

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

Programa de Pós-Graduação em Física.

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E
ESTRUTURAS DE NANOTUBOS
DE SILÍCIO. ‡**

Solange Binotto Fagan

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Ronaldo Mota apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Santa Maria

2000

‡Trabalho financiado pelo CAPES.

“These nanotubes are so beautiful that they must be
useful for something.”

Richard Smalley

(Prêmio Nobel de Química - 1996)

Aos meus pais e ao Fábio.

Agradecimentos

Agradeço, de forma geral, a todas as pessoas que colaboraram para a realização deste trabalho e em particular:

- Ao Prof. Ronaldo Mota pela confiança, pela orientação, pela oportunidade de trabalhar em assuntos interessantes e por proporcionar um ambiente de trabalho agradável aos seus orientandos;
- Ao Prof. Rogério J. Baierle pela sua co-orientação, amizade e disponibilidade;
- Ao Prof. Adalberto Fazzio pela colaboração, pelas discussões e pelo incentivo.
- Ao Prof. Antônio J. R. da Silva pela colaboração.
- Ao amigo Gilberto de Paiva pela sua ajuda neste trabalho.
- Aos Professores e Funcionários do Departamento de Física que de alguma forma colaboraram com este trabalho, principalmente aos Profs. Celso A. M. da Silva e Paulo C. Piquini e aos funcionários Saionara, Newton e Paulo;
- Agradeço da mesma forma ao Coordenador do Curso de Pós Graduação em Física, Prof. Rubem L. Sommer, e ao Chefe do Departamento de Física, Prof. Gervásio A. Degrazia.

- Aos meus amigos do Curso de Física e do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais, pela nossa amizade e bom relacionamento durante este período;
- Aos meus amigos e familiares que sempre proporcionaram momentos de alegria e de verdadeira amizade;

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

Aproveito a oportunidade para agradecer o apoio recebido durante o curso de graduação do programa PET/CAPES.

Resumo

Nesta Dissertação estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais de um material hipotético, nanotubos de silício.

Através de duas abordagens teóricas alternativas, cálculos de primeiros princípios e simulações Monte Carlo usando potencial empírico, foi possível estabelecer as principais similaridades e diferenças entre nanotubos de silício e de carbono, sendo que sobre o último há considerável disponibilidade de resultados experimentais.

As técnicas empíricas permitem interrelacionar várias propriedades físicas de átomos, moléculas ou sólidos utilizando um formalismo simplificado mediado por parametrizações de acordo com resultados experimentais conhecidos ou cálculos de primeiros princípios previamente desenvolvidos. O método de primeiros princípios, também denominado “ab initio”, baseia-se na determinação das funções de onda diretamente das equações fundamentais da mecânica quântica.

Nos cálculos empíricos, simulações de Monte Carlo são utilizadas com o potencial empírico de Tersoff para apresentar um estudo sistemático acerca do comportamento térmico dos nanotubos de silício. Calculamos as temperaturas de desintegração de tubos de diferentes quiralidades e as energias por átomo em função da temperatura para nanotubos de silício e comparamos com estruturas similares de carbono. Observamos que as temperaturas de desintegração no silício são em geral bem menores do que em carbono, evidenciando menor estabilidade térmica. Além disso, mostramos que os tubos de silício desintegram-se formando aglomerados e, diferentemente, os de carbono tendem a explodir, diminuindo sistematicamente o número de ligações químicas por átomo com o aumento da temperatura.

Os estudos de primeiros princípios são baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Os cálculos de estrutura eletrônica mostram que para os nanotubos de silício, a depender de suas quiralidades e diâmetros, podem apresentar comportamentos metálico ou semicondutor, semelhantemente a tubos de carbono.

Em resumo, demonstramos que nanotubos de silício e de carbono apresentam um conjunto de similaridades tais como estruturas de bandas e densidades de estados eletrônicos. No entanto, são evidentes também algumas importantes discrepâncias no que diz respeito às estabilidades térmicas e diferenças de energia de coesão por átomo comparadas com as correspondentes estruturas mais estáveis respectivas, diamante para o silício e grafite para o carbono. Em que pese os últimos resultados corroborarem a hipótese de ser bastante difícil a observação experimental de nanotubos de silício, dada a importância tecnológica do silício e dessas novas estruturas, é plenamente justificável o estudo desses materiais, ainda que somente em nível especulativo.

Abstract

In this work, the electronic and structural properties of a hypothetical material, silicon nanotubes, are studied.

Through two alternative theoretical approaches, first-principles calculations and Monte Carlo simulations using empirical potential, the main similarities and differences between Si and C nanotubes are established.

The first-principles method, also known as *ab initio*, is based on density functional theory for computing wave functions directly from the fundamental equations of quantum mechanics. The empirical techniques permit to interrelate various physical properties of atoms, molecules or solids using a simplified formalism as a framework for parametrization.

In the empirical calculations, Monte Carlo simulations are utilized with Tersoff empirical potential to present a systematic study about the thermal behaviour of silicon nanotubes. The disintegration temperatures are calculated for different nanotubes and the energies per atom as a function of temperature for silicon tubes are compared with carbon nanotubes. We observe that the disintegration temperatures in Si are, in general, smaller than in C, as a consequence of smaller thermal stability. Besides that, the Si tubes are shown to disintegrate differently to C tubes, the former one tending to form clusters and the second to explode when the temperature is increased.

Our first principles calculations are based on density functional theory and it is shown that, depending on their chiralities and diameters, the silicon nanotubes may present metallic (armchair) or semiconductor (zig zag and mixed) behaviors, similarly to carbon structures.

It is shown that, although the similarities between C and Si nanotubes, like band structures and electronic density of states, they present relevant

discrepancies concerning the thermal stabilities and energy differences between the cohesive energies per atom for the two tubes, compared with the corresponding bulks, implying in the very improbable appearance of silicon nanotubes.

Conteúdo

1	Introdução	2
1.1	Fullerenos, Nanotubos - Novas Formas para o Carbono e para o Silício	2
1.1.1	Carbono	2
1.1.2	Silício	4
1.1.3	Fullerenos-Buckyballs	6
1.1.4	Nanotubos	8
2	Características e Propriedades dos Nanotubos	10
2.1	Descrição Geral	10
2.2	Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos	13
2.2.1	Aplicações de Nanotubos como Heterojunções	17
2.2.2	Nanotubos como Emissores de Elétrons	18
2.3	Propriedades de Transporte em Nanotubos de Carbono	19
2.3.1	Condutividade em Nanotubos de Carbono	19
2.3.2	Fios Quânticos Moleculares - Transporte de Elétron Simples	20
2.3.3	Transistor de Efeito de Campo	21
2.4	Outras Propriedades e Aplicações dos Nanotubos	23

3	Simulação Monte Carlo via Potencial Empírico de Tersoff	25
3.1	Desenvolvimento Teórico	25
3.1.1	Método de Simulação de Monte Carlo	25
3.1.2	Potencial Interatômico de Tersoff	30
3.2	Resultados	36
4	Cálculos de Primeiros Princípios	45
4.1	Introdução	45
4.2	Análise Teórica	46
4.2.1	Teoria do Funcional da Densidade	47
4.2.2	Cálculo da Energia Total no Espaço Recíproco	54
4.2.3	Pseudopotencial	60
4.2.4	Forças de Hellmann-Feynman	68
4.2.5	Dinâmica Molecular de Car-Parrinello	71
4.2.6	Programa “FHI96md”	75
4.3	Resultados Obtidos	77
5	Conclusão	85
	Apêndice A	88
	Apêndice B	91
	Apêndice C	95

Capítulo 1

Introdução

1.1 Fullerenos, Nanotubos - Novas Formas para o Carbono e para o Silício

1.1.1 Carbono

O carbono é um dos elementos essenciais à vida e à formação de muitas estruturas, tendo estado sempre intimamente relacionado com a vida humana desde os primeiros seres, constituindo as proteínas das quais são formados todos os seres vivos. Dentre todos os elementos da natureza, talvez seja o que apresente propriedades químicas mais interessantes.

O átomo de carbono pertence aos elementos da coluna IV da tabela periódica, com quatro elétrons na camada de valência, os quais podem fazer ligações químicas por orbitais, com hibridizações sp , sp^2 e sp^3 , gerando em cada caso, compostos com geometrias e propriedades físicas e químicas diferentes.

As ligações químicas que os átomos de carbono fazem entre si e com os outros elementos geralmente possuem caráter covalente, podendo ser do tipo σ ou π .

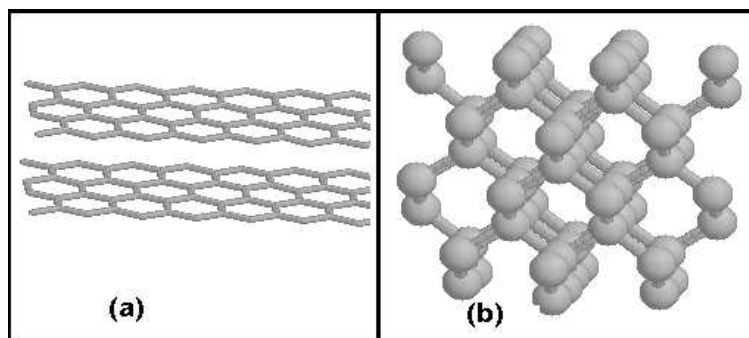


Figura 1.1: Estrutura do carbono: (a) grafite e (b) diamante.

Uma estrutura bidimensional pode ser obtida por meio de ligações trigonais planares, características de uma hibridização sp^2 . Este é o caso do grafite, um semi-metal que em condições ambientes é a forma mais estável e abundante para os compostos de carbono. O grafite é formado por planos hexagonais de carbono que são paralelos entre si. Nos planos paralelos de grafite temos ligações covalentes do tipo σ nos orbitais híbridos sp^2 dos átomos de carbono e entre os planos temos uma fraca ligação do tipo π . Portanto, os elétrons dos orbitais moleculares π são bastante delocalizados, o que explica a boa condutividade elétrica do grafite. A interação entre os planos paralelos do grafite se dá por ligações fracas entre os orbitais π , estes precisam de pouca energia para romper as ligações e os planos de carbono deslizarem uns sobre os outros, explicando portanto o poder de deixar o traço em uma superfície. A distância entre os carbonos que estão no mesmo plano

na estrutura do grafite é de 1.42 \AA e cada carbono possui uma outra ligação com um carbono do plano adjacente cuja distância de interação é de 3.35 \AA . A figura 1.1 (a) nos dá a estrutura do carbono na forma cristalina do grafite.

Sob aplicações de altas pressões e altas temperaturas, ocorre a transição da fase grafite para a fase do diamante. Na fase do diamante temos somente ligações tetraédricas através de orbitais hibridizados sp^3 . A distância entre átomos de carbono na estrutura do diamante é de 1.54 \AA . Nesta estrutura as ligações químicas podem ser quebradas somente por ruptura de ligações fortes; assim, a dureza extrema, alta temperatura de sublimação, alto ponto de fusão, reduzida reatividade química e propriedades isolantes são consequências razoáveis desse tipo de estrutura cristalina. A figura 1.1 (b) mostra a estrutura do carbono na fase diamante.

1.1.2 Silício

O silício é o material mais importante na tecnologia de semicondutores. O silício é um semicondutor de gap indireto que a baixas temperaturas possui um gap de 1.12 eV . A configuração eletrônica do átomo de silício é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Quando os átomos de silício formam um cristal, nós podemos dividir seus elétrons em elétrons do caroço, elétrons das camadas $1s$, $2s$ e $2p$, os quais não participam das ligações químicas e elétrons de valência, que são elétrons das camadas $3s$ e $3p$ que estão parcialmente preenchidas.

A estrutura do Si a pressão ambiente é similar a do diamante. O arranjo tetraédrico das ligações entre o átomo de silício e seus quatro vizinhos mais próximos pode ser entendido como se os quatro elétrons que estão nas camadas de valência $3s$ e $3p$ estivessem misturados (hibridizados), de forma que os quatro elétrons de valência formem hibridizações de orbitais sp^3 . Essas hi-

bridizações sp^3 são muito conhecidas nas ligações entre os átomos de carbono e são responsáveis pela forma tetraédrica encontrada em muitos compostos orgânicos.

Os semicondutores com ligações tetraédricas, como no caso o silício, são o esteio da indústria eletrônica e a base da tecnologia moderna.

Os estudos recentes de pequenos aglomerados de silício têm produzido continuamente resultados novos nos últimos anos [1] [2]. Kaxiras e Jackson [1] mostraram que uma transição no formato de estruturas alongadas para compostos é esperada quando o tamanho do aglomerado cresce além de um valor crítico no qual os átomos do interior tornam-se estáveis. Os autores examinaram a estabilidade de aglomerados como uma função do tamanho e do formato usando cálculos de primeiros princípios.

As várias estruturas polimórficas do silício sob alta pressão são conhecidas há décadas, sendo que não menos que 12 diferentes formas já foram encontradas. Recentemente, Zhang e colaboradores [2] mostraram que a fase estável hexagonal (estrutura da wurtzita) do silício pode ser crescida em condições de não equilíbrio via remoção por laser ultravioleta em baixa pressão a partir de um alvo de silício cúbico.

Em que pese permanentes novidades nas estruturas do silício, a tendência de estruturas ordenadas preservando as ligações sp^3 é absolutamente dominante.

O objetivo principal deste trabalho é a investigação da possibilidade da existência de nanotubos de silício, sendo que para isto deveremos partir de uma estrutura planar hexagonal com ligações do tipo sp^2 . Estudaremos a estabilidade e a energia necessária para a formação deste plano hexagonal. O que confere ao presente trabalho o devido grau de ineditismo e ousadia.

1.1.3 Fullerenos-Buckyballs

A descoberta dos fullerenos está relacionada aos estudos anteriores sobre clusters de carbono e sobre o material que constitui a poeira interestelar. Tentando explicar a origem de uma parte do espectro de absorção de moléculas existentes na poeira cósmica, que se acreditava serem oriundas de compostos de carbono, alguns grupos de pesquisadores realizavam estudos em aglomerados de carbono, com o objetivo de reproduzir em laboratório os materiais responsáveis pelo espectro de absorção e espalhamento da luz dos corpos celestes. Dessa forma Kroto e Smalley [3] observaram os fullerenos pela primeira vez com um experimento de vaporização de grafite por laser em uma corrente de gás hélio, na qual se formavam vários aglomerados de carbono.

Kroto e seus colaboradores, observando as amostras em um espectrômetro de massa e testando cuidadosamente as condições do experimento, concluíram que o cluster com 60 átomos de carbono C_{60} era mais estável que os demais observados (aglomerados de 10, 20, 30 e 70 átomos de carbono). A estrutura dos compostos observados eram de formas hexagonais tipo grafite, formando uma espécie de bola de futebol.

Lenard Euler no século XVII formulou um teorema que relacionava estruturas esféricas com hexágonos e pentágonos. Segundo Euler, a estrutura do tipo bola de futebol, formada por gomos, só se fecharia com 20 hexágonos e 12 pentágonos tal como mostrado na figura 1.2.

A essas estruturas, quando constituídas de carbono, chamamos de fullerenos, em homenagem a um engenheiro americano Buckminster Fuller, que já havia imaginado a forma dessas estruturas e que inventou a abóboda geodésica. Elas podem ser vistas por exemplo em centros de convenções (como uma meia bola de futebol no teto de um desses centros). A amarração

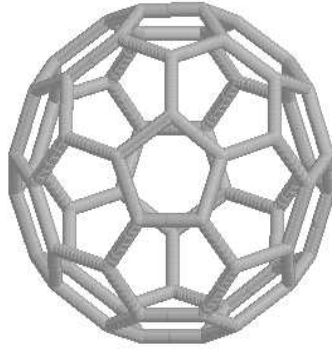


Figura 1.2: Estrutura tipo bola de futebol com 20 hexágonos e 12 pentágonos.

dos pentágonos e hexágonos é tão perfeita que nesse tipo de abóboda não é preciso haver pilastras adicionais para segurar a estrutura.

Um grande incentivo à pesquisa nesse tipo de material foi dado a partir de técnicas de produção e purificação de fullerenos em quantidades macroscópicas a partir de 1990, quando foi relatado um experimento capaz de produzir C_{60} em grande escala através da evaporação de eletrodos de grafite por arco voltaico em uma atmosfera de hélio [4]. A experiência mostrou ainda que as moléculas de C_{60} podem ocupar os sítios de uma rede cúbica de face centrada, formando um cristal de Van der Waals. Pouco mais tarde foi descoberto [5] que o sólido C_{60} dopado com potássio ou rubídio apresentava propriedades supercondutoras, com uma temperatura de transição da ordem de 18 K no primeiro e 29 K no segundo.

1.1.4 Nanotubos

A partir do desenvolvimento de técnicas de produção e purificação de fullerenos em quantidades macroscópica por Kratschmer e Huffman em 1990 [4] foi possível obter uma quantidade maior e uma melhor qualidade para os fullerenos. Utilizando técnicas semelhantes às utilizadas na produção dos fullerenos, Iijima [6] caracterizou os nanotubos em 1991.

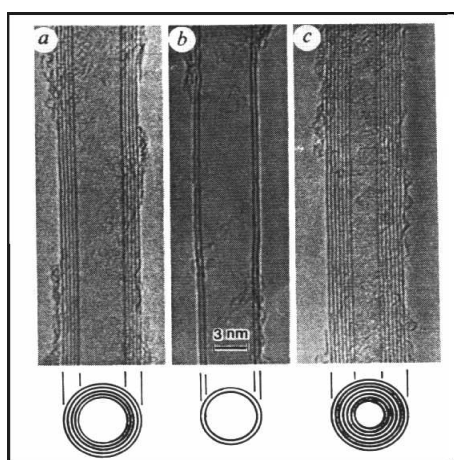


Figura 1.3: Secção transversal de três diferentes nanotubos de C, (a) tubo com cinco folhas de grafite e diâmetro de 6.7 nm; (b) tubo com duas folhas de grafite com 5.5 nm de diâmetro e (c) tubo com sete folhas de grafite e 6.5 nm de diâmetro [6].

O método de produção de nanotubos utilizados por Iijima [6] consistia em passar uma corrente de dois eletrodos cilíndricos de carbono em uma câmara com gás hélio.

Para observar e caracterizar os nanotubos de carbono, Iijima utilizou um microscópio eletrônico de alta resolução, onde identificou superfícies de grafite

paralelas ao feixe de elétrons nas linhas que se formam devido às franjas de difração. A figura 1.3 ilustra os nanotubos de carbono observados por Iijima [6]. Os nanotubos descobertos por Iijima eram tubos concêntricos, com helicidades diferentes, diâmetros da ordem de nanômetros e comprimento da ordem de alguns micrômetros.

Em 1993 Iijima e também D. Bethune (IBM, Califórnia, USA) [7] usando catalisadores à base de metal de transição, obtiveram simultaneamente nanotubos de uma única camada. Devido à sua simplicidade quanto ao número de camadas e estruturas bem definidas, os nanotubos de paredes únicas tornaram-se modelo para vários cálculos teóricos e como elemento principal para alguns experimentos.

As principais pesquisas das propriedades físicas e químicas dos nanotubos só começaram de fato em 1995 com Richard Smalley e seus colaboradores [8] na Rice University.

No próximo capítulo faremos uma discussão mais detalhada sobre os nanotubos e suas principais características e propriedades físicas e químicas, explorando a possibilidade de futuras aplicações em diversas áreas.

No capítulo 3, faremos um desenvolvimento teórico sobre o método de simulação de Monte Carlo acoplado ao potencial interatômico de Tersoff [9], mostrando em seguida os resultados obtidos no estudo do comportamento térmico dos nanotubos de silício e carbono.

No capítulo 4, descreveremos inicialmente o fundamento teórico da Teoria do Funcional da Densidade [10]. Aplicaremos estes cálculos de primeiros princípios aos nanotubos de silício e compararemos com resultados já conhecidos na literatura para nanotubos de carbono.

No capítulo 5 apresentaremos as conclusões finais deste trabalho.

Capítulo 2

Características e Propriedades dos Nanotubos

2.1 Descrição Geral

Como apresentamos anteriormente os nanotubos foram descobertos em 1991 [6], porém as principais pesquisas das propriedades físicas dos tubos só começaram de fato em 1995 com Richard Smalley e seus colaboradores na Rice University [8], os quais que através da técnica de remoção por laser (“laser ablation”), conseguiram produzir nanotubos de paredes simples com porcentagem de cerca de 80 % em relação a nanotubos de muitas camadas, sendo que anteriormente eram obtidos percentuais muito pequenos.

