte.

- [26] Wikipedia, 2009. Disponível em http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy.
- [27] W. Yang, R. Wang e H. Yan, *Phys. Rev. B* 77, 195440 (2008).
- [28] A. Jorio et al, *Phys. Rev. B* 65, 155412 (2002).
- [29] S. Piscanec et al, *Phys. Rev. B* 75, 0345427 (2007).
- [30] J. Kurti, G. Kresse e H. Kuzmany, *Phys. Rev. B* 58, R8869 (1998).
- [31] G.S. Duesberg et al, *Chem. Rev. Lett.* 310, 8 (1999).
- [32] A. Jorio et al, *Phys. Rev. Lett.* 86, 1118 (2001).
- [33] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [34] W. Kohn e L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [35] D.M. Ceperley e B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [36] J.P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [37] J.P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [38] C. Hering, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [39] J.C. Philips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, 287 (1959).
- [40] G.B. Bachelet, D.R. Hamann e M. Schluter, *Phys. Rev. B* 29, 4199 (1982).
- [41] N. Troullier e J.L. Marins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [42] J.P. Kerker, *J. Phys. C* 13, L189 (1980).
- [43] J. Ihm, A. Zunger e M.L. Cohen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12, 4409 (1979).
- [44] J. Junquera, et al., *Phys. Rev. B* 64, 235111 (2001).
- [45] F. Sankey e D.J. Niklewski, *Phys. Rev. B* 40, 3979 (1989).
- [46] D. Porezag, et al., *Phys. Rev. B* 51, 12947 (1995).
- [47] A.P. Horsfield, *Phys. Rev. B* 56, 5494 (1997).
- [48] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19, 553 (1970).
- [49] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, e M. Prato, *Chem. Rev.* 106, 1105 (2006).
- [50] J. Amiram et al, *J. Phys Chim. C* 112, 3519 (2008).
- [51] T. Umeyama et al, *J. Phys Chim. C* 111, 9734, 2007.
- [52] S.B. Fagan et al, *Chem. Phys. Lett.* 406, 54 (2005).
- [53] S.B. Fagan et al, *Phys. Rev. B.* 67, 033405 (2003).
- [54] D. Vardanega, F. Picaud, C. Girardet, *The J. Chem. Phys* 127, 194702 (2007).
- [55] W. Yang et al, *Nanotechnology* 18, 412001 (2007).
- [56] Z. Liu, *Nature Nanotechnology* 2, 1 (2006).

- [57] I. Zanella, S.B. Fagan, R. Mota, A. Fazzio, *Chem. Phys. Lett.* 439, 348 (2007).
- [58] A. Mavrandonakis, S.C. Farantos, G.E. Froudakis, *J. Phys. Chem. B* 110, 6048 (2006).
- [59] M.V. Veloso et al, *Chem. Phys. Lett.* 430, 71 (2006).
- [60] W. Wu et al, *Angew. Chem. Int. Edit.* 44, 6358 (2005).
- [61] D. Pantarotto et al, *Angew. Chem. Int. Edit.* 43, 5242 (2004).
- [62] V.A. Basiuk et al, *J. Mater. Chem.* 16, 4420 (2006).
- [63] -S.Y. Lee, N. Marzari, *Phys. Rev. Lett.* 97, 116801, (2006).
- [64] -S.Y. Lee, N. Marzari, *J. Phys. Chem. C* 112, 4480 (2008).
- [65] H.W. Kroto et al, *Nature* 318, 162 (1985).
- [66] *Carbyne and Carbynoid Structures*, edited by R.B.Heimann, S.E.Evsyukov, e L. Kavan (Kluwer Academic, Dordrecht, 1999).
- [67] L. Kavan, *Chem. Rev.* (Washington, D.C.) 97, 3061 (1997).
- [68] J. Kastner et al, *Macromolecules* 28, 355 (1995).
- [69] D. Nishide et al, *Chemical Phys. Lett.* 428, 356 (2006).
- [70] L.M. Malard et al, *Phys. Rev. B.* 76, 233412 (2007).
- [71] S. Yang, M. Kertesz, *J. Phys. Chem. A* 110, 9771 (2006)
- [72] V.D Kobelt, e E.F. Paulus, *Acta Crystallogr. B* 30, 232 (1974); A. Kobayashi et al, *Chem.Phys.* 87, 4962 (1987); P.A. Apgar, e K.C. Yee, *Acta Cryst. B* 34, 957 (1978); E. Hadicke et al, *Angew. Chem.* 83, 253 (1971); D. Bloor, F.H. Preston, and D.J. Ando, *Chem. Phys.Lett.* 38, 33 (1976).
- [73] Á. Ruzsnyák, V. Zólyomi, e J. Kürti, *Physical Rev. B.* 72, 155420 (2005).
- [74] H. Tabata et al, *Carbon* 44, 3168 (2006).
- [75] D. Nishide et al, *J. Phys. Chem. C* 111, 5178 (2007).
- [76] D. Sanchez-Portal et al, *Phys. Rev. B* 59, 12678 (1999).
- [77] O. Dubay, e G. Kresse, *Phys. Rev. B* 67, 035401 (2003).
- [78] M. Lazzeri et al, *Phys. Rev. B* 73, 155426, (2006).
- [79] M.S. Dresselhaus et al, *Physica B* 323, 15 (2002).
- [80] J. Maultzsch e al, *Phys. Rev. Lett.* 91, 087402 (2003).
- [81] M. Oron-Carl et al, *Nano Lett.* 5, 1761 (2005).
- [82] S.K. Doorn et al, *Phys. Rev. Lett.* 94, 016802 (2005).
- [83] A.M. Rao et al, *Nature* 388, 257 (1997).

