

Wagner Homsí Brandeburgo

Estudo *ab initio* da interação de porfirinas com nanotubos de carbono

Uberlândia

2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Wagner Homsí Brandeburgo

Estudo *ab initio* da interação de porfirinas com nanotubos de carbono

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador:

Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Uberlândia

2009

Wagner Homsí Brandeburgo

“Estudo ab initio da interação de porfirinas com nanotubos de carbono”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Uberlândia, 17 de agosto de 2009.

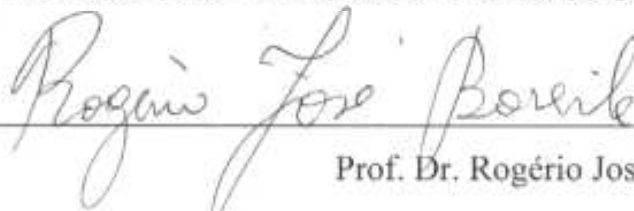
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa – Orientador  
Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt  
Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Rogério José Baierle  
Universidade Federal de Santa Maria – RS.

# *Resumo*

A interação de porfirinas com nanotubos de carbono sem e com defeitos são estudados usando cálculos de primeiros princípios. Foram considerados diferentes sítios para a adsorção da ferroporfirina e zincoporfirina em nanotubos de carbono sem defeitos de quiralidade (10,0) e (6,6). Posteriormente, calculamos a criação de sítios de adsorção com defeitos de vacância e Si substitucional nos nanotubos. Descobrimos que similarmente à porfirina de base livre, estas metaloporfirinas podem ser utilizadas para a funcionalização de nanotubos de carbono. Por fim, vimos que a interação das porfirinas com os nanotubos é intensificada devido a presença de defeitos, causando uma funcionalização covalente dos nanotubos no caso da ferroporfirina.

**Palavras Chaves:** Teoria do Funcional da Densidade; nanotubos; porfirinas; vacância.

# *Abstract*

The interaction of metaloporphyrins with pristine, Si-doped and vacancy carbon nanotubes is studied by first-principle calculations. It was considered different sites for the adsorption of ironporphyrin and zincporphyrin in pristine carbon nanotubes (10,0) and (6,6). Afterwards it was studied the formation of adsorption sites with vacancy and Si substitutional defect on the nanotubes. We found that similarly to the free base porphyrin these metaloporphyrins can be used to functionalize the carbon nanotubes. Finally, we have concluded that the interaction between the molecules and the nanotubes is intensified due to the presence of these defects, forming a covalent functionalization in the ironporphyrin case.

**Keywords:** Density Functional Theory; nanotubes; porphyrins; vacancy.

## AGRADECIMENTOS

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

- Ao prof. Roberto Hiroki Miwa pela orientação, confiança e oportunidade de desenvolvimento do presente projeto;
- Ao prof. Eduardo Kojy Takahashi pelo apoio e suporte principalmente no início do desenvolvimento deste trabalho;
- Aos professores e funcionários do Instituto de Física, que de alguma forma colaboraram com este trabalho;
- Aos amigos de sala, em especial, aos do Laboratório de Estrutura Eletrônica, pela amizade e pelo ambiente descontraído;
- Aos meus amigos e familiares que sempre me apoiaram e encorajaram nos momentos difíceis;
- Agradeço à CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