Geralmente esses nanotubos apareciam sob a forma de muitas cordas paralelas. Mais tarde, Catherine Journet e seus colegas na University of Montpellier (França) [11] obtiveram em grande e boa qualidade nanotubos

de uma única camada utilizando técnica de descarga em arco.

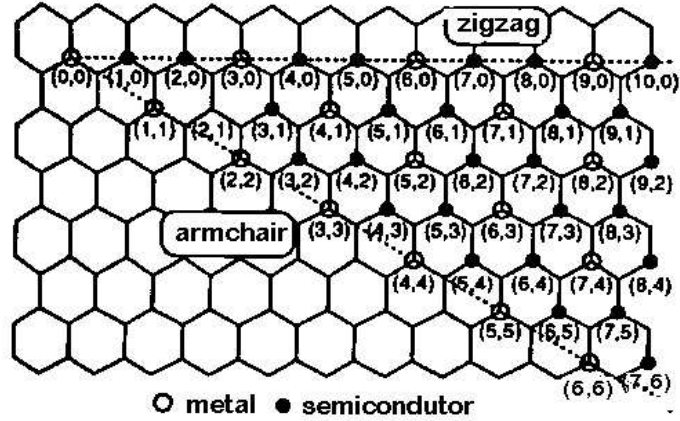


Figura 2.1: Folha do grafite - grafeno [12].

Uma técnica mais recente consiste no uso de deposição por vapor químico (CVD), na qual nanotubos são crescidos por decomposição em gás orgânico sob um substrato coberto com partículas metálicas catalisadoras. A técnica CVD tem o potencial para crescimento em grande escala de nanotubos, assim como permite crescimento em sítios específicos em “chips” microfabricados.

Nanotubos podem ser derivados da conhecida molécula do C_{60} (“buckyball”) adicionando cinturões de átomos ou então enrolando uma folha bidimensional cortada em diferentes ângulos com relação a uma rede hexagonal. O ângulo determinará a helicidade do tubo. No Apêndice A, temos o esquema para gerar coordenadas dos nanotubos, a partir de uma folha de grafite (grafeno). Os nanotubos gerados podem ser do tipo “zig zag” $(n,0)$, “armchair” (n,n) e misto $((n,m))$ com $n \neq m$ onde n e m são inteiros. Na figura 2.1, observamos que, dependendo da forma como cortamos o plano de grafite,

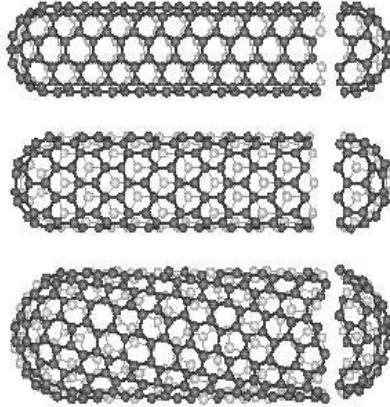


Figura 2.2: Nanotubos (a) “armchair”, (b) “zig zag” e (c) misto. [12]

obtemos diferentes helicidades para nanotubos.

Cortando o plano ao longo da horizontal temos nanotubos do tipo $(n,0)$ -“zig zag” e como veremos possuem características semicondutoras, quando cortamos este plano ao longo da diagonal temos nanotubos do tipo (n,n) -“armchair”, que possuem características metálicas. Já quando cortamos sob qualquer outra direção, que não sejam as anteriores, temos nanotubos do tipo (n,m) -mistos, com $n \neq m$, onde se $n - m = 3i$, com i inteiro, estes apresentam gap nulo e todos os outros serão semicondutores.

A figura 2.2, ilustra os três nanotubos com diferentes helicidades.

A seguir apresentaremos as principais propriedades de nanotubos de C e junto apresentaremos as potenciais aplicações deste material.

2.2 Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos

Os nanotubos apresentam características metálicas ou semicondutoras, a depender de suas helicidades e dos diâmetros [13]. As características eletrônicas foram as que mais chamaram a atenção sobre estes novos materiais.

A abordagem teórica usada por Hamada e colaboradores [13] em 1992, baseada em cálculos “tight-binding”, supôs que, ao dobrar o plano hexagonal de carbono para gerar o tubo, a estrutura de bandas dos tubos também fosse dobrada. Apresentamos aqui resultados e conclusões obtidos por Hamada e colaboradores [13].

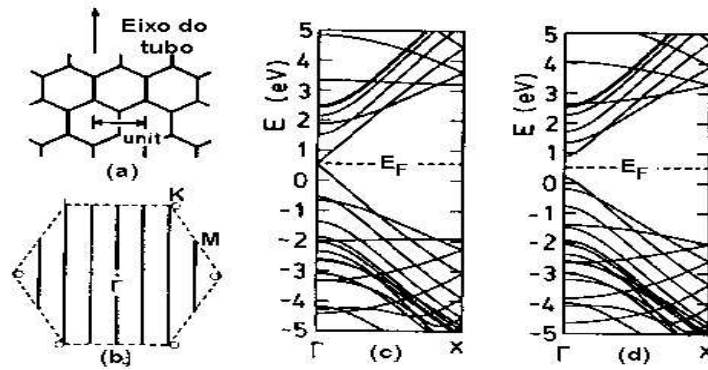


Figura 2.3: (a)Configuração geométrica para o tubo $(n,0)$; (b)primeira zona de Brillouin para uma folha de grafite e os vetores de onda permitidos pelas condições periódicas de contorno para $n = 6$, junto são ilustrados os pontos de simetria \vec{k} e M. Apresentamos também a estrutura de bandas para os tubos (c) $(12,0)$ e (d) $(13,0)$ [13].

Apresentaremos aqui exemplos de estruturas de bandas, os quais salientam as características eletrônicas dos nanotubos de carbono. A figura 2.3(a)

mostra a geometria para um tubo do tipo $(n,0)$, onde n representa o número de construção unitária na direção da circunferência do tubo, no qual uma ligação C-C é paralela ao eixo do tubo, a construção unitária ao longo da circunferência também é mostrada na figura. A figura 2.3(b) mostra a primeira zona de Brillouin (ZB) para a folha de grafite. Quando nós construímos o tubo a partir da folha de grafite, as condições periódicas de contorno ao longo da circunferência permitem vetores de onda somente em certas linhas na ZB do grafite, como mostra na figura 2.3(b).

A estrutura de bandas do tubo $(12,0)$ pode ser vista na figura 2.3(c). Faixas de energia mais altas que o nível de Fermi (E_F) são níveis antiligantes π . Níveis π ligantes são localizados em energias mais baixas que o nível de Fermi (E_F), enquanto níveis ligantes $sp^2\sigma$ aparecem em energias abaixo de -2.5 eV e misturam-se fracamente com estados ligantes π . A estrutura de bandas exibe um gap de energia de 8 meV no ponto Γ . A figura 2.3(d) mostra a estrutura de bandas do nanotubo $(13,0)$. Neste caso o gap de energia encontrado foi de 0.697 eV. A variação drástica do gap de energia com uma pequena mudança no diâmetro do tubo é vista nos tubos $(n,0)$.

A origem dessa diferença no gap de energia entre os tubos $(12,0)$ e $(13,0)$ pode ser entendida em termos da estrutura de bandas bidimensional do grafite. A menos que o diâmetro do tubo seja muito pequeno (menor que 7\AA), a estrutura de bandas do tubo parece-se um tanto com a do grafite. A principal diferença entre o grafite e o tubo está nas condições periódicas de contorno. A folha de grafite é vista como um sistema estendido infinitamente e condições periódicas de contorno fictícias são impostas em uma escala macroscópica. Já para o tubo, enquanto as condições de contorno ao longo do eixo do tubo são as mesmas do plano de grafite, as condições periódicas de contorno são

impostas por um período finito ao longo da circunferência. Esse resultado nas funções de onda de Bloch gera vetores de onda discretamente selecionados. A figura 2.3(b) mostra essa situação para o tubo (6,0) e as linhas verticais

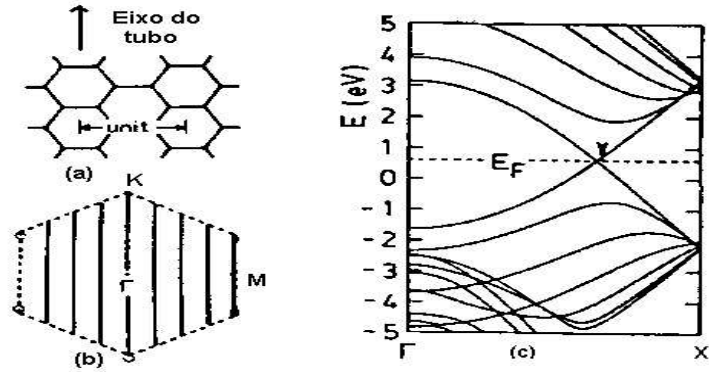


Figura 2.4: (a)Configuração geométrica para o tubo (n,n); (b)primeira zona de Brillouin para um plano de grafite e vetores de ondas permitidos por condições periódicas de contorno ao longo da circunferência para $n = 4$; (c)estrutura de bandas de um tubo (n,n) [13].

mostram os vetores de onda permitidos. Para o tubo (n,0) as linhas verticais são encontradas cruzando os pontos os quais dividem a linha reta do dubleto $\Gamma - M$ em n partes, já que as bandas π ligantes e antiligantes são degeneradas no ponto \vec{k} na ZB da folha de grafite [14]. Portanto, se uma linha vertical cruza o ponto \vec{k} , isto é, se n é múltiplo de 3 o tubo será metálico.

De qualquer modo, os pontos degenerados são movidos do ponto \vec{k} para as posições mostradas pelos círculos abertos mostrados na figura 2.3(b), porque a transferência de elétrons é ressaltada na direção circunferencial feita para a curvatura da superfície do tubo. Este tubo torna-se um semiconductor de

gap estreito, e não um metal. Portanto, a regra pode ser descrita de forma que se n é um múltiplo de 3 a banda de energia do tubo $(n,0)$ tem um gap estreito e nos outros casos um gap moderado ou grande.

Existe uma classe especial de tubos os quais são metálicos, os tubos (n,n) . A figura 2.4(a) mostra a geometria desses tubos, o eixo do tubo é perpendicular às ligações C-C e a figura 2.4(b) mostra a primeira zona de Brillouin para este plano de grafite. O conjunto de vetores de onda permitidos por condições periódicas de contorno para o tubo sempre contém o ponto \vec{k} para todos os n , dado que a linha que cruza o ponto Γ sempre cruza também o ponto \vec{k} , como mostra a figura 2.4(b).

Embora o aumento da transferência de elétrons move-se ao longo da circunferência do tubo no ponto degenerado, os pontos sempre ficam nas linhas permitidas, como é mostrado nos círculos abertos na figura 2.4(b). Portanto esses tubos são metálicos. A figura 2.4(c) mostra a estrutura de bandas de um nanotubo de carbono (n,n) , obtidos por Hamada e colaboradores [13], onde dois níveis eletrônicos cruzam-se no nível de Fermi (E_F) no mesmo vetor de onda, exibindo um caráter metálico.

Portanto, os nanotubos podem ser divididos basicamente em 3 classes: a primeira classe consiste de nanotubos metálicos, a segunda classe são semicondutores com gap estreito e a terceira são semicondutores com gap moderados. O gap pode mudar dependendo da escolha da estrutura do tubo. Para os tubos mistos (n,m) , temos que se $n - m = 3i$, estes apresentam um gap nulo e todos os outros são semicondutores.

Veremos a seguir algumas aplicações futuras de nanotubos de C, baseado nas suas propriedades eletrônicas.

2.2.1 Aplicações de Nanotubos como Heterojunções

Como vimos anteriormente, nanotubos de carbono podem ser divididos em metais e semicondutores. Estas características fazem com estes novos materiais tenham um grande potencial de aplicação em nanotecnologia. Resultados teóricos e experimentais mostram que os nanotubos podem, por exemplo, formar junções metal/semicondutor, semicondutor/semicondutor ou semicondutor/metal/semicondutor [15], [16]. A heterojunção é baseada, por exemplo, na inserção de um par pentágono-heptágono entre os nanotubos de diferentes helicidades, mas diâmetros muito próximos, alterando assim a sua helicidade sem alterar o diâmetro.

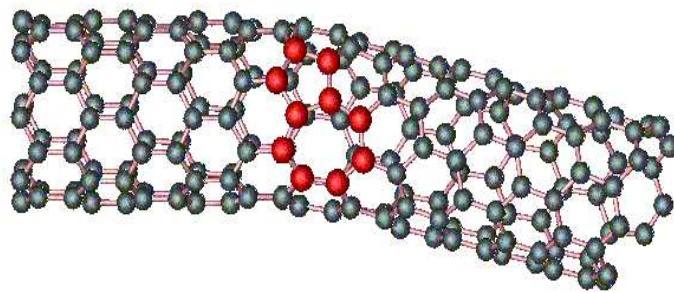


Figura 2.5: Junção de dois nanotubos com diferentes helicidades via a introdução de um defeito (um pentágono mais um heptágono) [15].

A figura 2.5 ilustra uma junção de um nanotubo de carbono (8,0) que é semicondutor com um tubo metálico (7,1). O par pentágono-heptágono, mostrado em destaque na figura, é capaz de gerar a união entre os dois tubos.

Assim, se o primeiro defeito altera a helicidade de um nanotubo, ao colocar o par invertido (heptágono-pentágono) recupera-se a helicidade que

tínhamos anteriormente. Tal ingrediente como veremos, permite pensar num transistor de elétron simples. Uma das aplicações destas junções é na construção de pontos quânticos. Pontos quânticos são sistemas nos quais os elétrons são confinados nas três dimensões, o que os leva a ocupar estados discretos. Considerando uma junção semiconductor/metal/semiconductor, os cálculos de L. Chico e colaboradores [17] mostraram a existência de estados discretos localizados espacialmente no tubo metálico, caracterizando essa região como um ponto quântico. O que espera-se observar é o comportamento oscilatório da condutividade em função da tensão aplicada. Essas oscilações correspondem à adição de um único elétron ao gás confinado de elétrons, fazendo com que estruturas deste tipo sejam também chamadas de transistores de um único elétron.

2.2.2 Nanotubos como Emissores de Elétrons

Outro local onde a estrutura eletrônica tem características próprias devido à presença de defeitos são as extremidades dos tubos. Ao final do crescimento, a inclusão de pentágonos nesta região aumenta a curvatura local da estrutura, formando capas hemisféricas que fecham os tubos. Essas pontas podem ser usadas para a emissão de elétrons. Resultados teóricos baseados na aproximação “tight-binding” e medidas de espectroscopia de varredura por tunelamento [18], confirmaram que a presença de pentágonos nas capas aumenta a densidade local de estados eletrônicos próximo à energia de Fermi. Estes resultados podem levar à utilização dos nanotubos como elementos formadores de telas de alta definição, sendo que protótipo deste tipo foi construído recentemente [19].

2.3 Propriedades de Transporte em Nanotubos de Carbono

As reduzidas dimensões dos nanotubos e interessantes propriedades eletrônicas sugerem que os efeitos quânticos devem ser importantes na descrição de propriedades de transporte.

Nesta seção vamos analisar algumas das características da condutividade de elétrons em nanotubos de carbono e de transporte de elétrons simples em nanotubos de efeito de campo.

2.3.1 Condutividade em Nanotubos de Carbono

Outro aspecto interessante a estudar em nanotubos diz respeito à condutividade em nanotubos. Resultados experimentais mostram que a condutância em nanotubos de carbono é quantizada [20]. A quantização da condutância está relacionada com o fenômeno de transporte balístico. Um condutor balístico é aquele cujo comprimento é menor que o livre caminho médio dos portadores de carga. Neste caso, o fluxo eletrônico se dá sem espalhamento e a dissipação por efeito Joule só ocorre nos contatos metálicos que conectam o condutor aos elementos macroscópicos do circuito.

Nanotubos em geral apresentam ausência absoluta de defeitos e de vibrações (fônons), portanto não há praticamente centros de espalhamentos e os elétrons propagam-se livremente de uma extremidade à outra. Trata-se de uma partícula em uma caixa. Sendo a caixa suficientemente pequena, o movimento eletrônico é quantizado, portanto, somente alguns níveis de energia são possíveis.

O primeiro aspecto interessante na condutividade dos nanotubos de car-

bono é o papel dos elétrons π , estes são completamente itinerantes sendo ao mesmo tempo não reativos quimicamente (nenhum metal normal tem essa propriedade). Assim os nanotubos (n,n) são de fato verdadeiras moléculas metálicas que são excelentes condutores de elétrons, o que significa ser algo que a química nunca teve antes. Conhecem-se moléculas condutoras, mas não boas condutoras; por dopagem elas podem transformar-se em boas condutoras, mas aí já não são boas moléculas, em geral são destruídas.

2.3.2 Fios Quânticos Moleculares - Transporte de Elétron Simples

Os nanotubos exibem propriedades únicas de “fios quânticos” as quais derivam do diâmetro nanométrico do tubo em combinação com a estrutura eletrônica especial desses materiais. A corrente através do tubo depende da voltagem “bias” entre as extremidades e do potencial no meio do tubo (“gate”). A voltagem “gate” ajusta as energias “up” e “down” e, de fato, uma sequência de picos é observada na corrente. Para observar tais comportamentos é necessário garantir baixas temperaturas ($T < 10K$) para evitar efeitos térmicos, assim como absoluta ausência de defeitos nos nanotubos.

Em tubos de paredes simples, ou seja camada única, encontramos funções de onda delocalizadas que comportam-se como fios quânticos [21]. Observa-se tunelamento de elétron simples e tunelamento entre orbitais moleculares simples. Tunelamento de elétrons simples ocorre se a capacitância é tão pequena que para colocar-se um elétron adicional é exigida uma energia eletrostática maior do que a energia térmica. Transporte em baixos “bias” serão bloqueados, o que é chamado de bloqueamento coulombiano. O transporte pode ser recuperado via voltagem “gate”. Variando a voltagem “gate” pode-se adico-

nar elétron por elétron. A energia necessária é da ordem de 1-10 meV e o fenômeno (tunelamento de elétron simples) pode ser observado até 100 K.

O transporte de elétrons ocorre através de tunelamento ressonante entre estados eletrônicos discretos em nanotubos, ou seja, a corrente em cada degrau está associada a um orbital molecular simples adicional. Tal resultado indica que os elétrons no nanotubo não estão fortemente localizados mas sim espacialmente estendidos ao longo do tubo.

Vejamos o exemplo para uma partícula em um caixa de $3 \mu m$ leva a uma separação em energia da ordem de $\Delta E = \frac{h v_f}{2L} = 0.6 \text{ meV}$ sendo v_f , a velocidade de Fermi da ordem de $8 \cdot 10^5 \text{ m/s}$. Assim a função de onda é, de fato, estendida sobre o comprimento de todo o tubo.

Philip e Anderson nos anos 50 demonstraram que os estados em sistemas unidimensionais com qualquer desordem terá as funções de onda eletrônicas espacialmente localizadas. Recentemente o grupo da Universidade de Oxford (Todorov e White) calculou que o comprimento de localização em nanotubos pode ser muito extenso, até $10 \mu m$, devido à estrutura cilíndrica e sua estrutura eletrônica com somente duas sub-bandas relevantes [11]. Desta forma, ao que parece, nanotubos são fracamente sensíveis a desordens. Ou seja, enquanto um defeito local tem um efeito drástico em uma linha unidimensional de átomos, levando à localização da função de onda, o mesmo efeito é menos drástico em nanotubos.

2.3.3 Transistor de Efeito de Campo

Uma interessante aplicação para nanotubos, baseado em suas propriedades de transporte, são os dispositivos emissores de campo. Saito e colaboradores (Mie University, Japão) [22] desenvolveram um tubo de raios catódicos

equipado com emissores de campo à base de nanotubos os quais podem ser utilizados como elementos de iluminação comercial para telas de “outdoors” gigantes. As vantagens na substituição do dispositivo emissor metálico comum são: emissão eletrônica estável, luminância adequada, tempo de vida mais longo, dispensa ultra-alto-vácuo, economia de energia, dado que trabalha em temperatura ambiente e não ocorre o aquecimento.