- [84] A. Claye et al, *Chem. Phys. Lett.* 333, 16 (2001).
- [85] S. A. Curran et al, *J. of Chem. Phys.* 10, 4886 (2004).
- [86] G. Chen et al, *Phys. Rev. B* 71, 045408 (2005).
- [87] G. Chen et al, *Phys. Rev. B* 72, 155406 (2005).
- [88] M. Lazzeri e F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.* 97, 266407 (2006).
- [89] N. Caudal et al, *Phys. Rev. B* 75, 115423 (2007).
- [90] D. Abdula, K. T. Nguyen, e M. Shim, *J. Phys. Chem. C* 111, 17755 (2007).
- [91] C. Fantini, M. L. Usrey, e M. S. Strano, *J. Phys. Chem. C* 111, 17941 (2007).
- [92] L. G. Moura et al, *Phys. Rev. Lett.*, submetido.
- [93] J. Cardenas, *Carbon* 46, 1327 (2008).
- [94] J.R. Wood et al, *J. Phys. Chem. B* 103, 10388 (1999).
- [95] M.D. Frogley, Q. Zhao, H.D. Wagner, *Phys. Rev. B* 65, 113413 (2002).
- [96] C.A. Cooper, R.J. Young, M. Halsall, *Composites, Part A* 32, 401 (2001).
- [97] M. Lucas, R.J. Young, *Phys. Rev. B* 69, 085405 (2004).
- [98] R. Heyd, A. Charlier, *Phys. Rev. B* 11, 6820? (1997).
- [99] L. Yang et al, *Phys. Rev. B* 19, 13874 (1999).
- [100] T. Ito et al, *Surf. Scien.* 514, 222 (2002).
- [101] S. Ogata, Y. Shibusani, *Phys. Rev. B* 68, 165409 (2003).
- [102] S.B. Cronin et al, *Phys. Rev. B* 72, 035425 (2005).
- [103] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* 76, 2511 (1996).

Apêndice A

Publicações relacionadas com a Tese:

M. A. Carneiro, P. Venezuela, S. B. Fagan. *First Principles Calculations of Alanine Radicals Adsorbed on Pristine and Functionalized Carbon Nanotubes*. The Journal Of Physical Chemistry C 112, 14812 (2008).

L.G. Moura, L. M. Malard, **M. A. Carneiro**, P. Venezuela, R. B. Capaz, D. Nishide, Y. Achiba, H. Shinohara, and M. A. Pimenta. *Resonance Raman study of polyynes encapsulated in single-wall carbon nanotubes with different diameters*. Phys. Rev. Lett, submetido.