# *Lista de Figuras*

1	Classificação dos nanotubos de carbono: (a) armchair, (b) zigzag, e (c) quiral. . . . .	p. 13
2	Estrutura planar de um nanotubo antes de ser enrolado. Conectando os pontos O e A, e B e B', têm-se o nanotubo. $\vec{OA}$ define o vetor quiral $\vec{C}_h$ , a figura corresponde a $\vec{C}_h = (4, 2)$ . . . . .	p. 14
3	Porfirinas consistem de quatro anéis pirrólicos ligados por pontes de meteno (a), com substituições em uma ou mais das posições X. Duas representações de heme em (b) e (c). As seis ligações coordenadas do átomo de ferro em (d). . . . .	p. 16
4	O grupo heme visto lateralmente. Esta visão mostra as duas ligações coordenadas do átomo de ferro perpendiculares a porfirina. Uma está ligada ao resíduo de Histidina e o outro é o sítio de ligação para o oxigênio. . . . .	p. 17
5	Ciclo de autoconsistência . . . . .	p. 29
6	Representação esquemática da base da ferroporfirina . . . . .	p. 44
7	Densidade de carga de spin up menos down na ferroporfirina . . . . .	p. 44
8	Densidade de carga total para a ferroporfirina . . . . .	p. 44
9	Níveis de energia e DOS da ferroporfirina . . . . .	p. 45
10	Densidade de estados projetada por subnível da ferroporfirina . . . . .	p. 46
11	Representação esquemática da base da zincoporfirina . . . . .	p. 47
12	Densidade de carga total da Zincoporfirina . . . . .	p. 47
13	Níveis de energia e DOS da zincoporfirina . . . . .	p. 47
14	Densidade de estados projetada por subnível da zincoporfirina . . . . .	p. 48
15	Célula de um nanotubo armchair (6,6) . . . . .	p. 49
16	Representação da vacância no nanotubo (6,6) . . . . .	p. 49



17	Defeito de Si na estrutura de um nanotubo (6,6) . . . . .	p. 49
18	Densidade de carga total do nanotubo (6,6) . . . . .	p. 50
19	Diferença entre estados de spin up e down da densidade de carga no nanotubo (6,6) com vacância . . . . .	p. 50
20	Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (6,6) perfeito . . . . .	p. 51
21	Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (6,6) com vacância . . . . .	p. 52
22	Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (6,6) com defeito de Si . . . . .	p. 52
23	Célula do nanotubo zigzag (10,0) . . . . .	p. 53
24	Representação da vacância no nanotubo (10,0) . . . . .	p. 53
25	Defeito de Si na estrutura do nanotubo (10,0) . . . . .	p. 53
26	Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (10,0) perfeito . . . . .	p. 54
27	Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (10,0) com vacância . . . . .	p. 54
28	Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (10,0) dopado com Si . . . . .	p. 55
29	Nanotubo (6,6) com a Ferroporfirina . . . . .	p. 58
30	Densidade de carga no plano do Fe sobre uma ligação C-C . . . . .	p. 59
31	Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (6,6) perfeito ligado a ferroporfirina . . . . .	p. 59
32	Nanotubo (6,6) com a Zincoporfirina . . . . .	p. 60
33	Densidade de carga no plano do Zn sobre a ligação C-C . . . . .	p. 60
34	Estrutura de banda e DOS do nanotubo (6,6) perfeito ligado a zincoporfirina . . . . .	p. 61
35	Nanotubo (6,6) com vacância interagindo com a Ferroporfirina . . . . .	p. 62
36	Densidade total de carga do nanotubo (6,6) com vacância ligado a ferroporfirina . . . . .	p. 62
37	Estrutura de banda e DOS do nanotubo (6,6) com vacância ligado a ferroporfirina . . . . .	p. 63
38	Nanotubo (6,6) com defeito de Si ligado a Ferroporfirina . . . . .	p. 63
39	Densidade de carga do nanotubo (6,6) dopado com Si ligado a ferroporfirina . . . . .	p. 64