A grande aplicação seria a eletrônica molecular, um sonho antigo no uso de moléculas simples como elementos eletrônicos ativos. Uma vantagem óbvia é que trata-se da menor escala possível na produção de dispositivos integrados, dado as pequeníssimas dimensões de elementos moleculares. Tans e colaboradores (Delft University, Holanda) [23] desenvolveram o primeiro protótipo de um dispositivo baseado em molécula simples, um transistor emissor de campo com somente um nanotubo de parede simples como elemento ativo. A figura 2.6 ilustra o dispositivo proposto por Tans [23] .

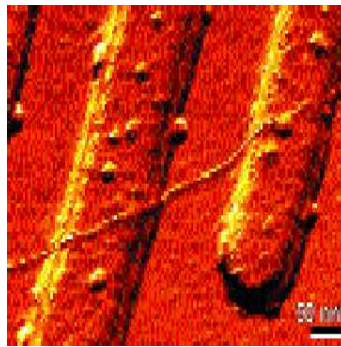


Figura 2.6: Dispositivo porposto por Tans e colaboradores à base de nanotubos [23].

2.4 Outras Propriedades e Aplicações dos Nanotubos

Além das intrigantes propriedades eletrônicas e de transporte, os nanotubos também apresentam propriedades estruturais muito interessantes. Uma das propriedades é a dureza deste material. Trabalhos teóricos recentes [24],[25] mostram que os nanotubos de carbono são tão ou mais duros que o diamante, que tem sido considerado até aqui o elemento de maior dureza na natureza, o que abre a possibilidade de usá-los em aplicações relacionadas à engenharia nanométrica.

Paralelamente à alta dureza, a flexibilidade é outra característica marcante dos nanotubos. Yakobson e colaboradores [26] mostraram que a mecânica dos meios contínuos fornece uma descrição satisfatória de nanotubos sujeitos a vários tipos de deformação, como dobrar, compressão axial e torção. Os mesmos autores, juntamente com Iijima e colaboradores [27], mostraram também que os nanotubos de carbono são altamente flexíveis, podendo ser dobrados em grandes ângulos sem a ocorrência de fraturas. Estas propriedades abrem ainda maiores possibilidades para aplicações dos nanotubos na engenharia nanométrica.

Em termos de aplicações potenciais de nanotubos, é difícil imaginar uma área de atividade humana que não poderia ser, de alguma forma, afetada pelas tecnologias decorrentes de nanotubos, tais como:

Macroaplicações em Nanotubos

Pelas características mostradas anteriormente os nanotubos podem ser utilizados para construções de fios longos, resistentes, fortes e ultra-leves para veículos espaciais, para sustentação de pontes, reforço em estruturas de

edifícios à prova de terremotos e coletes à prova de balas.

Nanocanudos

Nanocanudos (“nanotraus”), onde através deste pode-se penetrar na estrutura celular por sondagens químicas, também como uma pequeníssima pipeta podendo injetar moléculas em células vivas, sem que ocorra danos às mesmas. Fazendo uso das propriedades de capilaridade dos nanotubos de carbono, moléculas poderiam ser capturadas.

Nanotubos em Pontas de Microscópios

Resultados experimentais e teóricos [28] mostram que os nanotubos são materiais ideais para serem utilizados como pontas de microscópios, apresentando vantagens em relação às pontas convencionais. Os nanotubos resistem mais a choques com a amostra. Simulações computacionais [29] mostram que os tubos deformam-se elasticamente quando projetados contra uma superfície não reativa, retornando à sua forma original quando afastados. Por outro lado, as pequenas dimensões dos tubos permitem a obtenção de uma resolução igual ou melhor que a obtida convencionalmente.

Capítulo 3

Simulação Monte Carlo via Potencial Empírico de Tersoff

Neste capítulo faremos uma descrição sobre a simulação de Monte Carlo, aplicando o potencial empírico de Tersoff, para estudar o comportamento térmico das estruturas de um material hipotético, nanotubos de silício, bem como comparar com nanotubos de carbono. Na secção 3.1 faremos uma discussão dos aspectos teóricos do método de Monte Carlo e do potencial interatômico de Tersoff. Na secção 3.2 apresentaremos os resultados e discussões utilizando este tipo de simulação computacional.

3.1 Desenvolvimento Teórico

3.1.1 Método de Simulação de Monte Carlo

O método de simulação Monte Carlo (MC) é muito usado para investigar o comportamento estatístico de sistemas de muitos corpos. Este método foi

desenvolvido por N. Metrópolis e S. Ulam [30] nos últimos anos da Segunda Guerra Mundial para estudar a difusão de nêutrons em materiais físséis. O método MC permite que um determinado problema matemático seja resolvido por associação a amostras de um experimento estocástico. Essas amostras são obtidas através da geração de números aleatórios. Com o surgimento dos computadores à base de circuitos integrados, este método passou a ser largamente utilizado para estudar sistemas formados por um grande número de partículas.

Em 1953, Metrópolis, Rosenbluth e Teller [31] introduziram a técnica conhecida hoje como algoritmo de Metrópolis com a finalidade de estudar o comportamento estatístico de gases. Essa técnica tem como objetivo gerar uma trajetória no espaço das configurações, representando uma amostra do “ensemble” estatístico escolhido.

O método MC se aplica a sistemas que encontram-se a temperaturas diferentes de zero onde a energia potencial em função das coordenadas atômicas é conhecida, $U(\vec{R}_i) = \sum_{i < j} V_{ij}$.

Utilizando o algoritmo de Metrópolis geramos uma nova configuração para o sistema a partir de uma configuração inicial. Assim, dado um sistema com um número N de átomos e volume V fixos, onde os átomos se encontram nas coordenadas \vec{R}_i , onde $(i = 1, \dots, N)$, o algoritmo de MC consiste nas seguintes operações:

1. Gerar um número aleatório associado a um deslocamento $d\vec{R}_i$, com amplitude máxima $|d\vec{R}_i| < dR_{max}$, que, no caso aplicado ao átomo i , desloca o mesmo para a posição $\vec{R}'_i = \vec{R}_i + d\vec{R}_i$.

2. Calcular a diferença de energia potencial do sistema com o átomo i nas

posições \vec{R}'_i e \vec{R}_i :

$$\Delta U = U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}'_i, \dots, \vec{R}_N) - U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_i, \dots, \vec{R}_N).$$

3. Se $\Delta U < 0$, aceitar o movimento do átomo i de \vec{R}_i a \vec{R}'_i . Se $\Delta U > 0$, aceitar o movimento com probabilidade $p = \exp(-\Delta U/k_B T)$.

4. Repetir os procedimentos de 1 a 3 para os N átomos do sistema até atingir o equilíbrio termodinâmico.

5. Repetir os procedimentos de 1 a 4, tantas vezes quanto for necessário, para que as médias termodinâmicas das variáveis do sistema possam ser obtidas.

Através do esquema descrito acima percebemos que se a variação da energia potencial for positiva, a nova configuração será aceita com uma certa probabilidade p . Esta probabilidade de transição p contém informações a respeito dos pesos relativos das diferentes configurações do sistema com relação a uma certa temperatura T . A probabilidade de transição p é obtida a partir da condição de balanceamento detalhado, o qual afirma que o produto da probabilidade do sistema estar na configuração 1, r_1 , pela probabilidade de transição da configuração 1 para a configuração 2, p_{12} , deve ser igual ao produto da probabilidade do sistema estar na configuração 2, r_2 , pela probabilidade de transição do sistema estando na configuração 2, ir para a configuração 1, p_{21} . Ou seja,

$$r_1 p_{12} = r_2 p_{21}. \quad (3.1)$$

No “ensemble” canônico, a probabilidade do sistema estar numa determinada configuração é dada pelo fator de Boltzmann

$$r = Z^{-1} \exp\left[-\frac{U}{k_B T}\right] \quad (3.2)$$

onde E é a energia do sistema, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do sistema e Z é uma função associada a energia potencial do sistema. A condição do balanceamento detalhado se torna

$$Z^{-1} \exp\left[-\frac{U_1}{k_B T}\right] p_{12} = Z^{-1} \exp\left[-\frac{U_2}{k_B T}\right] p_{21} \quad (3.3)$$

logo, temos que

$$p = \frac{p_{12}}{p_{21}} = \exp\left[-\frac{\Delta U}{k_B T}\right]. \quad (3.4)$$

Um número aleatório ξ é gerado, entre 0 e 1, e comparado com a probabilidade relativa de transição p . Se ξ for maior ou igual a p , a nova configuração é rejeitada, se ξ for menor que p , a nova configuração é aceita.

Logo temos que:

se $\Delta U < 0$, aceito;

se $\Delta U > 0$, aceito se $0 < \xi \leq p$.

A figura 3.1 nos mostra um esquema de aceitação e rejeição do algoritmo de Metrópolis.

Um parâmetro que influencia fortemente as propriedades do sistema no equilíbrio é a amplitude do movimento aleatório dr_{max} . Se dr_{max} for pequeno,

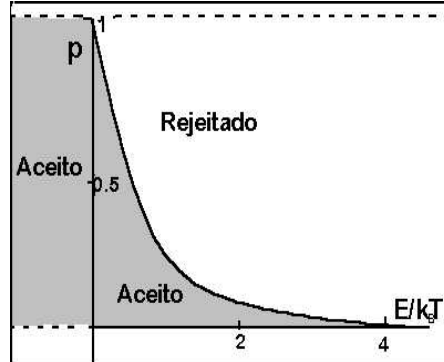


Figura 3.1: Esquema de aceitação e rejeição do algoritmo de Metropolis

as variações de energia devido aos movimentos aleatórios serão pequenas, logo a maioria desses movimentos serão aceitos. Se dr_{max} for grande, as variações de energia devido aos movimentos aleatórios serão grandes, logo a maioria desses movimentos serão rejeitados. Dessa forma devemos atribuir valores para dr_{max} de acordo com algum critério, e a forma usual de se proceder nesse caso é procurar manter a razão entre o número de movimentos aceitos e o número de movimentos rejeitados em torno de 50%. Este procedimento é usualmente utilizado na experiência da comunidade que trabalha com MC, sem um fundamento físico rigoroso.

Por fim, sobre MC temos algumas informações importantes. A 0 K, somente os movimentos com $\Delta U < 0$ serão aceitos, o que corresponde exatamente a um processo de otimização de geometria. Para $T > 0$, quanto mais alta a temperatura, maior será a probabilidade de que os átomos realizem movimentos para regiões de maior energia potencial, ou seja, maior a probabilidade das ligações químicas serem rompidas.

Esse é o algoritmo MC para o “ensemble” canônico (NVT). No “ensemble” das pressões (NPT), onde a pressão é constante, realizamos também variações aleatórias no volume, $V' = V + dV$, a probabilidade de se aceitar o movimento atômico e a variação de volume é dada por $p = \exp(-\Delta H/k_B T)$, onde $H = U - PV$ onde H é a entalpia do sistema. De forma análoga, podemos utilizar o método MC nos “ensembles” (μVT) e (μPT) sendo μ o potencial químico.

3.1.2 Potencial Interatômico de Tersoff

Muitos problemas na física e na química requerem nas suas soluções um conhecimento da energia total do sistema em função das coordenadas de seus átomos constituintes. Uma solução para estes tipos de problemas é construir um potencial interatômico empírico $V(\vec{r})$, que dará a energia total E, em função das coordenadas das partículas \vec{r} , e que descreva um sistema físico real.

Existem dois grupos principais de potenciais interatômicos empíricos. Um primeiro grupo corresponde ao grupo dos potenciais de pares, o potencial de Lennard-Jones e os potenciais exponenciais de Morse. O potencial de pares é muito usado para descrever sistemas com estruturas compactas, materiais iônicos e gases nobres. No entanto não descreve satisfatoriamente os sistemas que possuem ligações covalentes. Por exemplo, não existe um potencial de pares que estabilize a estrutura do diamante.

Para um sistema de N partículas interagentes, a energia potencial pode ser expandida numa série que contém contribuições de uma, duas, três partículas ou mais.

$$V(\vec{\mathfrak{R}}) = \sum_i V_1(\vec{r}_i) + \sum_{i < j} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i < j < k} V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots + V_N(\vec{\mathfrak{R}}) \quad (3.5)$$

onde $\vec{\mathfrak{R}}$ é o conjunto das posições das partículas, \vec{r}_i é a posição da i -ésima partícula e V_N é o potencial de N -partículas. O primeiro termo corresponde à interação de uma partícula com um potencial externo. O segundo termo, $V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$, descreve a interação entre duas partículas, e é conhecido como potencial de pares.

Para descrição de sistemas covalentes, o primeiro passo foi incluir o próximo termo da expansão 3.5, que é o potencial de três corpos. Stillinger e Weber (SW) [32] propuseram um potencial atômico empírico formado por um termo de interação entre duas partículas mais um termo de interação de três partículas com a finalidade de estudar o silício nos estados líquido e sólido. Porém, o potencial SW só descreve bem um pequeno número de propriedades do silício. Biswas e Harmann [33] discordando do resultado de SW, desenvolveram um potencial atômico empírico que modela as energias de várias estruturas do silício. Este cálculo foi ajustado a um grande número de resultados de cálculos “ab initio” de estruturas cristalinas e de superfície do silício. No entanto, este potencial foi testado em poucas estruturas, diferentes das usadas na parametrização, apresentando falhas na descrição de pequenos aglomerados atômicos e elevando demasiadamente o tempo computacional na resolução de grandes sistemas.

Na tentativa de construir uma relação que seja universal observada em curvas de energia de ligação, Abell [34] derivou uma expressão geral para a energia de ligação, que é a soma das interações de pares entre primeiros vizinhos, moderada pelo ambiente local. Posteriormente, Tersoff [9], [35] utilizou

alguns resultados de cálculos “ab-initio” para estruturas de alta simetria de alguns elementos muito citados na literatura como silício e carbono, para desenvolver uma expressão analítica para a energia potencial. Esses cálculos indicam que a energia de ligação é uma função decrescente do número de coordenação .

Sabemos da mecânica quântica que quanto mais vizinhos um átomo possui, em geral mais fracas são as ligações com cada um desses átomos. Então se a energia por ligação diminui suficientemente com o aumento da coordenação, a molécula diatômica é o arranjo atômico mais estável. Por outro lado, se a energia de ligação variar pouco com o número de coordenação, a estrutura de menor energia será aquela que maximizará o número de coordenações. Este é o caso dos elementos metálicos com estruturas compactas. O silício e o carbono, no entanto, podem apresentar estruturas com diferentes números de coordenação ao realizarmos pequenas mudanças de pressão.

Pelo fato da função crucial da ordem das ligações depender da geometria local, parece atrativo incluir explicitamente no potencial uma ordem de ligação dependente do meio. Assim, Tersoff desenvolveu uma expressão para um potencial composto basicamente da soma de um termo repulsivo com outro atrativo, ambos de dois corpos. Este tipo de potencial, onde o termo responsável pela ligação química é modulado por uma função do número de vizinhos, ficou conhecido como potencial de “bond order”. Explicitamente, a energia do sistema e o potencial interatômico toma a forma:

$$E = \sum_{i=1}^N E_i = \frac{1}{2} \sum_i V_{ij} \quad (3.6)$$

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (3.7)$$

onde, temos que,

V_{ij} é a energia de ligação entre os átomos i e j,

$r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$ é a distância entre o átomo de índice i e o átomo do índice j.

f_C é uma função de corte,

f_R é uma função decrescente (potencial repulsivo),

f_A é uma função crescente (potencial atrativo),

a_{ij} e b_{ij} são coeficientes dependentes do número de coordenação e do ângulo de ligação “bond order”.

A função de corte, f_C , tem a seguinte forma,

$$f_C(r) = \begin{cases} 1 & \text{para } r < R \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left[\pi \frac{r - R}{S - R}\right], & R < r < S \\ 0 & \text{para } r > S \end{cases} \quad (3.8)$$

sendo escolhida desta forma para ser contínua e derivável, onde R e S serão definidos a seguir.

A escolha de funções exponenciais para f_A e f_R , como o potencial de Morse, tem a característica de ligações interatômicas . Logo temos:

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda r) \quad (3.9)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\mu r) \quad (3.10)$$

Sendo A, B, μ e λ , constantes ajustáveis. O parâmetro a_{ij} é tomado como 1 por conveniência, e o parâmetro b_{ij} possui a seguinte forma,

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (3.11)$$

onde β e n são parâmetros a serem otimizados e ζ_{ij} é uma variável que expressa o número de coordenação efetivo dado por:

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i \neq j} f_C(r_{ij}) g(\theta_{ijk}) \quad (3.12)$$

com $g(\theta_{ijk})$ sendo uma função introduzida para otimizar o ângulo de ligação θ_{ijk} entre os átomos i , j e k . A expressão escolhida foi ,

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (h - \cos\theta)^2]} \quad (3.13)$$

onde, h é o cosseno do ângulo otimiza a ligação , d ajusta a sensibilidade da dependência da energia de ligação com o ângulo, e c ajusta a amplitude da dependência angular.

Para interações entre elementos químicos diferentes com parâmetros conhecido, substitui-se os parâmetros de escala, λ , μ , A , B , R e S pelas seguintes médias;

$$\lambda_{ij} = \frac{(\lambda_i + \lambda_j)}{2} \quad (3.14)$$

$$\mu_{ij} = \frac{(\mu_i + \mu_j)}{2} \quad (3.15)$$

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

$$B_{ij} = (B_i B_j)^{\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

$$R_{ij} = (R_i R_j)^{\frac{1}{2}} \quad (3.18)$$

$$S_{ij} = (S_i S_j)^{\frac{1}{2}} \quad (3.19)$$

e introduz-se um termo de interação heteropolar χ_{ij} , que fortalece ou enfraquece a ligação . No caso de átomos de mesma espécie o parâmetro χ_{ij} é normalmente feito igual a um. Nas ligações entre átomos diferentes χ_{ij} é ajustado para que o tamanho e a energia de ligação fiquem bem representados, com isso ele surge na expressão do “bonder order” na forma:

$$b_{ij} = \chi_{ij}(1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n}. \quad (3.20)$$

Assim, temos um grande conjunto de parâmetros a serem ajustados de acordo com algum critério físico, que determinará a qualidade e aplicabilidade do potencial construído. O critério utilizado por Tersoff [9] [35] para ajustar os parâmetros foi basicamente o de reproduzir o comportamento da curva de energia de ligação em função do número de coordenação, assim como a energia de alguns defeitos como, por exemplo, a vacância.

O potencial de Tersoff consegue descrever com razoável precisão uma grande quantidade de propriedades como constantes elásticas, curvas de dispersão, energia de difusão, ângulos de ligação, defeitos, energia de “stress” e outros. Porém, a maior qualidade do potencial de Tersoff é que os parâmetros ajustados para reproduzir apenas a energia de coesão conseguem reproduzir qualitativamente a maioria das propriedades do sistema em questão, notadamente as geometrias e as diferentes fases do silício e do carbono.

3.2 Resultados

Usando simulação de MC e utilizando o potencial interatômico de Tersoff [9] [35], utilizamos o programa SICOV [36], o qual é um programa que faz simulações computacionais rápidas e pode ser estendido para um número relativamente grande de átomos (da ordem de milhares). Nesta simulação trabalhamos no “ensemble” canônico NVT.

Fazendo cálculos com o potencial Tersoff para otimizar a distância Si-Si na estrutura dos nanotubos encontramos que a distância Si-Si é de 2.25 Å. A distância C-C na estrutura dos nanotubos é de 1.42 Å.

Tomamos os nanotubos de Si como estruturas que a $T = 0$ K são estáveis. De acordo com o método de MC as simulações foram feitas com 10.000 passos para proceder a termalização. Depois da termalização ainda temos 1.000 subpassos de MC, onde o sistema tenta alcançar os mínimos locais de energia.

Resultados preliminares já foram submetidos à publicação [37]. Fizemos este tipo de simulação para nanotubos de Si e C, variando a temperatura e tentando observar como varia a energia por átomo nos nanotubos em função da temperatura e da variação da coordenação com a temperatura. Calculamos também a energia por átomo em cada caso para os planos.