40	Estrutura de banda e DOS do nanotubo (6,6) dopado com Si ligado a ferroporfirina . . . . .	p. 64
41	Nanotubo (6,6) com vacância interagindo com a Zincoporfirina . . . . .	p. 65
42	Densidade de carga do nanotubo (6,6) com vacância ligado a zincoporfirina	p. 65
43	Estrutura de bandas e DOS do nanotubo(6,6) com vacância ligado a zincoporfirina . . . . .	p. 66
44	Nanotubo (6,6) com defeito de Si ligado a Zincoporfirina . . . . .	p. 66
45	Densidade de carga do nanotubo (6,6) com defeito de Si ligado a zinco- porfirina . . . . .	p. 67
46	Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (6,6) com Si ligado a zincopor- firina . . . . .	p. 67
47	Nanotubo (10,0) perfeito com a Ferroporfirina . . . . .	p. 69
48	Densidade de carga no plano do Fe com a ligação C-C . . . . .	p. 69
49	Estrutura de banda e DOS do nanotubo (10,0) perfeito com a ferroporfirina	p. 70
50	Nanotubo (6,6) com a Zincoporfirina . . . . .	p. 70
51	Densidade de carga no plano do Zn com a ligação C-C . . . . .	p. 71
52	Estrutura de banda e DOS do nanotubo (10,0) perfeito com a zincoporfirina	p. 71
53	Nanotubo (10,0) com vacância interagindo com a Ferroporfirina . . . . .	p. 72
54	Densidade de carga no plano do Fe com o C da vacância . . . . .	p. 72
55	Estrutura de bandas e DOS do nanotubo(10,0) com vacância ligado a ferroporfirina . . . . .	p. 73
56	Nanotubo (10,0) com defeito de Si ligado a Ferroporfirina . . . . .	p. 73
57	Densidade de carga no plano do Si com o Fe . . . . .	p. 74
58	Estrutura de banda e DOS do nanotubo (10,0) com defeito de Si ligado a ferroporfirina . . . . .	p. 74
59	Nanotubo (10,0) com vacância interagindo com a Zincoporfirina . . . . .	p. 75
60	Densidade de carga no plano do Zn com o C da vacância . . . . .	p. 75

61	Estrutura de banda e DOS do nanotubo (10,0) com vacância ligado a zincoporfirina . . . . .	p. 76
62	Nanotubo (10,0) com defeito de Si ligado a Zincoporfirina . . . . .	p. 76
63	Densidade de carga no plano do Zn com o Si . . . . .	p. 77
64	Estrutura de banda e DOS do nanotubo (10,0) com defeito de Si ligado a zincoporfirina . . . . .	p. 77
65	PDOS de um átomo de carbono no nanotubo (6,6): (a) é o nanotubo perfeito, (b) o carbono com uma ligação pendente (Cdb) no nanotubo com uma vacância, e (c) o carbono ligado ao Si no nanotubo dopado com Si. . . . .	p. 80
66	PDOS do Cdb no nanotubo (6,6) com uma vacância: (a) é o nanotubo isolado, (b) o nanotubo ligado a ferroporfirina e (c) o nanotubo ligado a zincoporfirina. . . . .	p. 81
67	PDOS do Si no nanotubo (6,6) dopado com Si: (a) é o nanotubo isolado e (b) o nanotubo ligado a ferroporfirina. . . . .	p. 81
68	PDOS do Si no nanotubo (6,6) dopado com Si: (a) é o nanotubo isolado e (b) o nanotubo ligado a zincoporfirina. . . . .	p. 82
69	PDOS dos átomos de ferro e nitrogênio da ferroporfirina, onde: (a) é a ferroporfirina isolada, (b) a ferroporfirina ligada ao nanotubo (6,6) perfeito, (c) a ferroporfirina ligada ao nanotubo (6,6) com uma vacância e (d) a ferroporfirina ligada ao nanotubo (6,6) dopado com Si. . . . .	p. 83
70	PDOS dos átomos de zinco e nitrogênio da zincoporfirina, onde: (a) é a zincoporfirina isolada, (b) a zincoporfirina ligada ao nanotubo (6,6) perfeito, (c) a zincoporfirina ligada ao nanotubo (6,6) com uma vacância e (d) a zincoporfirina ligada ao nanotubo (6,6) dopado com Si. . . . .	p. 83
71	PDOS de um átomo de carbono no nanotubo (10,0): (a) é o nanotubo perfeito, (b) o carbono com uma ligação pendente (Cdb) no nanotubo com uma vacância, e (c) o carbono ligado ao Si no nanotubo dopado com Si. . . . .	p. 84
72	PDOS do Cdb no nanotubo (10,0) com uma vacância: (a) é o nanotubo isolado, (b) o nanotubo ligado a ferroporfirina e (c) o nanotubo ligado a zincoporfirina. . . . .	p. 85