Para o tubo de Si(10,0)-“zig zag”, com 400 átomos o qual possui 12.41 Å de diâmetro e 67.50 Å de comprimento, os valores resultantes da energia potencial por átomo são de -3.83 eV e -3.70 eV para as estruturas do nanotubo e plano respectivamente. Esses valores podem ser comparados com -7,19 eV e -7.01 eV para as estruturas do C similares, com 7.83 Å de diâmetro e 42.60 Å de comprimento.

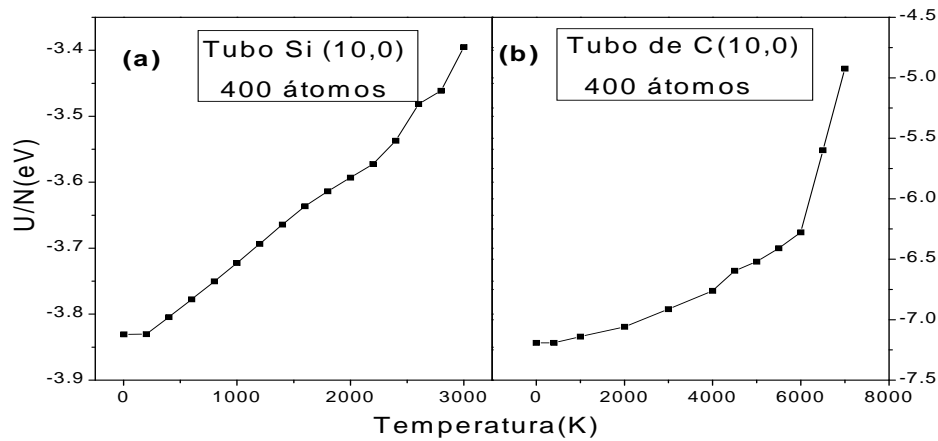


Figura 3.2: Variação da energia por átomo em função da temperatura para os nanotubos (a) Si(10,0) e (b) C(10,0).

A figura 3.2 mostra o resultado da dependência com a temperatura da energia potencial por átomo para os nanotubos (10,0) de (a)Si e (b)C.

Também simulamos os nanotubos (6,6)-“armchair” de Si com 120 átomos de 12.90 Å de diâmetro e 39.98 Å de comprimento com energia potencial por átomo de -3.46 eV para o plano e -3.64 eV para o tubo; calculamos também o nanotubo (6,6) de C com 120 átomos 8.14 Å de diâmetro e 16.30 Å de comprimento e energia por átomo -6.57 eV para o plano e -6.85 eV para o nanotubo. Na figura 3.3 temos a variação da energia potencial com a temperatura para os tubos “armchair” de Si e C descritos anteriormente.

Os mesmos cálculos realizamos para os nanotubos mistos-(8,2) de Si e C, com 168 átomos cada.

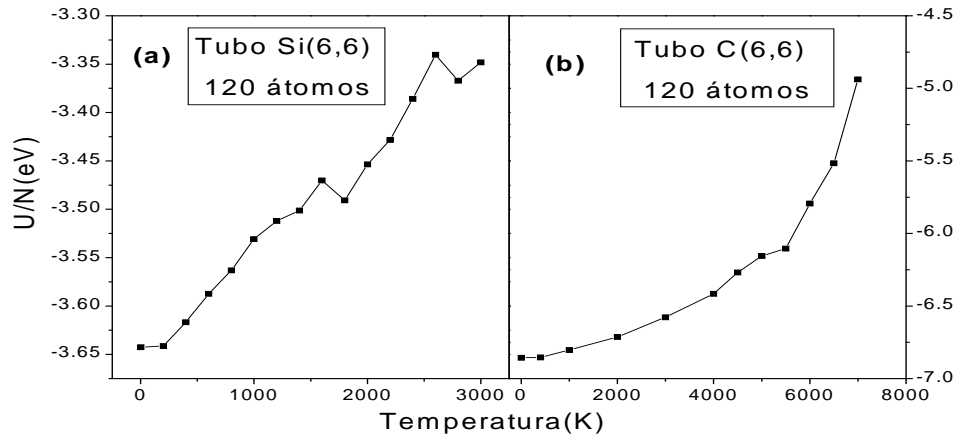


Figura 3.3: Variação da energia por átomo em função da temperatura para os nanotubos (a) Si(6,6) e (b) C(6,6).

Para o nanotubo de Si, o diâmetro é de 11.00 \AA e o comprimento de 31.00 \AA , já para o tubo de C o diâmetro é de 7.00 \AA e o comprimento de 19.53 \AA , as variações de energia por átomo entre os planos e os nanotubos são respectivamente de -3.55 eV e -3.74 eV para o Si e -6.78 eV e -7.02 eV para o C. Os resultados estão ilustrados pela figura 3.4.

A partir das figuras 3.2, 3.3 e 3.4 podemos observar que existem regiões onde há uma queda da energia potencial por átomo, principalmente no caso do Si. Estas regiões estão relacionadas com as temperaturas de desintegração dessas estruturas, quando o sistema começa a desintegrar pode encontrar formas mais estáveis, no caso do Si ocorre a formação de estruturas com orbitais do tipo sp^3 , como veremos a seguir.

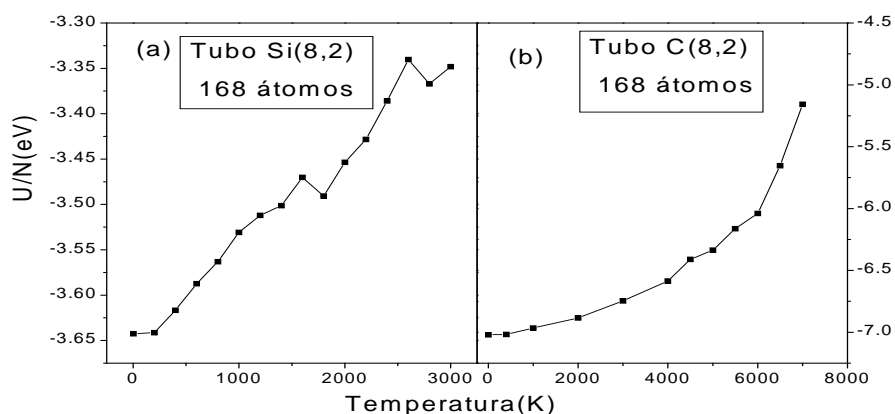


Figura 3.4: Variação da energia por átomo em função da temperatura para os nanotubos (a) Si(8,2) e (b) C(8,2).

Considerando que para ambos materiais (Si e C) os sistemas são mais estáveis na estrutura dos nanotubos (para o caso do tubo de Si (10,0), esse valor é em torno de 0.13 eV) que no plano. A maior reatividade do Si pode ser deduzida por uma diferença percentual comparada com a energia correspondente para o C, como mostra a tabela 3.1, expressando o ganho na eliminação das ligações pendentes (“dangling bonds”) para os dois sistemas.

Nas figuras 3.5, 3.6 e 3.7 encontramos a variação da porcentagem de coordenação por átomo com a temperatura, para os nanotubos (10,0), (6,6) e (8,2) de Si e C.

Tabela 3.1: Tabela que relaciona as diferenças de energias entre os planos e os tubos de Si e C.

	Diferença de Energia entre o Plano e o Tubo	Diferença percentual de energia entre o Plano e o Tubo
Nanotubo Si(10,0)	0.13	3.4%
Nanotubo C(10,0)	0.18	2.5%
Nanotubo Si(6,6)	0.18	4.9%
Nanotubo C(6,6)	0.28	4.1%
Nanotubo Si(8,2)	0.19	5.0%
Nanotubo C(8,2)	0.24	3.4%

O número de coordenação varia de 0 a 6, ou seja, se a coordenação for zero, o átomo não está ligado a nenhum outro, já quando ele possui coordenação 6 significa que ele está ligado a outros 6 átomos vizinhos.

O critério adotado para considerar dois átomos formando uma ligação química é que a distância deve ser menor que o raio de corte usado para o potencial empírico.

Adotamos que o crescimento do número de átomos com coordenação diferente de 3 é associado com a tendência de ocorrer desintegração no sistema. Para calcular o intervalo de temperatura associado com a desintegração efetiva (T^*) nós adotamos o critério da derivada máxima da função. Como pode ser visto nas partes (a) das figuras 3.5, 3.6 e 3.7, para nanotubos de Si, na configuração assumida, T^* está em torno de 1800 K a 2400 K.

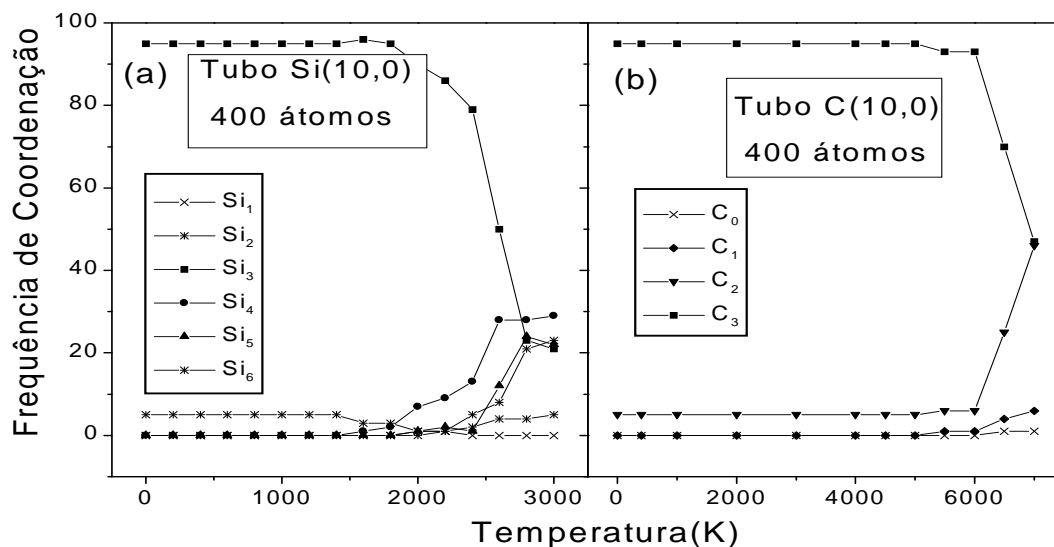


Figura 3.5: Frequência de coordenação dos átomos nos nanotubos (a) Si(10,0) e (b) C(10,0).

Para as estruturas similares de C, como visto nas partes (b) das figuras 3.5, 3.6 e 3.7, T^* está aproximadamente entre 5500 K a 6000 K.

Além disso, percebemos que as estruturas de Si e C não só se desintegram em temperaturas diferentes, bem como de formas diferentes.

As estruturas de Si são bem mais reativas e tendem a formar estruturas do tipo sp^3 . O sistema tende a aglomerar, produzindo um aumento nos números de coordenação de mais alta ordem (4, 5 e até mesmo 6), ocorrendo uma espécie de implosão, mostrando a tendência do Si assumir uma forma amorfa, como pode ser visto na figura 3.8.

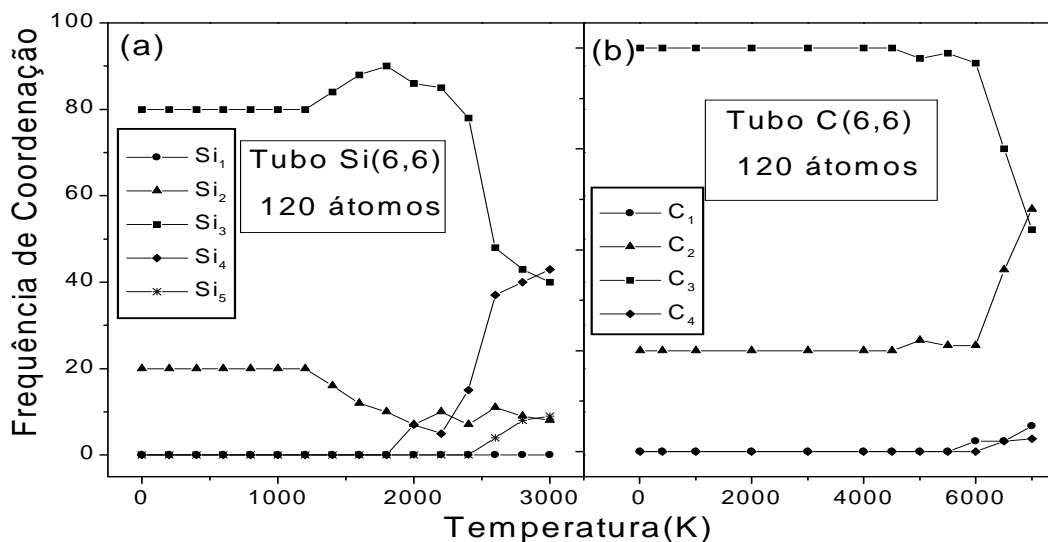


Figura 3.6: Frequência de coordenação dos átomos nos nanotubos (a) Si(6,6) e (b) C(6,6).

Ao contrário, para o C ocorre uma espécie de explosão na estrutura original do nanotubo de C, ocorrendo um aumento nos números de coordenação de mais baixa ordem (1, 2), como pode ser visto na figura 3.8.

A partir destes resultados obtidos podemos concluir que os nanotubos de Si são mais reativos que os de C, considerando que a temperatura de desintegração para o Si é bem menor que para o C, dessa forma, tornando evidente sua menor estabilidade térmica. Além disso verificou-se que os nanotubos de Si e C desintegram-se de forma diferente.

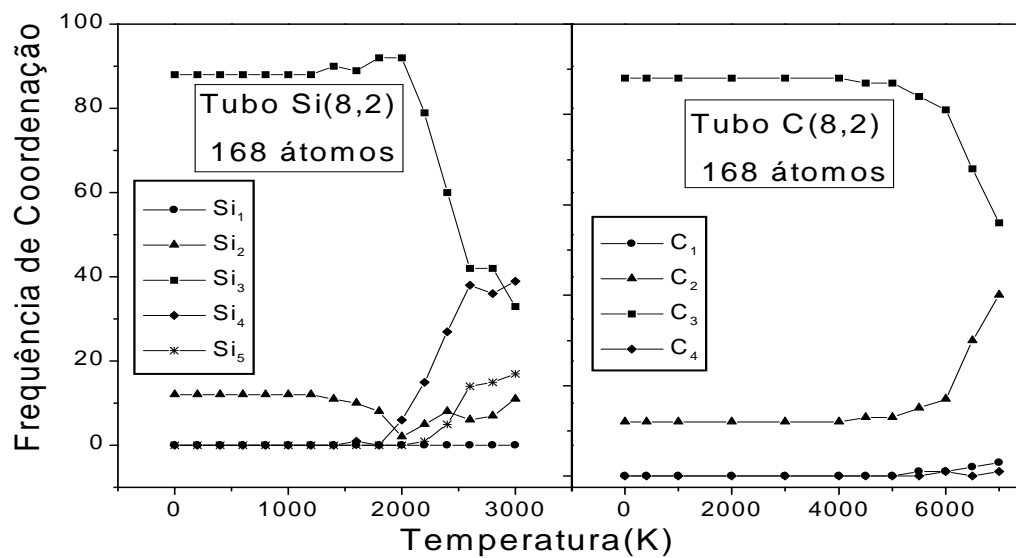


Figura 3.7: Frequência de coordenação dos átomos nos nanotubos (a) Si(8,2) e (b) C(8,2).

Enquanto os nanotubos de Si tendem a formar aglomerados, os nanotubos de C tendem a explodir, com o aumento da temperatura.

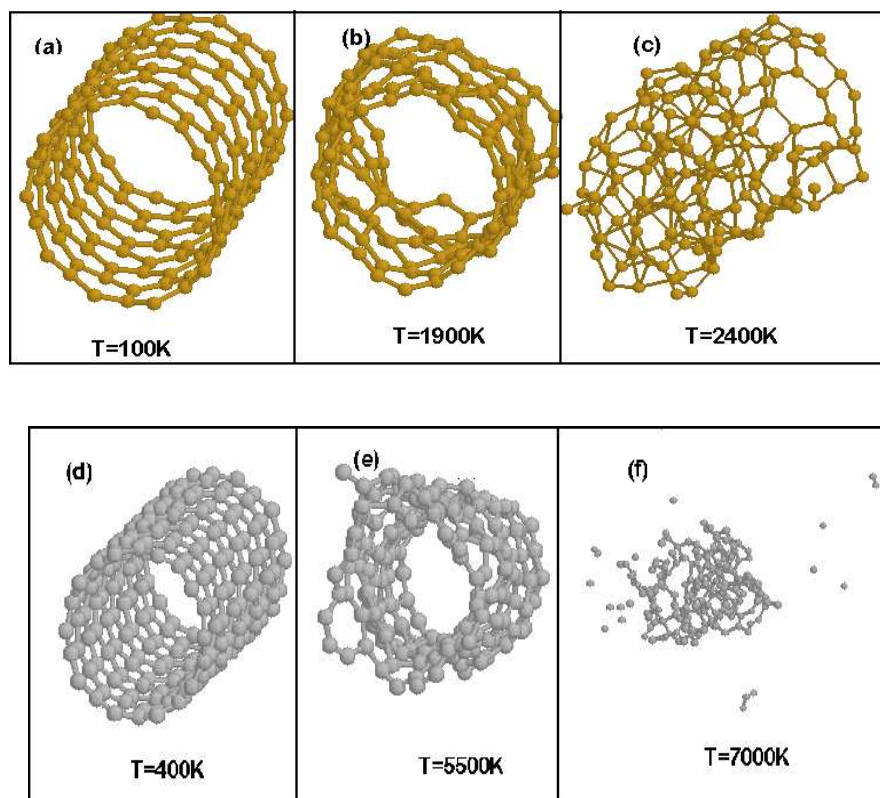


Figura 3.8: Processo de desintegração para (a)-(c) nanotubos de Si(10,0) e (d)-(f) nanotubos de C(10,0) em diferentes temperaturas.

Capítulo 4

Cálculos de Primeiros Princípios

4.1 Introdução

Neste capítulo estudaremos as propriedades eletrônicas de um material hipotético, nanotubos de silício. Aplicamos cálculos de primeiros princípios para estudar as estruturas de bandas e densidades de estados desses materiais.

Nossos cálculos foram feitos com o programa “FHI96md” [38], descrito na seção 4.2.6. Descreveremos nesta seção todas as ferramentas teóricas do cálculos de primeiros princípios baseado na Teoria do Funcional da Densidade (TFD) [10] [39].

Na seção 4.3 apresentaremos os resultados obtidos utilizando os cálculos de primeiros princípios.

4.2 Análise Teórica

O rápido avanço tecnológico no desenvolvimento de novos materiais assistido nos últimos tempos, tem feito da física dos materiais um vasto campo de pesquisa. O crescente aprimoramento de técnicas experimentais, que permitem a confecção de uma ampla gama de sistemas sólidos, tem renovado e estimulado o estudo teórico dos mesmos. A pesquisa em física dos materiais revela também seu caráter de pesquisa básica. Citemos, por exemplo, a obtenção da função de onda: apesar de que, no domínio da mecânica quântica, o conhecimento dessa função num dado sistema deveria ser suficiente para o estudo de qualquer propriedade do mesmo, isso não é possível de forma exata, dado que este problema envolve um número muito grande de corpos.

Em particular, a pesquisa na área de estrutura eletrônica se preocupa em descrever, da forma mais adequada e próxima da realidade, a distribuição dos estados energeticamente ocupados pelos elétrons quando sujeitos à ação de um potencial gerado por uma dada configuração espacial de átomos. Os elétrons são assim, sujeitos e objetos da ação, e se constituem nos agentes das ligações que regem as propriedades dos materiais. A química quântica e a física teórica dos materiais não percebem hoje outras barreiras entre si que não as de linguagens, próprias de suas comunidades que cada vez mais se entrelaçam. Não é sem motivo que assistimos no ano de 1998 à concessão do prêmio Nobel de química a dois pesquisadores teóricos que, sem dúvida, colocaram algumas das pedras fundamentais das pesquisas nesta área. Um deles, W. Kohn estabeleceu as bases da TFD e desenvolveu, com outros colaboradores, uma abordagem teórica capaz de tornar tratável o complicado problema de muitos corpos num sólidos, reduzindo-os a vários problemas de um corpo (Kohn-Sham) [39]. É esta descrição detalhada, da TFD que

faremos na seção 4.2.1.