73	PDOS do Si no nanotubo (10,0) dopado com Si: (a) é o nanotubo isolado e (b) o nanotubo ligado a ferroporfirina. . . . .	p. 86
74	PDOS do Si no nanotubo (10,0) dopado com Si: (a) é o nanotubo isolado e (b) o nanotubo ligado a zincoporfirina. . . . .	p. 87
75	PDOS dos átomos de ferro e nitrogênio da ferroporfirina, onde: (a) é a ferroporfirina isolada, (b) a ferroporfirina ligada ao nanotubo (10,0) perfeito, (c) a ferroporfirina ligada ao nanotubo (10,0) com uma vacância e (d) a ferroporfirina ligada ao nanotubo (10,0) dopado com Si. . . . .	p. 88
76	PDOS dos átomos de zinco e nitrogênio da zincoporfirina, onde: (a) é a zincoporfirina isolada, (b) a zincoporfirina ligada ao nanotubo (10,0) perfeito, (c) a zincoporfirina ligada ao nanotubo (10,0) com uma vacância e (d) a zincoporfirina ligada ao nanotubo (10,0) dopado com Si. . . . .	p. 88

# *Lista de Tabelas*

- 1 Tabela de comparação das energias de formação,  $E_{form}$ , distância entre C-C no pentágono no caso da vacância ou Si-C no caso da dopagem,  $d$ , e magnetização,  $m$ , considerando a densidade de defeito, Dens. . . . . p. 56
- 2 Tabela de energia de ligação para sistemas com parâmetros de 150 Ry de Meshcutoff e 0.1 eV de Energyshift, E lig 1, e parâmetros de 200 Ry e 0.05 eV, E lig 2 . . . . . p. 57
- 3 Tabela de comparação do nanotubo (6,6) das energias de ligação,  $E_{lig}$ , distância de ligação,  $d$ , e magnetização,  $m$ . . . . . p. 68
- 4 Tabela de comparação do nanotubo (10,0) das energias de ligação,  $E_{lig}$ , distância de ligação,  $d$ , e magnetização,  $m$ . . . . . p. 78

# *Sumário*

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	p. 10
1.1	Estrutura dos nanotubos de carbono . . . . .	p. 12
1.2	Porfirinas . . . . .	p. 15
<b>2</b>	<b>Teoria Quântica</b>	p. 19
2.1	Equação de Schrödinger . . . . .	p. 19
2.2	Minimização do funcional da energia . . . . .	p. 21
<b>3</b>	<b>Teoria do Funcional da Densidade</b>	p. 24
3.1	Teoremas Hohenberg-Kohn . . . . .	p. 24
3.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	p. 27
3.3	Aproximações para o termo de troca-correlação . . . . .	p. 30
3.3.1	LDA (Local Density Approximation) . . . . .	p. 30
3.3.2	GGA (Generalized Gradient Approximation) . . . . .	p. 31
3.4	Teorema de Hellmann-Feynman . . . . .	p. 32
<b>4</b>	<b>Pseudopotencial</b>	p. 34
4.1	Ondas planas ortogonalizadas . . . . .	p. 34
4.2	Pseudopotencial de Troullier e Martins . . . . .	p. 37
<b>5</b>	<b>SIESTA</b>	p. 39
<b>6</b>	<b>Resultados</b>	p. 42
6.1	Introdução . . . . .	p. 42