4.2.1 Teoria do Funcional da Densidade

A TFD é fundamentada no teorema de Hohenberg e Kohn [10], o qual afirma: “ o efeito de um potencial externo, como o produzido pelos núcleos dos átomos, sobre a energia do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes pode ser expresso exatamente em termos da densidade eletrônica.”

A TFD atualmente é considerada uma poderosa ferramenta em cálculos autoconsistentes para a determinação da estrutura eletrônica e energia total de átomos, sólidos e moléculas, podendo ser considerada como um aprimoramento da aproximação de Thomas-Fermi, a qual é baseada em um procedimento simplificado para determinar a densidade de elétrons do sistema, quando o potencial total varia suavemente em relação a distância \vec{r} .

Na TFD a variável mais importante é a densidade de carga eletrônica. Essa teoria está fundamentada principalmente em dois teoremas:

- “ A energia total, para o estado fundamental, de um sistema de muitos elétrons é um funcional único da densidade de carga $n(\vec{r})$.”

- “ Este funcional obedece a um princípio variacional, possuindo um valor mínimo quando este for igual a densidade de carga do estado fundamental $\rho(\vec{r})$.”

Ou seja, a energia total de um sistema de elétrons interagentes, no estado fundamental e para um dado potencial externo, é obtida pela minimização do funcional da energia total em relação a densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$.

O funcional da energia total, ($E[\rho]$), pode ser escrito como:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \quad (4.1)$$

onde $v(\vec{r})$ é um potencial externo, que, a menos de uma constante, também é um funcional único da densidade $\rho(\vec{r})$. E o funcional $F[\rho]$ contém os termos da energia cinética dos elétrons, a interação elétron-elétron (repulsão Coulombiana) e outras contribuições eletrônicas para energia, como veremos a seguir.

O funcional $F[\rho]$ possui um termo de interação Coulombiana de longo alcance, com isso o funcional $F[\rho]$ pode ser escrito na forma:

$$F[\rho] = \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad (4.2)$$

onde o primeiro termo do lado direito é a energia clássica de interação coulombiana entre os elétrons, também conhecida como energia de Hartree.

A forma de $G[\rho]$ é desconhecida. Porém, Kohn e Sham, propuseram em uma aproximação de primeira ordem, que este termo pode ser separado em duas partes:

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.3)$$

onde $T[\rho]$ representa a energia cinética de um sistema de partículas não interagentes e $E_{xc}[\rho]$ representa a correção por calcular a energia cinética com um modelo de partículas independentes, ou seja, efeitos não clássicos de troca e correlação .

Se a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ variar suavemente este termo pode ser aproximado pela seguinte expressão:

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho)\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (4.4)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a densidade de energia de troca e correlação por elétron para um gás de elétrons de densidade homogênea $\rho(\vec{r})$. Esta aproximação é conhecida

como aproximação da densidade local (LDA).

Dessa forma a energia do estado fundamental passa a ser escrita como:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + T[\rho] + \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + \int \varepsilon_{xc}(\rho)\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (4.5)$$

Para utilizar a equação 4.5 na determinação da energia total do sistema no estado fundamental, precisamos:

1- de um método para encontrar a densidade de carga autoconsistente, $\rho(\vec{r})$, que minimiza $E[\rho]$;

2- determinar a energia cinética $T[\rho]$, o que necessita do conhecimento das funções de onda ψ_i , que determinam a densidade de carga $\rho(\vec{r})$;

3- uma boa aproximação para a densidade de energia de troca-correlação $\varepsilon_{xc}[\rho]$.

Minimizando a energia $E[\rho]$ em relação à densidade de carga $\rho(\vec{r})$, com o vínculo da conservação do número de partículas, temos:

$$\delta N = \delta \int \rho(\vec{r})d\vec{r} = 0 \quad (4.6)$$

onde N é o número de partículas do sistema.

Introduzindo o multiplicador de Lagrange ε junto com o vínculo da conservação do número de partículas do sistema encontramos a equação variacional:

$$\delta \{E[\rho] - \varepsilon \int \rho(\vec{r})d\vec{r}\} = 0, \quad (4.7)$$

onde

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N. \quad (4.8)$$

Substituindo a energia $E[\rho]$, dada pela equação 4.5, e usando a equação 4.6, encontramos:

$$\delta\left\{\int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + T[\rho] + \int\int\frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + \int\varepsilon_{xc}(\rho)\rho(\vec{r})d\vec{r}\right\} = 0, \quad (4.9)$$

utilizando

$$\varphi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int\frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}', \quad (4.10)$$

então, temos

$$\int\rho(\vec{r})\varphi(\vec{r}) = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \int\int\frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (4.11)$$

Sendo

$$\mu_{xc}(\rho) = \frac{d(\rho\varepsilon_{xc}(\rho))}{d\rho} \quad (4.12)$$

a contribuição do potencial de troca e correlação para o potencial químico de um gás uniforme de densidade $\rho(\vec{r})$.

Então, substituindo as equações 4.10, 4.11 e 4.12 na equação 4.9 e minimizando esta equação, temos:

$$\int\delta\rho(\vec{r})\left\{\varphi + \frac{\delta T[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + \mu_{xc}(\rho) - \varepsilon\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})}\int\rho(\vec{r}')d\vec{r}'\right\}d\vec{r} = 0. \quad (4.13)$$

A densidade de carga correta para o sistema é obtida via um procedimento autoconsistente. O procedimento começa com uma densidade de carga escolhida e através das equações 4.10 e 4.12 são calculados os potenciais $\varphi(\vec{r})$ e $\mu_{xc}(\rho)$. A nova densidade de carga $\rho(\vec{r})$ que satisfaz as equações 4.8 e 4.13 é obtida resolvendo uma equação de autovalores tipo-Schrödinger para um elétron, conhecidas como equações de Kohn-Sham [39],

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + [\varphi(\vec{r}) + \mu_{xc}(\rho)]\right\}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (4.14)$$

com

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi(\vec{r})|^2 \quad (4.15)$$

onde N é o número de elétrons e $\phi(\vec{r})$ são os orbitais de uma partícula, conhecidos como orbitais de Kohn-Sham [39].

Através da equação 4.15, calculamos uma nova densidade de carga e resolvemos novamente a equação 4.14.

Este procedimento se repete até que um critério de convergência previamente estipulado seja satisfeito.

No caso de um sólido ou de uma molécula o potencial externo é o potencial iônico.

A energia de interação entre os elétrons (camada de valência) e o potencial externo, dada pelo primeiro termo da equação 4.1, é calculada usando a técnica do pseudopotencial, através da seguinte expressão:

$$\int v(\vec{r})d\vec{r} = \sum_{i,\alpha,l} \phi_i^*(\vec{r})V_{ps,l}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha)\hat{P}_l\phi_i(\vec{r})d\vec{r} \quad (4.16)$$

onde o índice i representa o vetor de onda e o somatório é feito até o último orbital ocupado. O vetor \vec{R}_α é o vetor da rede de Bravais (considerando um sólido mono-atômico para simplificar a notação), o operador \hat{P}_l é o projetor do momento angular l , e $V_{ps,l}$ é o pseudopotencial para elétrons com momento angular l .

A energia de repulsão entre íons no sólido ou molécula é calculada considerando os caroços como cargas pontuais. Essa aproximação é exata, desde

que não haja superposição da função de onda que descreve os núcleos.

Portanto a energia de repulsão núcleo-núcleo é dada por:

$$E^{nuc-nuc} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (4.17)$$

onde Z é o número atômico. Essa energia é acrescentada à expressão 4.1 e utilizando as equações 4.16, 4.4, 4.3 e 4.2, a energia total para um sólido ou molécula será dada por:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \sum_{i, \alpha, l} \phi_i^*(\vec{r}) V_{ps, l}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \hat{P}_l \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \int \varepsilon_{xc}(\rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.18)$$

A energia de troca e correlação pode ser calculada através de várias aproximações para o termo $\varepsilon_{xc}(\rho)$. Uma dessas aproximações para o termo de troca-correlação é a aproximação de Ceperley-Alder [40] e parametrizada por Perdew e Zunger [41], que atualmente é mais utilizada nos cálculos de energia total.

Em unidades atômicas essa parametrização é dada por :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (4.19)$$

$$\varepsilon_x = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (4.20)$$

$$\varepsilon_c = -\frac{-0.1423}{1 + 1.95529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s}; (r_s \geq 1) \quad (4.21)$$

$$\varepsilon_c = -0.0480 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.0116 r_s + 0.0020 \ln(r_s); (r_s < 1) \quad (4.22)$$

Uma aproximação também muito utilizada é a de Wigner[5], que é dada por:

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (4.23)$$

$$\varepsilon_x = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (4.24)$$

$$\varepsilon_c = -\frac{0.44}{3.9 + r_s} \quad (4.25)$$

Onde a densidade de carga de um gás de elétrons homogêneo (ρ_s), está relacionada com a distância inter-eletrônica média (r_s), por:

$$\rho_s = \frac{1}{\frac{4\pi r_s^3}{3}} \quad (4.26)$$

O termo de troca-correlação também deve conter as correções para a energia cinética, uma vez que ela foi calculada dentro da aproximação de partícula independente.

Assim a energia de correlação pode ser dada, de forma exata, como: a energia total do sistema menos a energia cinética, menos a energia de Hartree e menos a energia devido ao potencial externo. O que restar é a energia de exchange, sem nenhum tipo de aproximação .

4.2.2 Cálculo da Energia Total no Espaço Recíproco

Como estamos trabalhando com sistemas cuja simetria translacional é preservada, é conveniente a obtenção da energia total no espaço recíproco e não mais no espaço direto. No espaço recíproco o cálculo da energia total é mais rápido pois as integrais são transformadas em somatórios.

A passagem do espaço direto para o espaço recíproco é feita através da análise de Fourier.

A energia total (E_{Total}) de um sólido ou de uma molécula, dentro da aproximação adiabática, pode ser expressa como a soma das energias de interação entre os íons ($E_{ion-ion}$) e a energia de interação eletrônica ($E_{eletron}[V_{ext}, \rho]$) na presença de um campo externo (V_{ext}).

Podemos expressar a energia total de um sólido da seguinte forma:

$$E_{Total} = E_{ion-ion} + E_{eletron}[V_{ext}, \rho] \quad (4.27)$$

Assumindo que os íons são esfericamente simétricos e que não ocorre nenhuma sobreposição entre íons vizinhos, a energia de interação íon-íon é dada por:

$$E_{ion-ion} = \frac{e^2}{2} \sum_{R, R', j, j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\vec{R} + \vec{p}^j + \vec{R}' + \vec{p}^{j'}|} \quad (4.28)$$

Na equação acima \vec{R} representa um vetor na rede de Bravais e Z_j e \vec{p}^j representam a valência e o vetor da base do íon j na célula unitária.

A energia devido as interações eletrônicas é dada por:

$$E_{eletron}[V_{ext}, \rho] = E_{cin.} + E_H + E_{eletron-ion} + E_{xc} \quad (4.29)$$

onde a $E_{cin.}$ representa a energia cinética de uma partícula independente, E_H é a energia de interação Coulombiana elétron-elétron, termo de Hartree, $E_{eletron-ion}$ é a energia de interação Coulombiana elétron-íon e por último E_{xc} é a energia de troca-correlação, obtida dentro da aproximação de densidade local.

Explicitando cada termo da equação 4.29, temos:

$$E_{cin.} = \int \sum_{n, \vec{k}} \psi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}) \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.30)$$

$$E_H = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4.31)$$

$$E_{eletron-ion} = \sum_{i, \alpha, l} \phi_i^*(\vec{r}) V_{ps, l}(\vec{r} - \vec{r}\alpha) \hat{P}_l \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.32)$$

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.33)$$

A somatória em n, \vec{k} é feita sobre todos os estados de valência ocupados. No termo de interação elétron-íon ($E_{eletron-ion}$) o potencial iônico é dado por um pseudopotencial não local, que será descrito posteriormente e $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons.

Conforme vimos na seção anterior, a energia total pode ser expressa por:

$$E_{eletr.} = \sum_{n, \vec{k}} C_n(\vec{k}) - \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int [\varepsilon_{xc}(\rho) - V_{xc}(\rho)] \rho(\vec{r}) \vec{r} \quad (4.34)$$

A passagem da energia total do espaço direto para o espaço recíproco (momentos) é feita através de uma transformada de Fourier, que transforma

um dado conjunto de equações diferenciais no espaço direto em um conjunto de equações lineares no espaço recíproco.

A função de onda $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ deve obedecer a condição de Bloch (periodicidade da rede cristalina):

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.35)$$

Portanto, se uma dada função é periódica ela pode ser descrita numa base de ondas planas, $e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$, onde \vec{G} é um vetor de translação da rede recíproca. Logo:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (4.36)$$

e

$$C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{G} \cdot \vec{r})} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.37)$$

No nosso caso a densidade de carga e os potenciais $V_H(\vec{r})$ e $V_{ex}(\vec{r})$ são periódicos na rede, portanto, podem ser expandidos diretamente na forma da equação 4.36 e seus coeficientes dados por 4.37.

Partindo inicialmente das equações de Kohn-Sham no espaço direto:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_n(\vec{k}) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.38)$$

onde a função $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ é substituída pela expansão 4.36. Multiplicando a equação 4.38 por $e^{-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}$ e integrando, obtemos um conjunto de equações lineares para os coeficientes $C_{n,\vec{k}}(\vec{G})$ e energias $\epsilon_n(\vec{k})$:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 - \epsilon_n(\vec{k}) \right] C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) + \sum_{\vec{G}'} V_{ef}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) C_{n,\vec{k}}(\vec{G}') = 0 \quad (4.39)$$

onde o potencial efetivo é dado por:

$$V_{ef}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} V_{ef} e^{i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (4.40)$$

onde Ω é o volume do cristal.

O que pode ser separado em três componentes:

$$V_{ef}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) = V_{electron-ion}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \quad (4.41)$$

onde

$$V_{electron-ion} = \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') [V_{loc,j}(\vec{G} - \vec{G}') + \sum_l \Delta V_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G})] \quad (4.42)$$

$$V_{loc,j}(\vec{G} - \vec{G}') = \frac{1}{\Omega} \int e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{r}} V_{loc,j}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.43)$$

$$S_j(\vec{G} - \vec{G}') = \frac{\Omega_{at}}{\Omega} e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{p}^j} \quad (4.44)$$

onde $S_j(\vec{G} - \vec{G}')$ é o fator de estrutura.

Lembrando que o pseudopotencial pode ser separado em duas componentes:

a) um termo local, independente do momento angular l , de longo alcance, que apresenta um comportamento de um potencial iônico, para valores grandes de r , porém, sem a singularidade próximo da origem;

b) um termo não local que carrega toda a dependência do momento angular, de curto alcance, que em geral é usado somente alguns valores de l , $l = 0, 1, 2$, devido ao potencial centrífugo ser proporcional a l^2 .

A componente não local do pseudopotencial é dada por:

$$\Delta V_{lj} = \frac{1}{\Omega_{at}} \int \Delta V_{ij}(\vec{r}) j_l(|\vec{q}'||\vec{r}'|) j_l(|\vec{q}'||\vec{r}'|) r^2 d\vec{r}' \quad (4.45)$$

onde Ω_{at} é volume atômico e as $j_l(x)$ são funções esféricas de Bessel e $\vec{q}' = \vec{k} + \vec{G}$.

Porém, para a obtenção da energia total, devemos tomar um certo cuidado no tratamento de termos divergentes para $\vec{G} = 0$, que são:

a) o termo de Hartree, E_H ;

b) a parte local do pseudopotencial, $E_{electron-ion}$, que apresenta um comportamento da forma $-(Z_j e^2)/r$ para r grande;

c) e a energia de interação Coulombiana entre os íons, $E_{ion-ion}$.

A soma (energia por célula unitária) é dada por:

$$E_{ion-ion} + E_{electron-ion} + E_H = \gamma_{Ewald} + E'_{electron-ion} + E'_H + \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j \quad (4.46)$$

onde $E'_{electron-ion}$ e E'_H são igualados a zero para $\vec{G} = 0$ e γ_{Ewald} é a energia de interação eletrostática devidamente calculada para um conjunto de íons pontuais imersos num gás uniforme formado pelos elétrons de valência.

O termo α_j , que aparece na expressão da energia total ao somarmos os termos que divergem para $\vec{G} = 0$, surge do comportamento tipo $-(Z_j e^2)/r$ da componente local do pseudopotencial, para valores grandes de r . Assim, para valores pequenos de $|\vec{G}|$ a parte local do pseudopotencial no espaço do momentos fica:

$$V_{loc.}^{ps-ion}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_{at}} \int (e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} - \frac{Ze^2}{r}) d\vec{r} = -\frac{4\pi e^2 Z_j}{\Omega_{at} G^2} + \alpha_j - \dots \quad (4.47)$$

O que permite escrever o termo α_j , como:

$$\alpha_j = \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} [V_{loc.}^{ps-ion}(\vec{G}) + \frac{4\pi e^2 Z_j}{\Omega_{at} G^2}]. \quad (4.48)$$

que pode ser considerado como uma “medida” do grau de repulsão do pseudopotencial.

Podemos expressar a energia total como:

$$E_{Total} = E_{cin.} + E'_H + E'_{electron-ion} + \gamma_{Ewald} \frac{\Omega_c}{\Omega_{at}} + \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j \quad (4.49)$$

onde

$$E_{cin} = \Omega_c \sum_{n, \vec{k}, \vec{G}} (|C_{n, \vec{k}, \vec{G}}|)^2 \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G}) \quad (4.50)$$

$$E'_H = \frac{\Omega_c}{2} \sum_{\vec{G}} V_H(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \quad (4.51)$$

$$E_{xc} = \Omega_c \sum_{\vec{G}} \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \quad (4.52)$$

$$\begin{aligned} E'_{electron-ion} &= \Omega_c \sum_{\vec{G}} \sum_j S_j(\vec{G}) V_{loc.j}(\vec{G}) + \\ &\Omega_c \sum_{n, \vec{k}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} C_{n, \vec{k}} * (\vec{G}) C_{n, \vec{k}}(\vec{G}') \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') \\ &\sum_l \Delta V_{jl}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) \end{aligned} \quad (4.53)$$

A energia total pode ser expressa ainda como:

$$E_{Total} = \sum_{n, \vec{k}} \epsilon_n(\vec{k}) - \frac{e^2}{2} \sum_{\vec{G}} \frac{4\pi}{|\vec{G}|^2} (|\rho\vec{G}|)^2 + \sum_{\vec{G}} \rho\vec{G} [\varepsilon_{xc}(\vec{G}) - V_{xc}(\vec{G})] + \quad (4.54)$$

$$\gamma_{Ewald} \frac{\Omega_c}{\Omega_{at}} + \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j$$

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

$$\gamma_{Ewald} = E_{ion-ion} - \frac{1}{2\Omega_{at}} \sum_j \int \frac{Z_j e^2}{r} d\vec{r} = \quad (4.55)$$

$$E_{ion-ion} - \frac{1}{\Omega_{at}} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \left(\sum_j \frac{4\pi Z_j e^2}{(\vec{G})^2} \right)$$

Portanto, tendo um conjunto de coeficientes $C_{n, \vec{k}}(\vec{G})$ e um conjunto de autovalores $\epsilon_{n, \vec{k}}$ autoconsistentes, obtidos através das equações de Kohn-Sham [39] podemos calcular a densidade de carga utilizando:

$$\rho(\vec{G}) = \sum_{n, \vec{k}, \vec{G}'} C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G}) C_{n, \vec{k}}(\vec{G} + \vec{G}') \quad (4.56)$$

e determinar o valor da energia total do sistema, no espaço dos momentos, utilizando a equação 4.55.

A seguir apresentaremos alguns pontos da teoria do pseudopotencial.

4.2.3 Pseudopotencial

Sabemos que os elétrons num dado sólido apresentam basicamente dois tipos de comportamento:

i) próximos aos núcleos atômicos sentem um forte potencial atrativo, tendo pouca participação nas ligações químicas, conservando portanto as características de orbitais atômicos (átomos isolados). Essa região, que é formada pelo núcleo atômico e os elétrons mais internos, denominamos de caroço. A principal contribuição das funções de onda dos elétrons do caroço para a ligação química é forçar as funções de onda dos elétrons de valência a serem ortogonais aos estados de caroço;

ii) região formada pelos elétrons de valência, tendo uma grande participação nas ligações químicas, determinando portanto a maior parte das propriedades físicas de um sólido ou de uma molécula. Estes elétrons de valência sentem um potencial bem menos atrativo e seus orbitais apresentam formas mais suaves, sendo possível serem bem descritos por uma base de ondas planas.