6.2	Porfirinas . . . . .	p. 43
6.2.1	Ferroporfirina . . . . .	p. 43
6.2.2	Zincoporfirina . . . . .	p. 46
6.3	Nanotubos de carbono . . . . .	p. 48
6.3.1	Nanotubo (6,6) . . . . .	p. 49
6.3.2	Nanotubo (10,0) . . . . .	p. 52
6.4	Interação dos nanotubos com as porfirinas . . . . .	p. 56
6.4.1	Nanotubo (6,6) perfeito interagindo com as porfirinas . . . . .	p. 57
6.4.2	Nanotubo (6,6) com defeito interagindo com as porfirinas . . . . .	p. 61
6.4.3	Nanotubo (10,0) perfeito interagindo com as porfirinas . . . . .	p. 68
6.4.4	Nanotubo (10,0) com defeito interagindo com as porfirinas . . . . .	p. 72
6.5	PDOS dos sistemas com nanotubo (6,6) . . . . .	p. 78
6.6	PDOS dos sistemas com nanotubo (10,0) . . . . .	p. 84
<b>7</b>	<b>Conclusão</b>	p. 89
<b>8</b>	<b>Referências</b>	p. 91

# 1 *Introdução*

A descoberta dos nanotubos de carbono é uma consequência de uma série de estudos sobre novas estruturas de carbono durante a década de 80, culminando na descoberta dos fulerenos,  $C_{60}$ , em 1985 por Kroto e Smalley [1]. Em 1990, em um workshop sobre compostos de carbono, discussões estimularam Smalley a especular sobre a existência de nanotubos de dimensões comparáveis às do  $C_{60}$  [2]. Foi no ano seguinte que foi proposto um modelo teórico, por Desselhaus, para nanotubos de carbono encapados nas extremidades por fulerenos, em uma apresentação oral de um workshop de fulerenos na Filadélfia [2]. Porém o grande marco na história dos nanotubos se deu com o trabalho de Iijima [3], no mesmo ano, relatando a descoberta de objetos tubulares via TEM (microscopia de transmissão eletrônica), numa amostra de fulerenos produzidos via descarga de arco. Estes objetos tubulares consistiam de várias camadas de cilindros de carbono concêntricos, com distâncias típicas de interação de Van der Waals. Esta estrutura hoje é denominada de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*multi walled carbon nanotubes* - MWCNT). Nanotubos de parede única (SWCNT) foram sintetizados somente em 1993 [4,5] com o uso de catalisadores metálicos.

Um nanotubo de carbono SWCNT pode ser descrito como uma folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica, de modo que, sua estrutura seja unidimensional com simetria axial, exibindo uma conformação espiral chamada de quiralidade. Detalhes a respeito da geometria e estrutura dos nanotubos serão discutidos na próxima seção.

O grande interesse sobre os nanotubos se deve em grande parte às suas propriedades únicas, tanto mecânicas quanto eletrônicas. Uma destas propriedades é o caráter eletrônico do nanotubo poder ser tanto metálico quanto semicondutor dependendo de sua quiralidade. Também por serem muito estáveis, devido a fortes ligações covalentes nas quais ocorrem hibridização do tipo  $sp^2$  nos átomos de carbono. Isto faz com que os nanotubos possuam uma excepcional resistência física. Outra propriedade de grande interesse é a grande capacidade em formas metálicas do nanotubo em transportar corrente, que pode ser relacionada com o transporte balístico, como já observado em baixas temperaturas [2].