Em 1940 Herring [42] propôs descrever as funções de ondas dos elétrons num dado sólido como uma combinação linear de estados de caroço e de ondas planas, de forma que estas funções fossem ortogonais aos estados de caroço. Essa combinação foi denominada de ondas planas ortogonalizadas, “Ortogonalized Plane Waves” (OPW). Em 1950 Phillips e Kleinman [43] demonstraram que as OPW podem ser derivadas através de um potencial repulsivo, \hat{V}_C , dos caroços, dando origem a um potencial efetivo menos atrativo.

A forma do potencial repulsivo é obtida, partindo da equação de Schrödinger:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle \quad (4.57)$$

onde:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (4.58)$$

com \hat{V} representando o potencial efetivo sentido pelos elétrons e \hat{T} a energia cinética, dentro da aproximação de partícula independente.

Partindo das OPW de Herring [42], com o termo de onda plana substituído por uma função de onda suave (pseudofunção de onda, ψ), a função de onda real pode ser expressa como:

$$|\Psi\rangle = |\psi\rangle + \sum_c b_c |\psi_c\rangle \quad (4.59)$$

onde a função de onda real (Ψ) é ortogonal aos estados de caroço (ψ_c), determinando dessa forma os coeficientes b_c :

$$\langle \psi'_c | \Psi \rangle = 0 = \langle \psi'_c | \psi \rangle + \sum_c \langle \psi'_c | \psi_c \rangle b_c \quad (4.60)$$

com

$$b_c = - \langle \psi_c | \psi \rangle \quad (4.61)$$

Substituindo a expansão 4.59 na equação de autovalores 4.57, e utilizando os coeficientes determinados na equação 4.61, chegamos à seguinte forma para a equação de autovalores:

$$\hat{H}|\psi\rangle + \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \psi \rangle = \varepsilon |\psi\rangle \quad (4.62)$$

Da equação 4.62 podemos identificar um potencial efetivo menos atrativo, ou pseudopotencial, que é dado por:

$$\hat{V}^{ps}|\psi\rangle = (\hat{V} + \hat{V}_R)|\psi\rangle \quad (4.63)$$

onde \hat{V}_R representa o potencial repulsivo:

$$\hat{V}_R = \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (4.64)$$

O potencial repulsivo cancela parte do potencial atrativo \hat{V} , já que os autovalores dos estados de caroço ε_c são mais negativos que os autovalores dos estados de valência ε , dando origem a um termo positivo. Finalmente, a equação de autovalores 4.57 pode ser dada por:

$$\hat{H}_{ps} |\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle \quad (4.65)$$

$$[\hat{T} + \hat{V}^{ps}] |\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle \quad (4.66)$$

que apresenta os mesmos autovalores (ε), para os estados de valência, obtidos utilizando-se a hamiltoniana com o potencial efetivo \hat{V} .

A forma do pseudopotencial da equação 4.64 não é única. Austin, Heine e Sham [44] demonstraram que o potencial repulsivo \hat{V}_R pode ser expresso como:

$$\hat{V}_R |\psi\rangle = \sum_c \langle F_c | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \psi \rangle \quad (4.67)$$

onde F_c é uma função arbitrária. Expandindo a função de onda de um dado estado de valência de \hat{H}^{ps} , ψ_v , numa base formada por autoestados de \hat{H} , Ψ_v e Ψ_c , que são conjuntos completos para a valência e para a condução respectivamente, teremos:

$$|\psi_v\rangle = \sum_v \alpha_v |\Psi_v\rangle + \sum_c \alpha_c |\Psi_c\rangle \quad (4.68)$$

Utilizando-se a forma geral para o pseudopotencial, equação 4.67, a pseudofunção de onda ψ_v é dada por:

$$|\psi_v \rangle = |\Psi_v \rangle + \sum_c \alpha_c |\psi_c \rangle \quad (4.69)$$

confirmando a não unicidade na forma do pseudopotencial e permitindo, desta maneira, um maior grau de liberdade para a sua escolha.

Neste trabalho utilizamos pseudopotenciais com conservação da norma, propostos por Bachelet, Hamann e Schluter [45] (BHS). Estes pseudopotenciais são obtidos através de um cálculo atômico, considerando todos os elétrons. Usando a TFD, e resolvendo as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r)\right] r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(r) \quad (4.70)$$

onde

$$V[\rho, r] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho, r] + V_{xc}^{LDA}[\rho] \quad (4.71)$$

é o potencial autoconsistente para um partícula, $\rho(r)$ representa a densidade eletrônica dos estados ocupados, $V_H[\rho, r]$ é o potencial de Hartree e $V_{xc}^{LDA}[\rho]$ é o potencial de troca-correlação obtido dentro da aproximação da densidade local.

A construção do pseudopotencial deve obedecer basicamente a quatro condições :

(a) A função de onda dos elétrons de valência, obtidas a partir do pseudopotencial, não devem possuir nós, assegurando uma forma mais suave para o pseudopotencial.

(b) A parte radial da pseudofunção de onda normalizada com momento angular l , deve ser igual a parte radial da função de onda normalizada obtida

por um cálculo com todos os elétrons para um raio menor que o raio de corte(r_c):

$$R_l^{ps}(r) = R_l^{at}(r); r \geq r_c \quad (4.72)$$

(c) A densidade de carga na região $r < r_c$ obtida através da pseudofunção de onda e da função de onda de todos os elétrons, devem ser iguais:

$$\int_0^{r_c} |R_l^{ps}|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{at}(r)|^2 r^2 dr \quad (4.73)$$

(d) Os autovalores dos estados de valência, obtidos através do pseudopotencial e através do cálculo atômico, devem ser iguais:

$$\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l^{at} \quad (4.74)$$

Os pseudopotenciais que obedecem estas condições são referenciados como potenciais de “norma conservada”.

Obtida a pseudofunção de onda, que satisfaz as condições acima, o pseudopotencial é determinado invertendo-se a equação 4.70:

$$V_l^{ps} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_l^{ps}(r)] \quad (4.75)$$

onde a singularidade na origem é removida, fazendo com que o pseudopotencial se comporte com r^l próximo da origem (solução regular).

É interessante obter o pseudopotencial iônico, subtraindo-se do pseudopotencial (atômico) inicial os efeitos dos elétrons de valência na configuração atômica em que foi gerado. São estes os potenciais de Hartree e troca-correlação, calculados de forma autoconsistente.

Assim

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_l^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps} \quad (4.76)$$

Na equação 4.75 verificamos uma dependência explícita do pseudopotencial iônico com o momento angular da pseudofunção de onda, que pode ser reescrita como:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{local}^{ps}(r) + \sum_l \Delta V_l(r) \hat{P}_l \quad (4.77)$$

onde o termo não local $\Delta V_l(r)$ é de curto alcance e \hat{P}_l é um operador de projeção para o momento angular l :

$$\hat{P}_l = |l, m\rangle \langle l, m| \quad (4.78)$$

O termo local, V_{local}^{ps} , de longo alcance, pode ser escolhido de forma arbitrária, porém, vinculado a reproduzir as propriedades de espalhamento atômico.

Na forma final para o pseudopotencial iônico está implícito que este não é afetado pelos diferentes meios que não correspondem àquele em que foi gerado, isto é, o pseudopotencial iônico permanece inalterado durante a autoconsistência, sendo esta aproximação, denominada de “aproximação de caroço congelado”.

Na forma proposta na equação 4.77, o pseudopotencial foi separado em dois termos, um termo local, e um segundo termo dependente do momento angular (l), ou semi-local, que carrega todas as correções devido à não localidade do pseudopotencial. Esta correção é feita somente para alguns valores de momento angular l , o que é fisicamente razoável devido ao aumento do potencial centrífugo,

$$\frac{l(l+1)}{r^2} \quad (4.79)$$

para valores grandes de l .

Num pseudopotencial semi-local, a não localidade está somente na parte angular, assim reescrevendo a equação 4.77, temos:

$$V_{ion}^{pseudo} = V^{local}(r) + \sum_{l,m} |l, m \rangle \Delta V_l(r) |l, m \rangle \langle l, m| \quad (4.80)$$

onde $|l, m \rangle$ são harmônicas esféricas normalizadas. Porém, para um pseudopotencial completamente não local, a não localidade também deve aparecer na componente radial: $\Delta V_l(r) \rightarrow \Delta V_l(r, r')$. Dessa forma a equação anterior fica:

$$V_{ion}^{pseudo} = V^{local}(r) + \sum_{l,m} |l, m \rangle \Delta V_l(r, r') \langle l, m| \quad (4.81)$$

onde o termo não local $\Delta V_l(r, r')$ pode ter a dependência em r e r' desconectada. Assim:

$$\Delta V_l(r, r') = F^*(r) f_l F(r') \quad (4.82)$$

quando substituído na equação 4.81, a não localidade passa a ser expressa através de uma única função :

$$\Delta V_l(r, r')^{NL} = \sum_{l,m} x_{l,m}^*(r) f_l \xi_{l,m}(r') \quad (4.83)$$

onde $\xi_{l,m}(r)$ são funções arbitrárias. E finalmente o pseudopotencial fica:

$$V_{ion}^{pseudo}(\vec{r}) = V^{local}(r) + \sum_{l,m} |\xi_{l,m} \rangle f_l \langle \xi_{l,m}|. \quad (4.84)$$

Kleinmann e Bylander [46](KB) propuseram uma forma para o pseudopotencial completamente não local, onde o termo não local é dado por:

$$\Delta V_l(r, r')_{l,m}^{KB} = |\xi_{l,m} \rangle E_l^{KB} \langle \xi_{l,m} | \quad (4.85)$$

onde E^{KB} é a energia de KB, que é uma medida da contribuição não local do pseudopotencial à energia total do sistema. A energia de KB é dada por:

$$E_l^{KB} = \frac{\langle R_l^{ps} | \Delta V_l^2 | R_l^{ps} \rangle}{\langle R_l^{ps} | \Delta V_l | R_l^{ps} \rangle} \quad (4.86)$$

e as funções $\xi_{l,m}(r)$ são dadas por:

$$\xi_{l,m}(r) = \frac{\Delta V_l(r)}{[\langle R_l^{ps} | \Delta V_l^2 | R_l^{ps} \rangle]^{1/2}} R_l^{ps}(r) \quad (4.87)$$

Este processo de tornar o pseudopotencial completamente não local não altera a forma da autofunção radial $R_l^{ps}(r)$ e nem o autovalor ε_l .

4.2.4 Forças de Hellmann-Feynman

O conhecimento das forças que atuam sobre os átomos num sólido ou numa molécula é fundamental para a determinação da sua configuração de equilíbrio ou configuração de mínima energia. A busca das posições de equilíbrio dos átomos é um processo iterativo, ou seja, a cada conjunto de deslocamentos atômicos, em resposta a um dado conjunto de forças, uma nova densidade de carga deve ser calculada para cada nova posição atômica, dando origem a um novo conjunto de forças, e assim sucessivamente, até que as forças sejam “nulas” e a energia total do sistema não varie, dentro do critério de convergência adotado.

Existem duas razões principais pelo qual trabalhamos usualmente com energia e não com forças:

- a) Força é uma quantidade que não é facilmente descrita ou calculada através de funções de ondas, enquanto que energia o é ;
- b) O primeiro problema molecular a ser resolvido é análise do espectro de bandas, o que é estritamente um problema de energias.

Apresentaremos que pelo teorema de Hellmann-Feynman (HF) [53] que as forças são tão fáceis de calcular quanto a energia do sistema.

Todas as forças em um núcleo atômico de uma molécula são consideradas como interações puramente clássicas (lei de Coulomb). E os elétrons estão distribuídos em uma nuvem eletrônica, e obedecem a equação de Schrödinger. Portanto a partir das considerações anteriores :

“Os núcleos são considerados como pontos de massas fixos restritos a certas posições ”.

Métodos anteriores a HF utilizados anteriormente para calcular as forças interatômicas utilizaremos a seguinte aproximação :

Para uma dada configuração nuclear fixa, a energia do sistema como um todo (elétrons e núcleo) é calculada. Este processo é repetido para uma nova posição deste núcleo (deslocamento pequeno) e o valor de energia é calculado novamente. Procedendo desta forma obtém-se uma curva de energia em função da posição. A força no núcleo é obtida através da inclinação (derivada) desta curva.

No método de HF as forças atuando sobre os núcleos em uma dada configuração pode ser obtida quando somente a configuração é conhecida, o que não requer um cálculo de configurações vizinhas.

Portanto, neste método temos somente uma configuração em questão, o

que necessita que a função de onda deva ser calculada em detalhes.

Portanto, a força no núcleo é dada pela derivada, com sinal trocado, da energia total do sistema em relação à posição do núcleo. Para simplificar a notação vamos considerar uma determinada direção x e calcular a força f_x que atua em um núcleo,

$$f_x = -\frac{\partial E}{\partial x} \quad (4.88)$$

$$f_x = -\frac{\partial}{\partial x} \int \phi^*(\vec{r}) \hat{H} \phi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.89)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano do sistema, sendo este um operador hermitiano, e $\phi(\vec{r})$ são suas autofunções devidamente ortonormalizadas, que dependem da coordenada x . Portanto f_x pode ser escrita na forma:

$$f_x = -\left[\int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + \int \frac{\partial \phi^*(\vec{r})}{\partial x} \hat{H} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + \int \phi^*(\vec{r}) \hat{H} \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial x} d\vec{r} \right]. \quad (4.90)$$

Utilizando as propriedades do operador \hat{H} podemos reescrever a expressão 4.90,

$$f_x = -\left[\int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + E \int \frac{\partial \phi^*(\vec{r})}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + E \int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial x} d\vec{r} \right], \quad (4.91)$$

logo

$$f_x = -\left[\int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + E \frac{\partial}{\partial x} \int \phi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d\vec{r} \right], \quad (4.92)$$

então,

$$f_x = -\left[\int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} \right]. \quad (4.93)$$

A partir do hamiltoniano e de suas autofunções calculadas, podemos determinar as forças que atuam sobre os núcleos e, conseqüentemente, determinar as posições de equilíbrio através de uma otimização de geometria.

4.2.5 Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

A dinâmica molecular de Car-Parrinello tem como objetivo estudar a dinâmica dos núcleos e dos elétrons simultaneamente onde assumimos válida a mecânica clássica para descrever o movimento iônico e a aproximação de Bohr-Oppenheimer para separar coordenadas nucleares e eletrônicas.

No nosso estudo a obtenção dos autoestados e autovalores da equação de Kohn-Sham foi baseada na técnica de dinâmica molecular de Car-Parrinello [54]. Esta técnica tem apresentado bons resultados no estudo de estruturas que envolvem um número relativamente grande de átomos para sua simulação.

A dinâmica molecular de Car-Parrinello permite simular o processo de resfriamento, através de uma dinâmica real dos íons, incluindo portanto temperatura, o que permite um estudo bastante detalhado da geometria de equilíbrio de uma da estrutura. Entretanto este tipo de simulação requer um recurso computacional muito grande.

Nos nossos cálculos não realizamos processos de resfriamento simulados para a obtenção da geometria de equilíbrio de nossas estruturas, o que faria uma dinâmica simulada para as posições dos núcleos e sim, mantemos as posições atômicas fixas, realizando uma minimização da energia eletrônica. Em seguida, calculamos as forças sobre cada átomo, forças de Helmann-Feynman [53], e a partir do diagrama de forças obtido, um conjunto de deslocamentos é realizado, procurando minimizar as forças, levando também

à minimização da energia total do sistema.

Devemos agora definir um espaço de configurações eletrônicas, que é formado pelas funções de onda dos orbitais ocupados (Ψ_i). Para um sistema com simetria translacional os orbitais (Ψ_i) são expandidos numa base de ondas planas:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (4.94)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda, \vec{G} é um vetor de translação da rede recíproca e os coeficientes $c_{n,\vec{k}}$ são assumidos como coordenadas de uma “partícula” clássica, numa dinâmica fictícia. O potencial ao qual esta “partícula” está sujeita é o próprio funcional energia de Kohn-Sham, $E[\{\vec{R}\}, \{\Psi_i\}, \{\alpha\}]$, que é função do conjunto das posições atômicas dos íons dentro da célula $\{\vec{R}\}$, do conjunto das funções de onda relativo aos orbitais ocupados $\{\Psi_i\}$, e da forma (volume) da célula unitária considerada nos cálculos $\{\alpha\}$.

Na formulação convencional, a minimização do funcional da energia com respeito aos orbitais Ψ_i , incluindo vínculos de ortonormalidade, leva às equações de Kohn-Sham [39] auto-consistentes.

Resolvendo as equações de Kohn-Sham [39] buscamos um mínimo de energia dentro do espaço das configurações de um ponto ou de um conjunto de coeficientes ($c_{n,\vec{k}}$).

Podemos também obter coeficientes de velocidades associados ao deslocamento desta “partícula”:

$$\dot{\Psi}_{n,\vec{k}} = \frac{d\Psi_{n,\vec{k}}}{dt} \quad (4.95)$$

$$\dot{c}_{n,\vec{k}} = \frac{dc_{n,\vec{k}}}{dt} \quad (4.96)$$

onde t é um parâmetro associado ao movimento da “partícula”.

Portanto, dada a velocidade da “partícula” e o potencial ao qual ela está sujeita, as equações que irão reger esta dinâmica fictícia são obtidas a partir de uma Lagrangeana:

$$L = T - V \quad (4.97)$$

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle - E[\{\Psi_i\}, \{\vec{R}\}, \{\alpha\}]. \quad (4.98)$$

Incluindo vínculos de ortonormalidade das funções de onda, a Lagrangeana pode ser escrita da forma:

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle - E[\{\Psi_i\}, \{\vec{R}\}, \{\alpha\}] + \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} \{[\Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) d^3\vec{r}] - \delta_{ij}\} \quad (4.99)$$

onde os Λ_{ij} são os multiplicadores de Lagrange.

Dentro do esquema desta dinâmica fictícia, os multiplicadores de Lagrange irão atuar como “forças” sobre as “partículas” no espaço das configurações. Utilizando as equações de movimento de Lagrange,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\Psi}_i^*} \right) = \frac{\partial L}{\partial \Psi_i^*} \quad (4.100)$$

e substituindo a equação 4.99 na equação 4.100, temos

$$\mu \ddot{\Psi}_i = -\frac{\partial E}{\partial \Psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \Psi_j \quad (4.101)$$

ou ainda

$$\mu\ddot{\Psi}_i = -\hat{H}\Psi_i + \sum_j \Lambda_{ij}\Psi_j \quad (4.102)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano de Kohn-Sham, que corresponde a uma “força” fictícia que atua sobre a “partícula”, e o multiplicador de Lagrange (Λ_{ij}) também irá atuar como uma “força”, conservando a ortonormalidade das funções de onda.

Necessitamos portanto de um método para resolver a equação 4.102. Esta é uma equação diferencial de segunda ordem, para resolvê-la utilizamos o método de integração das equações de movimento do algoritmo de Verlet [55] que fornece o valor do i -ésimo estado eletrônico no “instante” $t + \Delta t$:

$$\Psi_i(t + \Delta t) = 2\Psi_i(t) - \Psi_i(t - \Delta t) + \ddot{\Psi}_i(\Delta t)^2 \quad (4.103)$$

Substituindo a equação 4.102 na equação 4.103, temos:

$$\Psi_i(t + \Delta t) = 2\Psi_i(t) - \Psi_i(t - \Delta t) + \left[\sum_j \Lambda_{ij}\Psi_j - \hat{H} \right] \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \quad (4.104)$$

onde Δt é o intervalo de tempo dos passos eletrônicos. Este algoritmo apresenta erros da ordem de $(\Delta t)^4$.

Portanto, a dinâmica molecular de Car-Parrinello permite seguir a trajetória de uma partícula em uma superfície alcançando simultaneamente as relaxações iônicas e eletrônicas do sistema de forma iterativa.

4.2.6 Programa “FHI96md”

Cálculos de energia total e simulação de dinâmica molecular empregando teoria do funcional da densidade [10] representam uma ferramenta muito confiável na física da matéria condensada, ciência dos materiais e físico-química. Usando uma simulação de dinâmica molecular “ab initio” temos uma análise do movimento atômico e também um cálculo mais preciso das propriedades termodinâmicas do sistema, como: energia livre, constantes de difusão e temperaturas de fusão de certos materiais.

O pacote “FHI96md” [38] é um eficiente programa para calcular a energia total do sistema através da teoria do funcional da densidade [10]. Este pacote utiliza pseudopotenciais de primeiros princípios e uma base de ondas planas. Para o termo de troca e correlação são utilizadas aproximações da densidade local [40] [41] ou aproximações de gradiente generalizado [47] [48] [49]. Este programa é muito utilizado em sistemas poliatômicos, como moléculas, cristais, defeitos em cristais e superfícies, onde é necessário uma certa precisão no cálculo das propriedades eletrônicas do sistema. Este método também é capaz de fornecer uma descrição das propriedades de equilíbrio do sistema, assim como fenômenos de não-equilíbrio para uma grande classe de materiais, sendo também muito utilizado para analisar o movimento do núcleos.

A dinâmica molecular “ab initio” usando a aproximação de Bohr-Oppenheimer é implementada através do seguinte método:

No primeiro passo as equações de Kohn-Sham são resolvidas de forma autoconsistente para obter a energia do sistema no estado fundamental e as forças que agem sobre os núcleos. No segundo passo essas forças são utilizadas para integrar as equações de movimento.

O cálculo da energia total e o operador de Kohn-Sham em uma base de

ondas planas é feito através da passagem das equações do espaço direto para o espaço dos momentos [52]. Para resolver as equações de Kohn-Sham o pacote FHI96md emprega um esquema iterativo de Williams e Soler [50] e Payne e colaboradores [51].

A aproximação de corço congelado é utilizada e substituímos este efeito nos elétrons do corço por um pseudopotencial de norma conservada [45] em uma forma totalmente separável [46]. As equações de movimento do núcleo são integradas usando um esquema padrão em dinâmica molecular que é a resolução dessas integrais utilizando o algoritmo de Verlet [55]. A integral em toda a zona de Brillouin sobre todos os pontos \vec{k} pode ser substituída por um conjunto de pontos especiais Monkhorst-Pack [56] que melhor representa a zona de Brillouin, para gerar estes pontos, veja Apêndice B.

Como restrições gerais relativas à complexidade dos problemas tratáveis pelo programa “FHI96md”, destaca-se que somente pseudopotenciais com componentes s, p e d são implementados. Sistemas altamente correlacionados (elétrons f), o tratamento da interação de troca e correlação não é apropriado. Além das limitações computacionais devido a expansão em ondas planas.

4.3 Resultados Obtidos

Os cálculos foram feitos com o programa “FHI96md” [38] descrito na secção 4.2.6. Com o uso da TFD [10] [39] e utilizando o pseudopotencial de norma conservada na forma totalmente separável [45]. As equações de Kohn-Sham são resolvidas usando o esquema Car-Parrinello [54], com o termo de troca e correlação assumido na forma proposta por Ceperley-Alder, e parametrizado por Perdew e Zunger [49] [52]. Incluímos um conjunto de ondas planas com energia de corte de 10 Ry para o Si. A soma na zona de Brillouin é tratada utilizando um conjunto de pontos \vec{k} especiais gerados no esquema de Monkhorst-Pack [56], no apêndice B, descreveremos alguns métodos para geração de pontos especiais na ZB.

Todas as estruturas estudadas foram permitidas relaxar até que as forças de Hellman-Feynman [53] resultem menores do que $0.0005 \text{ eV}/\text{Å}$. A célula unitária utilizada sempre foi a mínima que apresenta-se a periodicidade dos nanotubos na direção de crescimento. Assim tivemos que para nanotubos (6,6) uma célula de 24 átomos, para nanotubos (10,0) uma célula de 40 átomos e para nanotubos (8,2) uma célula de 56 átomos.

Nos nanotubos de C a distância entre os átomos é de 1.42 Å . Já nos nanotubos de Si após cálculos de otimização da energia encontramos que a distância entre os átomos de Si nesta estrutura é de 2.25 Å .

Na aproximação de supercélula, na direção perpendicular ao eixo do tubo, nós usamos uma separação entre os tubos de 8 Å para evitar distorções em termos de interações entre tubos. Para as distâncias menores que 4 Å , nós observamos uma distorção tanto no plano de Si como no nanotubo, implicando em uma quebra de simetria.

A figura 4.1 ilustra a distorção no plano e tubo de Si, quando utiliza-se

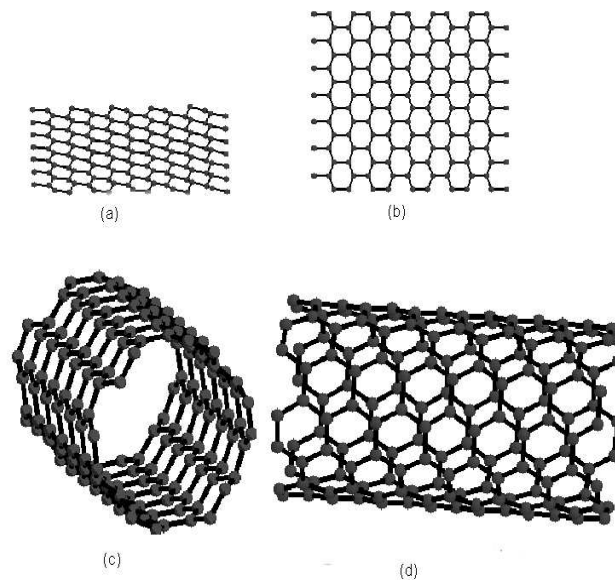


Figura 4.1: (a),(c) - plano e tubo distorcidos devido à reduzida distância de vácuo; (b),(d) - plano e tubo com distância de vácuo de 8Å , sem ocorrer quebra de simetria

uma reduzida distância de vácuo, e também o plano e o tubo com a distância de vácuo adequada.

Para nanotubos de C, de acordo com Blase e colaboradores [58] a distância entre os átomos de diferentes tubos seria de 5.5Å para negligenciar interações tubo-tubo. Estes resultados confirmam que os nanotubos de Si são especialmente sensíveis, comparados com C, à presença dos outros tubos e isto pode ser relacionado com habilidade relativa desses átomos de formar estas estruturas.

Tabela 4.1: Energia Total por átomo em diferentes estruturas, obtidas por diferentes procedimentos de soma na zona de Brillouin (MP significa esquema Monkhorst-Pack)

Estrutura	Helicidade	Esquema para soma na zona de Brillouin	Energia Relativa Total (eV)
Nanotubo	Armchair	Ponto Γ	1.64
Nanotubo	Zig zag	Ponto Γ	0.98
Nanotubo	Misto	Ponto Γ	0.80
Plano	“Armchair”	Ponto Γ	1.62
Plano	“Zig zag”	Ponto Γ	0.97
Plano	“Misto”	Ponto Γ	0.76
Nanotubo	Armchair	Procedimento MP	0.83
Nanotubo	Zig zag	Procedimento MP	0.83
Nanotubo	Misto	Procedimento MP	0.83
Plano	“Armchair”	Procedimento MP	0.79
Plano	“Zig zag”	Procedimento MP	0.79
Plano	“Misto”	Procedimento MP	0.79
Bulk	-	Procedimento MP	0.00

Considerando os pontos \vec{k} especiais gerados no esquema de Monkhorst-Pack [56], o qual nós tomamos para os nanotubos por nós estudados, 8 pontos \vec{k} para uma célula de 56 átomos na estrutura (8,2) - misto; 12 pontos \vec{k} para a célula de 40 átomos (8,0)-“zig zag” e 20 pontos para uma célula de 24 átomos na estrutura “armchair” - (6,6). Percebemos que a energia por átomo no plano de grafite resulta no mesmo valor para cada uma das três estruturas, como esperado.

Usando somente um ponto \vec{k} (o ponto Γ), nós obtemos que a energia total por átomo é diferente dos planos associados com as estruturas mista, “armchair” e “zig zag”. Veja tabela 4.1,

Portanto, fica claro neste caso que assumindo somente o ponto Γ os resultados são insatisfatórios então, a inclusão de um conjunto apropriado de pontos especiais é absolutamente necessária. Para os tubos, os mesmos valores (até terceira ordem) para a energia total por átomo são obtidos para as três estruturas consideradas. Isto é esperado desde que as três estruturas tenham diâmetros similares, como no nosso caso.

A energia total por átomo de Si na estrutura do tubos é de 0.83 eV/átomo maior do que a energia total por átomo para o Si na estrutura do diamante. Considerando a energia coesiva para o Si “bulk” na estrutura do diamante sendo 4.63 eV/átomo, a energia coesiva para os nanotubos estudados é de somente 82% da energia coesiva do “bulk”. Comparando com os nanotubos de C, que apresentam em torno de 99% da energia coesiva que teria a estrutura cristalina perfeita do grafite [59], este resultado nos ajuda a entender a dificuldade de produzir nanotubos de Si. Resultados preliminares do presente cálculo já foram submetidos e aceitos para publicação [57].

Contudo, outro ponto importante para discutir a estabilidade deste sistema é calcular o custo de energia para curvar o plano em um cilindro. Para átomos de C esse valor para o tubo (10,10) é conhecido como sendo 0.05 eV/átomo [59]. Para o Si, nós obtemos um número similar, da ordem de 0.04 eV/átomo, para formar o tubo a partir do plano.

Este resultado mostra que de fato existe um custo significativo, comparado com C, para produzir o plano hexagonal de Si. Porém uma vez formado o plano, o custo extra para produzir o tubo é da mesma ordem do C.

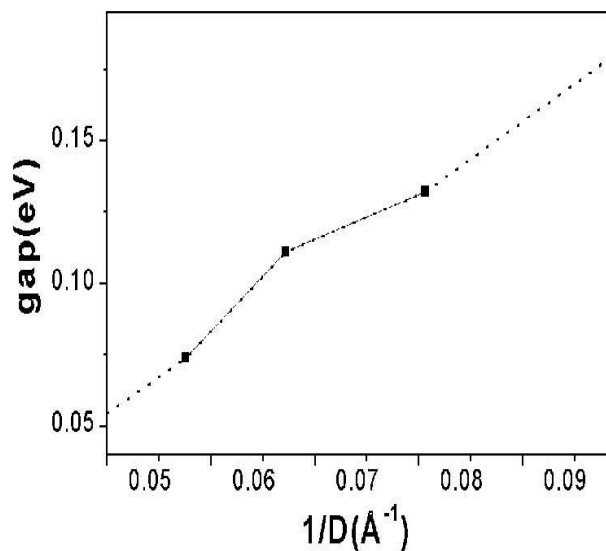


Figura 4.2: Dependência do gap com o inverso do diâmetro no nanotubo de Si. Para o grafite planar (diâmetro infinito) com gap aproximando-se de zero e para pequenos diâmetros efeitos de hibridização mudam drasticamente a estrutura eletrônica.

Como vimos no capítulo 2, os nanotubos de C “armchair” são metálicos e os outros apresentam um gap de energia. Para os nanotubos de Si, o mesmo comportamento é esperado. Para as estruturas (14,0), (12,0) e (10,0), com diâmetros correspondentes a 17.37 Å, 14.88 Å e 12.40 Å, nós obtemos que os gaps são respectivamente 0.074 eV, 0.111 eV e 0.132 eV, respectivamente. A figura 4.2 mostra o gap decrescendo na proporção inversa com o diâmetro e aproxima-se de zero quando o diâmetro é infinito, o que representa a es-

estrutura planar, como esperado. Para nanotubos de Si com raios menores (menor que 10 \AA) ocorrem grandes efeitos de hibridização $\pi^* - \sigma^*$, com uma mudança drástica na estrutura eletrônica de bandas, como observado por Blase e colaboradores [58] para tubos de C com diâmetros menores que 7 \AA . Tal discussão está presente em artigo submetido recentemente à publicação [37]. Para a estrutura (8,0) com diâmetro de 9.92 \AA , respectivamente, o HOMO(nível mais alto ocupado na banda de valência) e o LUMO(nível mais baixo desocupado na banda de condução) são degenerados com gap nulo e no caso do tubo (6,0) com diâmetro de 7.44 \AA resulta um gap negativo, o que dá um caráter metálico.

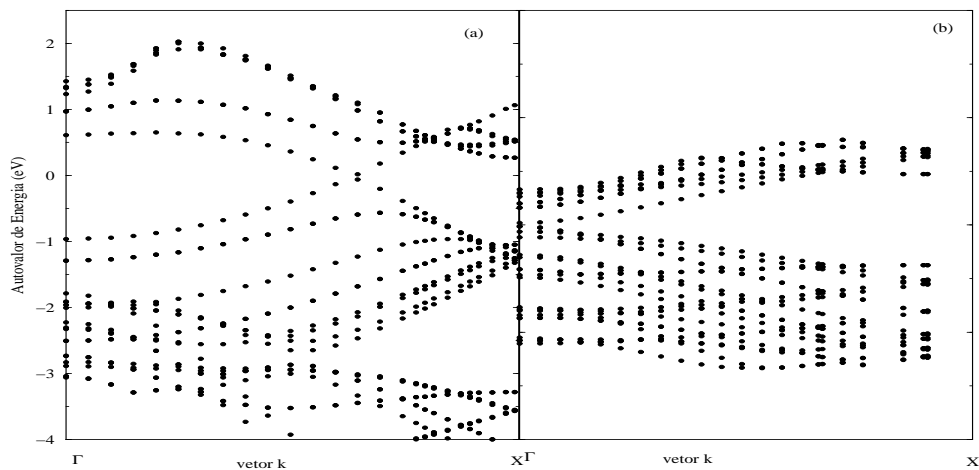


Figura 4.3: Estrutura de bandas de nanotubos de Si para: (a) “armchair”-(6,6) e (b) “zig zag”-(10,0).

As estruturas de bandas para tubos de Si resultantes de nossos cálculos são mostrados na figura 4.3. Os resultados para os nanotubos de Si são

claramente muito similares às correspondentes estruturas de bandas para os nanotubos de C [60]. Na figura 4.3(a) as características metálicas da estrutura “armchair”-(6,6) são evidentes, com o cruzamento de níveis (ocupados de desocupados), ao longo da linha Γ -X da zona de Brillouin.

A figura 4.3(b) ilustra o comportamento semicondutor da estrutura “zig zag”(10,0). Em particular, notamos que o vetor de onda de Fermi(K_F), localizado onde as duas bandas se cruzam, é muito similar ao valor $K_F^{tb} = 2\pi/3a$, previsto no modelo “tight-binding” [60].

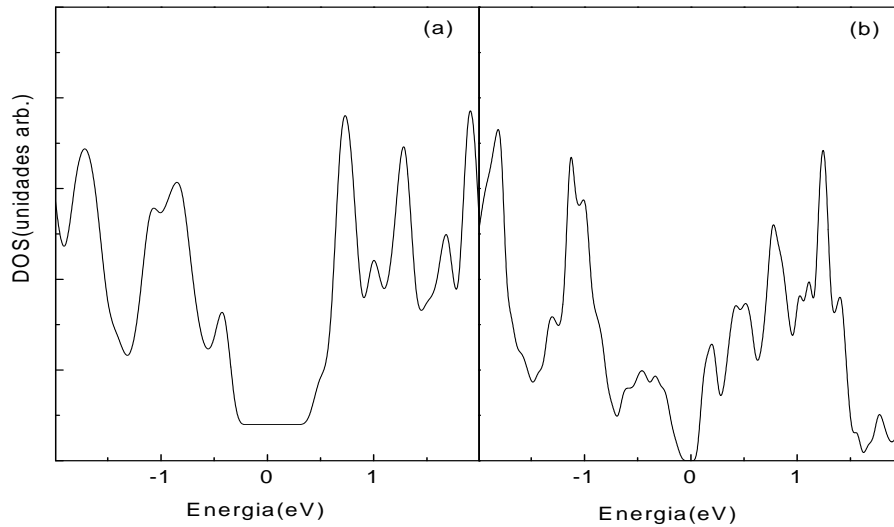


Figura 4.4: Densidade de estados eletrônica-DOS. A densidade de estados na energia de Fermi($E_F = 0$) é finita para (a) tubo Si metálico (6,6) mas zero para (b)tubo de Si semicondutores (10,0).

A figura 4.4 mostra a densidade de estados eletrônica calculada para os

tubos de Si “armchair” e “zig zag”. A densidade de estados para a energia de Fermi ($E_F = 0$) é finita para o tubo de Si metálico “armchair”, mas zero para o tubo de Si semicondutor “zig zag”. Experimentos usando microscópio de varedura por tunelamento (STM) em nanotubos de C de uma única camada confirmam todas essas características [61] [62].

Portanto, uma previsão teórica é que os nanotubos de Si são também semicondutores ou metálicos, dependendo da menor variação do ângulo o qual enrola o plano, para gerar o tubo ou do diâmetro, como foi verificado.

Capítulo 5

Conclusão

O objetivo principal deste trabalho foi, a partir de duas diferentes abordagens, estabelecer as principais similaridades e diferenças entre nanotubos de silício e de carbono.

Através de simulações de Monte Carlo com potencial empírico de Tersoff apresentamos um estudo sistemático do comportamento térmico de tubos de silício em comparação com estruturas similares de carbono. Mostramos que as temperaturas de desintegração no silício são bem menores do que em carbono, tornando evidente sua menor estabilidade térmica. Foi determinado também que os nanotubos de silício desintegram-se formando aglomerados e, diferentemente, os de carbono tendem a explodir, diminuindo sistematicamente, com o aumento da temperatura, o número de ligações químicas por átomo.

Via cálculos de primeiros princípios, mostramos que as propriedades eletrônicas dos nanotubos de silício e carbono são muito similares e, dependendo de suas helicidades e diâmetros, eles apresentam comportamentos metálico ou semicondutor. Embora as similaridades nas estruturas de bandas e nas

densidades de estados para os nanotubos de silício e carbono, de acordo com nossos cálculos de primeiros princípios, os nanotubos apresentam uma relevante discrepância com respeito às diferenças de energias de coesão por átomo para os tubos comparados com os “bulks” correspondentes. A diferença das energias por átomo entre o plano de silício e a estrutura diamante do mesmo é bem maior do que a mesma diferença entre o plano de carbono e a estrutura grafite do carbono. Em que pese as pequenas e similares quantidades de energia para curvar os planos hexagonais em cilindros para Si ou C, as diferenças associadas à produção dos planos a partir das estruturas mais estáveis do Si e do C permitem compreender o grau de dificuldade em obter-se experimentalmente nanotubos de silício, em comparação com os nanotubos de carbono, já observados em laboratórios com relativa facilidade.

Usando, portanto, duas abordagens teóricas diferentes, um estudo sistemático sobre a possível estabilidade de nanotubos de silício foi desenvolvido e uma previsão das propriedades eletrônicas desse material é apresentada.

Por fim, o presente trabalho permite perspectivas imediatas de continuidade como, por exemplo, explorar ainda mais as similaridades em termos de estruturas eletrônicas entre silício e carbono. Considerando que, em princípio, as exigências de energia de corte têm tornado as abordagens de primeiros princípios de muito difícil aplicação em carbono, uma vez que tenhamos comprovado que os dois materiais apresentam fenômeno de “scaling” poderemos, através de estudos de propriedades de estruturas de silício, estender tais resultados para carbono via a normalização adequada. Sendo que existem resultados precisos de STM para carbono e de primeiros princípios aqui apresentados para silício, os ingredientes estão fornecidos para darmos andamento a estudos neste sentido.

Pretendemos também abordar, via cálculos de primeiros princípios, efeitos da dopagem de átomos de silício em nanotubos de carbono. Da mesma forma, já estamos desenvolvendo cálculos em tubos de carvão de silício.

Com relação à técnica de Monte Carlo via potencial de Tersoff, pretendemos propor, como consequência deste trabalho, uma reparametrização dos coeficientes associados ao potencial de Tersoff adequada à estrutura tipo sp^2 no silício. Ressalte-se que resultados iniciais demonstram que tal reparametrização não altera significativamente nenhum dos resultados aqui obtidos, evidenciando uma habilidade desse potencial em descrever corretamente, ainda que de forma aproximada, as propriedades do silício.