Atualmente existem diversas maneiras para a síntese de nanotubos. Entre as mais utilizadas temos a *Laser ablation*, realizada em 1996 [6] produzindo mais de 70% de SWCNT. Esta técnica consiste em um alvo com baixa concentração de átomos de cobalto-níquel, e alta concentração de carbono, em um forno a  $1200^{\circ}\text{C}$ . Dois pulsos evaporam parte do alvo formando uma fuligem que, por um fluxo de gás de argônio, é levada para o interior do forno onde é coletada por uma ponta resfriada a água. Temos também o método de descarga de arco [7], onde duas barras de carbono operadas em alta pressão com um fluxo de gás resfriado, são separadas por uma distância de 1 mm. Aplica-se uma tensão de 20-25 V entre elas criando uma corrente de 50-120 A que vaporiza o carbono em um plasma, criando uma fuligem de nanotubos no eletrodo negativo. E o método de deposição química a vapor, no qual temos uma fonte de carbono em estado gasoso, metano ou monóxido de carbono, que passa por um forno aquecido a  $900^{\circ}\text{C}$ , liberando assim átomos de carbono que se difundem na superfície de um dispositivo que possui partículas catalisadoras de Fe, Ni ou Co. Os átomos de carbono grudam-se às partículas catalisadoras e formam as estruturas dos nanotubos.

A síntese dos nanotubos é apenas parte da ciência necessária para a fabricação e utilização dos tubos. Outra parte essencial é a funcionalização destes, que consiste em separar os nanotubos de diferentes quiralidades e modificar suas propriedades eletrônicas de uma maneira controlável. Existem dois tipos de funcionalização: a covalente, que muda drasticamente a estrutura eletrônica e perturba fortemente as propriedades químicas e mecânicas, e a não covalente, que é facilmente reversível por não possuir ligações químicas, não altera significativamente a estrutura atômica do nanotubo, e mantém a estrutura eletrônica do nanotubo com pequenas alterações. De fato, diversos trabalhos foram realizados com o intuito de estudar a interação destes nanotubos com diferentes estruturas tais como: superfícies [8], átomos externos [9], e moléculas [10]. Em particular temos a interação de nanotubos de carbono com moléculas orgânicas [11-14] assim como também foi realizado no presente trabalho.

O estudo teórico de Fagan [13], mostra a interação de uma molécula orgânica com um nanotubo semicondutor (10,0) dopado com um átomo de Si. O interesse em se dopar o nanotubo de carbono está em criar um sítio de adsorção de moléculas, que facilita a formação de ligação química. Também no presente trabalho estudamos a criação de sítios de adsorção de Si e de defeito do tipo vacância para a funcionalização covalente do nanotubo. Em nosso trabalho assim como no de Fagan, vimos que ocorre ligação química da ferroporfirina devido a presença de defeitos, porém, em nosso trabalho, vimos também que isso não ocorre com a zincoporfirina. Temos, além disso, outros estudos experimen-

tais que mostram a funcionalização de nanotubos de carbono com porfirinas [14-16]. Em particular vemos que no estudo realizado por Huaping Li [14] existe uma funcionalização não covalente de nanotubos semicondutores com porfirinas de base livre, ou seja, sem metal de transição em seu centro. Porém, não vemos esta interação com as zincoporfirinas utilizando este mesmo método. Já nos trabalhos experimentais [15,16] pode-se ver diferentes métodos que permitem a funcionalização não covalente de zincoporfirina e outras metaloporfirinas com o nanotubo de carbono.

As aplicações dos nanotubos são as mais variadas, devido a propriedade de emissão de campo dos filmes formados por nanotubos de multicamada [17], existe a possibilidade da confecção de *displays* de tela plana e de lâmpadas feitas de nanotubos de multicamada que operem num princípio de emissão de campo. Um protótipo desta lâmpada foi apresentado por Yahachi Saito e colaboradores na Universidade de MiC no Japão [18]. Existe também uma grande gama de dispositivos eletrônicos nanoestruturados que podem ser construídos, utilizando o fato de que a ordem do diâmetro dos nanotubos pode chegar a alguns nanômetros. Dispositivos como diodos, retificadores, transistores de um único elétron e transistores de efeito de campo (*Field effect transistor* - FET). No trabalho de Hecht [19] podemos ver que o FET já é uma realidade, foi desenvolvido um FET com nanotubos SWCNT crescidos por deposição química de vapor funcionalizados com zincoporfirinas. Estes SWCNT foram fabricados sobre lâminas de silício, formando pequenas redes de nanotubos conectadas por eletrodos fonte-dreno de Pd/Cr termalmente evaporados.

Na próxima seção veremos como são formadas as estruturas dos nanotubos partindo de folhas de grafenos, e as diferenças básicas entre nanotubos de diferentes quiralidades.

## 1.1 Estrutura dos nanotubos de carbono

Um nanotubo de parede única é definido por uma folha de grafeno com um diâmetro, que varia desde alguns poucos angstroms podendo chegar até mais de 10 nanômetros. Levando em consideração que a razão entre o comprimento e o diâmetro do nanotubo é da ordem de  $10^4$ - $10^5$ , os nanotubos podem ser considerados como sendo nanoestruturas unidimensionais.

A estrutura da folha de grafeno é formada por anéis de carbono de seis átomos (hexágonos), que, quando formado o cilindro, possuirão diferentes orientações em relação ao eixo do nanotubo. Três exemplos são mostrados na figura (1). Nesta figura podemos ver que a direção destes hexágonos pode ser tomada arbitrariamente, não distorcendo a

estrutura destes, exceto devido a curvatura do tubo.

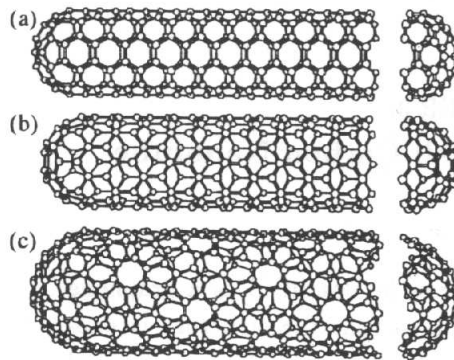


Figura 1: Classificação dos nanotubos de carbono: (a) armchair, (b) zigzag, e (c) quiral.

Podemos definir inicialmente dois tipos de nanotubos, os quirais e os aquirais. Os aquirais são aqueles cuja imagem espelhada possui uma estrutura idêntica à original. Existem dois casos de nanotubos aquirais, armchair e zig-zag, conforme pode ser vistos na figura (1) (a) e (b). Nanotubos quirais possuem simetria espiral que não pode ser superposta em sua imagem espelhada. Por fim, teremos nanotubos de diferentes diâmetros e quiralidades, o que influenciará diretamente em suas propriedades.

Na figura (2) mostramos uma folha de grafeno, que enrolada juntando os pontos O e A forma a estrutura cilíndrica do nanotubo. O eixo do cilindro estará no vetor  $\vec{OB}$ . Aqui temos o vetor quiral  $\vec{C}_h$  que determinará a quiralidade do nanotubo,

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad 0 < m < n, \quad (1.1)$$

sendo  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  os vetores unitários da rede do grafeno, e n e m números inteiros.

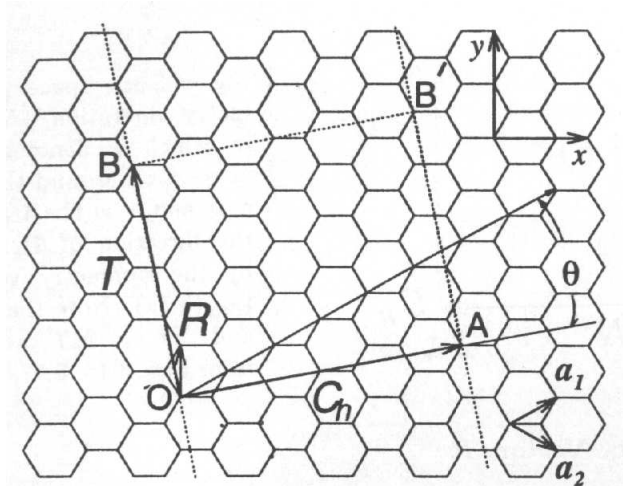


Figura 2: Estrutura planar de um nanotubo antes de ser enrolado. Conectando os pontos O e A, e B e B', têm-se o nanotubo.  $\vec{OA}$  define o vetor quiral  $\vec{C}_h$ , a figura corresponde a  $\vec{C}_h = (4, 2)$ .