Apêndice A

Método de Geração das Coordenadas dos Nanotubos.

Sendo \vec{a}_1 e \vec{a}_2 os vetores primitivos da rede hexagonal, os dois átomos da base a serem gerados estão nas posições $1/3(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ e $2/3(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$.

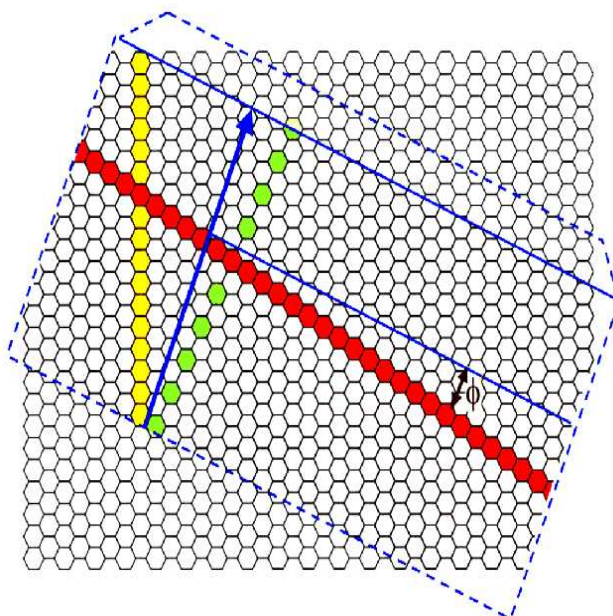


Figura 5.1: Como enrolar um nanotubo a partir de uma simples folha de papel [11].

Para gerar um tubo a partir de uma folha de grafite (grafeno) devemos cortar um retângulo da superfície do grafeno e enrolá-lo como se fosse uma folha de papel, unindo dois lados opostos de retângulo, formando um cilindro.

Dessa forma, iremos gerar para os nanotubos associando um vetor de translação da rede $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$ (ver seta azul na fig 5.1) do grafeno à base do nanotubo, sendo a direção perpendicular a esse vetor associada ao eixo do nanotubo. Nanotubos assim constituídos possuem comprimento arbitrário e são denominados de tubos (n_1, n_2) .

Dessa forma podemos gerar as posições atômicas de qualquer tubo (n_1, n_2) , construindo um retângulo sobre uma folha de grafite com um lado na direção do vetor \vec{R} , e fazer a conversão das posições atômicas para as coordenadas cilíndricas de eixo perpendicular a \vec{R} e o raio $\vec{R}_t = |\vec{R}|/2\pi$.

A primeira propriedade de simetria importante dos nanotubos é a rotação em torno do seu eixo cilíndrico. É fácil ver que um tubo (n_1, n_2) apresentará uma simetria C_N , onde $N = MDC(n_1, n_2)$ (MDC = Máximo Divisor Comum de n_1 e n_2). Um tubo com simetria C_N possui N hélices idênticas, formadas por átomos da base da rede do grafeno, separadas entre si por um ângulo de $2\pi/N$ em torno do eixo do tubo. Assim, basta criarmos um procedimento para gerar as hélices do nanotubo, que seremos capazes de gerar um nanotubo completo.

Assim, uma hélice do nanotubo será formada pelos átomos da base transladados por um vetor de translação da rede $\vec{G} = p_1\vec{a}_1 + p_2\vec{a}_2$. O vetor \vec{G} é determinado observando que a área definida pelos vetores \vec{R} e \vec{G} contém N células primitivas da rede de grafite ($2N$ átomos), e sendo a área de uma célula primitiva igual a $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$, temos: $N|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2| = |\vec{R} \times \vec{G}| = |p_2n_1 - p_1n_2||\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$.

Temos várias soluções possíveis, e vamos utilizar a solução onde p_1 e p_2 são os menores inteiros positivos ao tomarmos o sinal positivo na equação . Assim temos que p_1 e p_2 são dados por: $(p_2n_1)/N - (p_1n_2)/N = 1$.

Assim determinando as coordenadas p_1 e p_2 do vetor $\vec{G} = (p_1, p_2)$, podemos gerar as posições atômicas do átomo da seguinte forma:

1) Escolher um nanotubo com diâmetro, borda (extremidade do tubo) e helicidade característica, fornecendo um vetor da rede $\vec{R} = (n_1, n_2)$, com n_1 e n_2 inteiros positivos.

2) Em coordenadas cilíndricas, $(\Theta, z) = (R_t, \Theta, z)$, mapear os dois primeiros átomos da base nas posições (α_b, h_b) e $2(\alpha_b, h_b)$, onde $\alpha_b = 2\pi \frac{\vec{d} \cdot \vec{R}}{|\vec{R}|^2}$ e $h_b = \frac{|\vec{d} \times \vec{R}|}{|\vec{R}|}$, com $\vec{d} = 1/3(1, 1)$.

3) Mapear mais $2(N - 1)$ átomos adicionando as coordenadas $(2\pi/N, 0)$ às coordenadas dos dois primeiros átomos obtidos no item 2, $N - 1$ vezes.

4) Para as coordenadas dos $2N$ átomos mapeados na última etapa, adicionar as coordenadas (α_{hel}, h_{hel}) , onde $\alpha_{hel} = 2\pi \frac{\vec{d} \cdot \vec{R}}{|\vec{R}|^2}$ e $h_b = \frac{|\vec{d} \times \vec{R}|}{|\vec{R}|}$, obtendo as coordenadas de mais $2N$ átomos e aumentando o comprimento do tubo de uma distância igual a h_{hel} .

5) Repetir o item 4 até obtermos o comprimento ou o número de átomos desejados para o nanotubo.

Apêndice B

Pontos Especiais

Densidades de carga ou de energia são exemplos de funções periódicas e que normalmente estamos interessados em cálculos de sistemas cristalinos. Para tanto é necessário o desenvolvimento de integrais de funções periódicas de vetores de onda de Bloch sobre toda a zona de Brillouin.

Nós discutiremos a princípio diferentes métodos de integração sobre a zona de Brillouin, quando o integrando $f(\vec{k})$ é uma função periódica do vetor de onda \vec{k} e invariante sobre operações de simetria e g é um ponto do grupo \vec{G} de ordem $n_{\vec{G}}$.

$$f(\vec{k} + R_i) = f(\vec{k}) = f(g\vec{k}), g \in \vec{G} \quad (\text{B.1})$$

onde $B_i (i = 1, 2, 3)$ são vetores de translação da rede recíproca. A simetria pontual do grupo \vec{G} é um subgrupo do grupo de simetria pontual da rede.

A medida na zona de Brillouin destas funções é dada por uma integral:

$$\bar{f} = \frac{1}{V_{ZB}} \int_{BZ} f(\vec{k}) d\vec{k} \quad (\text{B.2})$$

onde V_{ZB} é o volume da zona de Brillouin.

O integrando $f(\vec{k})$ da equação (B.2) usualmente não tem uma forma analítica simples e a determinação do valor numérico preciso da integral (B.2) requer o conhecimento de $f(\vec{k})$ em todos os pontos \vec{k}'_s na zona de Brillouin. Além disso os métodos de integração numérica desenvolvidos por matemáticos são feitos principalmente para integrais em um dimensão.

Uma boa aproximação para um problema de integração numérica consiste em escrever $f(\vec{k})$ usando funções de interpolação. A periodicidade de $f(\vec{k})$

no espaço recíproco é ignorada nestes esquemas de interpolação .

Ondas planas como funções de interpolação do integrando na da zona de Brillouin parecem ser mais convenientes para cálculos práticos. O uso de ondas planas permite dar uma importância a simetria translacional e aos pontos de simetria do cristal na sua forma mais natural.

Esquemas para cálculos de um ponto especial (também chamado ponto médio) e também para gerar muitos pontos especiais, foram propostos.

Usando propriedades de simetria e periodicidade no espaço \vec{k} e expandindo $f(\vec{k})$ em uma série de Fourier como uma combinação linear de ondas planas, temos;

$$f(\vec{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}) \quad (\text{B.3})$$

onde

$$A_m(\vec{k}) = \frac{1}{n_G} \sum_{g \in \vec{G}} \exp(i\vec{k} \cdot g\vec{a}_m) \quad (\text{B.4})$$

e

$$\vec{a}_m = \sum_{i=1}^3 m_i a_i \quad (\text{B.5})$$

onde m_i são inteiros e \vec{a}_i os vetores de translação da rede direta.

A função $A_m(\vec{k})$ tem as seguintes propriedades [64]:

$$\frac{1}{V_{ZB}} \int_{BZ} A_m(\vec{k}) d\vec{k} = \delta_{m0}; m = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{1}{V_{ZB}} \int_{BZ} A_m(\vec{k}) A_n(\vec{k}) d\vec{k} = N_n^{-1} \delta_{mn} \quad (\text{B.7})$$

onde N_n é o número de vetores da rede na camada n.

Inserindo estas propriedades na equação (B.2), temos:

$$\bar{f} = \frac{1}{V_{ZB}} \sum_{m=0}^{\infty} f_m \int_{BZ} A_m(\vec{k}) d\vec{k} = f_0 = \sum_i w_i f(\vec{k}_i) - \sum_i w_i F(\vec{k}_i) \quad (\text{B.8})$$

onde $F(\vec{k}_i)$ é a parte residual da interpolação e w_i são os fatores de pesos.

Um conjunto de pontos especiais definidos por (B.3) devem satisfazer:

$$\sum_{i=1}^N w_i A_m(\vec{k}_i) = \delta_{m0}; m < N \quad (\text{B.9})$$

onde N é o número de pontos do conjunto e os fatores de pesos w_i satisfazem a relação

$$\sum_{i=1}^N w_i = 1. \quad (\text{B.10})$$

Se $N = 1$, temos o esquema de um ponto especial. Neste caso o ponto de valor médio \vec{k}^* é definido como uma solução particular do sistema (B.9), o qual minimiza o valor absoluto do próximo termo $A_m(\vec{k})$ [63].

A aproximação para o valor médio da função é boa se a expansão (B.3) pode ser truncada depois do termo $m = M - 1$. Mas se $f(\vec{k})$ varia fortemente na zona de Brillouin um número grande de termos nesta expansão devem ser usados.

Para satisfazer a equação (B.9) Chadi e Cohen [64] propuseram o seguinte método de geração de pontos especiais. O método de Chadi-Cohen de geração de pontos especiais não é de fácil aplicação. É necessário a cada passo resolver a equação $A_m(\vec{k}) = 0$.

Cabe ressaltar aqui que o conjunto de pontos especiais gerados não contém o ponto ($\vec{k} = 0$), que possui a completa simetria do cristal.

Por último o conjunto de pontos especiais encontrados em cada passo no procedimento de Chadi-Cohen não inclui os pontos obtidos no passo anterior o que dificulta a convergência dos resultados obtidos na integração da zona de Brillouin.

Neste ponto de vista o método de Monkhorst-Pack [56] é preferível. De acordo com o método de Monkhorst-Pack os pontos especiais são determinados da seguinte forma:

$$k_p = \mu_{p1}R_1 + \mu_{p2}R_2 + \mu_{p3}R_3 \quad (\text{B.11})$$

onde R_i são vetores da rede recíproca e os coeficientes μ_{pi} são da forma

$$\mu_{pi} = \frac{2p_i - l_0 - 1}{2l_0}, p_i = 1, 2, \dots, l_0; i = 1, 2, 3 \quad (\text{B.12})$$

O conjunto de pontos especiais consiste de pontos irredutíveis da zona de Brillouin o qual são relacionados por operações de simetria com os pontos (B.11). O conjunto(B.11) obviamente contém $\vec{k} = 0$ somente para l_0 ímpar. O método de Monkhorst-Pack e sua generalização [65] não estão conectados com a resolução da equação $A_m(\vec{k}) = 0$, e por esta razão é mais simples gerar um conjunto de pontos especiais por este método do que no método Chadi-Cohen. Usando o método Monkhorst-Pack encontramos um conjunto sucessivo de pontos especiais que são semelhantes aos calculados no procedimento Chadi-Cohen.

Apêndice C

Publicações e Trabalhos Apresentados Relacionados com a Dissertação:

Publicações:

1. - **Solange B. Fagan**, R. J. Baierle, R. Mota, Antônio J. da Silva, A. Fazzio. *Ab Initio Calculation for a Hypotetical Material: Silicon Nanotubes*. Physical Review B, artigo aceito a ser publicado março/2000.
2. - **Solange B. Fagan**, R. J. Baierle, R. Mota, G. Paiva, Antônio J. da Silva, A. Fazzio. *Stability Investigation and Thermal Behaviour of a Hypotetical Silicon Nanotube*. Journal of Molecular Structure, trabalho submetido em 03/12/1999.

Trabalhos Apresentados:

1. - **Solange B. Fagan**, R. J. Baierle, R. Mota, Antônio J. da Silva, e A. Fazzio. *Existem Nanotubos de Silício?* Apresentado no XXII ENCONTRO NACIONAL DE FISICA DA MATÉRIA CONDENSADA - ENFMC - São Lourenço - Minas Gerais. Resumo do trabalho: pág 275/276, Anais do XXII ENFMC, 1999.
2. - Daniela S. Sartor, **Solange B. Fagan** e R. Mota. *Estudo da Estabilidade Térmica de Nanotubos Metálicos (6,6) à Base de Carbono e Silício*. Apresentado na XIV JORNADA ACADÊMICA INTEGRADA - UFSM -1999. Resumo do trabalho: pág 235, Anais da XIV Jornada Acadêmica Integrada - UFSM - 1999.

3. - Marcelo P. Machado, **Solange B. Fagan** e R. Mota. *Estudo da Estabilidade Térmica de Nanotubos via Simulações de Monte Carlo com Potencial Empírico de Tersoff*. Apresentado na XIV JORNADA ACADÊMICA INTEGRADA - UFSM -1999. Resumo do trabalho: pág 320, Anais da XIV Jornada Acadêmica Integrada - UFSM - 1999.
4. - Sheila M. Holz, **Solange B. Fagan** e R. Mota. *Método da Geração de Coordenadas no Estudo das Propriedades Térmico-Estruturais de Nanotubos*. Apresentado na XIV JORNADA ACADÊMICA INTEGRADA - UFSM -1999. Resumo do trabalho: pág 388, Anais da XIV Jornada Acadêmica Integrada - UFSM - 1999.
5. - **Solange B. Fagan**, R. J. Baierle, R. Mota, Antônio J. da Silva, e A. Fazzio. *Existem Nanotubos de Silício?* Apresentado no X SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA - SBQT - CAXAMBÚ - Minas Gerais. Resumo do trabalho: pág P-354, Anais do X SBQT, 1999.
6. - **Solange B. Fagan**, R. J. Baierle, P. Piquini, R. Mota e A. Fazzio. *Theoretical Investigation About Silicon Carbide Nanotubes*. Apresentado no encontro sobre DIAMANTES, CARBONO AMORFO, CARBETO DE SILÍCIO E NITRETOS - PUC - Rio de Janeiro - 1999. Resumo do trabalho: pág 44, Anais do encontro sobre DIAMANTES, CARBONO AMORFO, CARBETO DE SILÍCIO E NITRETOS - PUC - Rio de Janeiro - 1999.

Bibliografia

- [1] E. Kaxiras, K. Jackson, Phys. Rev. Lett. **71**, 727 (1993).
- [2] Y. Zhang, Z. Iqbal, S. Vijayalakshmi e H. Grebel, Apl. Phys. Lett. **75**, 2758 (1999).
- [3] H.W.Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, Nature **318**, 162 (1985).
- [4] W. Kratschmer, L. O. Lamb, K. Fostiroupolos e R. Huffman, Nature **347**, 354 (1990).
- [5] R. C. Haddon et al., Nature **350**, 320 (1991).
- [6] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
- [7] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez e R. Beyers, Nature **363**, 605 (1993).
- [8] B. I. Yakobson e R. E. Smalley, American Scientist **85**, 324 (1997).
- [9] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **56**, 632 (1986).
- [10] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

- [11] C. Dekker, *Phys. Today*, 23 de Maio (1999).
- [12] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [13] N. Hamada, S. Sawada e A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [14] S. Saito e A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991).
- [15] L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie e M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 971 (1996).
- [16] J. C. Charlier, T. W. Ebbesen e P. Lambin, *Phys. Rev. B* **53**, 11108 (1996).
- [17] L.Chico, M. P.López Sancho e M. C.Muñoz, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1278 (1998).
- [18] D. L. Carrol, P. Redlich, P. M. Ajayan, J. C. Charlier, X. Blase, A. de Vita e R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2811 (1997).
- [19] Q. H. Wang, A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig e R. P. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2912 (1998).
- [20] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, e W. A. Heer, *Science* **280**, 1744 (1998).
- [21] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi e T. Thio, *Nature* **382**, 54 (1996).
- [22] S. Saito et al.,*J. Appl. Phys.* **37**, 346 (1998).
- [23] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren e C. Dekker, *Nature* **393**, 49 (1998).

- [24] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier e A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4502 (1998).
- [25] J. P. Lu, *J. Phys. Chem.* **58**, 1649 (1997).
- [26] B. I. Yakobson, C. J. Brabec e J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2511 (1996).
- [27] S. Iijima, C. J. Brabec, A. Maiti e J. Bernholc, *J. Chem. Phys.* **104**, 2089 (1996).
- [28] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzer, D. T. Colbert e R. E. Smalley, *Nature* **384**, 147 (1996).
- [29] A. Garg, J. Han e S. B. Sinnou, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2266 (1998).
- [30] N. Metropolis e S. Ulam, *J. Am. Stat. Ass.* **44**, 335 (1949).
- [31] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller, *J. Chem. Physics* **21**, 1087 (1953).
- [32] F. H. Stillinger e T. A. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [33] R. Biswas e D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2001 (1985).
- [34] G. C. Abell, *Phys. Rev. B* **31**, 6184 (1985).
- [35] J. Tersoff, *Phys. Rev.* **B39**, 5566 (1989).
- [36] SICOV - Programa de simulação de Monte Carlo de sistemas covalentes em uma dada temperatura e pressão para um especificado número mínimo de ciclos. Desenvolvido por P.P.M. Venezuela - IF/USP e modificado por G. Paiva (1997).

- [37] S. B. Fagan, R. J. Baierle, R. Mota, G. Paiva, Antônio J. R. da Silva e A. Fazzio, *Journal of Molecular Structure*, submetido.
- [38] M. Blockstedte, A. Kley, J. Neugebauer e M. Scheffler, *Comp. Phys. Comm.* **107**, 187 (1997).
- [39] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [40] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [41] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [42] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [43] J. C. Phillips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [44] B. J. Austin, V. Heine e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **127**, 276 (1962).
- [45] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schluter, *Phys. Rev. B* **29**, 4199 (1982).
- [46] D. M. Bylander e L. Kleinmann, *Phys. Rev. B* **36**, 3229 (1987).
- [47] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [48] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [49] J. P. Perdew e al., *Phys. Rev. B* **46**, 667 (1992).
- [50] A. Williams e J. Soler, *Bull. Am. Phys. Soc.* **32**, 562 (1987).
- [51] M. C. Payne et al, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2656 (1986).
- [52] J. Ilm, A. Zunger e M. L. Cohen, *J. Phys. C* **12**, 4409 (1979).

- [53] R. P. Feynmann, Phys. Rev. **58**, 340 (1939).
- [54] R. Car e M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [55] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [56] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [57] S. B. Fagan, R. J. Baierle, R. Mota, Antônio J. R. da Silva e A. Fazzio, Phys. Rev. B, a ser publicado em abril/2000.
- [58] X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley e S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **72**, 1878 (1994).
- [59] B. I. Yakobson e R. E. Smalley, American Scientist **85**, 324 (1997).
- [60] J. W. Mintmire, B. I. Dunlop e C. T. White, Phys. Rev. Lett. **68**, 631 (1992).
- [61] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzle, R. E. Smalley e C. Dekker, Nature **391**, 59 (1998).
- [62] T. W. Odom, J. J. Huang, P. Kim e C. M. Lieber, Nature **391**, 62 (1998).
- [63] A. Baldereschi, Phys. Rev. B **7**, 5212 (1973).
- [64] D. J. Chadi e M. L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [65] A. H. MacDonald, Phys. Rev. B **18**, 5897 (1978).