O vetor quiral será então definido por  $\vec{OA}$ , e o de translação por  $\vec{OB}$ . Na figura (2) temos um exemplo de nanotubo de quiralidade  $(4,2)$ , que pode ser visualizado devido ao vetor quiral ser a soma de 4  $\vec{a}_1$  mais 2  $\vec{a}_2$ . Um nanotubo armchair ocorre quando temos  $n = m$ , resultando em um vetor quiral  $\vec{C}_h = (n, n)$ . No caso do zigzag teremos  $m = 0$  resultando em  $\vec{C}_h = (n, 0)$ .

O diâmetro do tubo será dado por,

$$d_t = \frac{L}{\pi}, L = |\vec{C}_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (1.2)$$

onde L é o perímetro da circunferência do nanotubo.

Pode-se ver claramente que  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  não são ortogonais, resultando em um produto interno de,

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = a^2, \quad \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = \frac{a^2}{2}, \quad (1.3)$$

sendo a constante da rede  $a = 2.49\text{Å}$ .

O ângulo quiral  $\theta$  é definido como o ângulo entre  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ , com  $\theta$  variando entre 0 e 30 graus. Logo,

$$\cos\theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h||\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}. \quad (1.4)$$

Teremos então que os nanotubos com ângulo quiral  $\theta = 0^\circ$  serão zigzag, e os com  $\theta = 30^\circ$  serão armchair. Uma importante característica dos nanotubos armchair está no fato deles serem sempre metálicos independentemente de sua quiralidade, enquanto os demais nanotubos serem em sua maioria semicondutores. A condição para se obter nanotubos metálicos é que  $(2n + m)$  seja múltiplo de 3. ou seja,

$$(2n + m) = 3i \quad (1.5)$$

sendo  $i$  um número inteiro. Os nanotubos zigzag  $(n,0)$  serão metálicos somente quando  $n$  for múltiplo de 3.

Na próxima seção faremos uma breve descrição da estrutura das porfirinas.

## 1.2 Porfirinas

O oxigênio é muito pouco solúvel em soluções aquosas e não pode ser transportado para os tecidos se for simplesmente dissolvido na corrente sangüínea. A difusão do oxigênio através dos tecidos é ineficaz para grandes distâncias. Logo, para o transporte de oxigênio em animais multicelulares são necessárias proteínas que possam transportar e guardar oxigênio. Para que as moléculas de oxigênio possam se ligar às proteínas são necessários metais de transição que permitam a ligação reversível das moléculas de oxigênio (entre eles o ferro e o cobre). No entanto, o ferro livre promove a formação de espécies de oxigênio altamente reativas que podem danificar o DNA e outras macromoléculas, por isso o ferro deve estar ligado em formas que o tornem menos reativo. Em organismos multicelulares o ferro costuma ser incorporado a um grupo prostético<sup>1</sup> ligado a proteína chamado heme.

O grupo heme está presente na mioglobina, hemoglobina, citocroma e várias outras proteínas denominadas proteínas heme. Este consiste de uma estrutura complexa de um anel tetrapirrólico, chamado porfirina, que se liga a um único átomo de ferro em seu estado ferroso ( $Fe^{2+}$ ) Como podemos ver na figura (3). Devido ao caráter aromático da porfirina os elétrons ficam delocalizados ao longo dos anéis. O átomo de ferro possui seis coordenadas de ligação, quatro com os átomos de nitrogênio que são parte do anel

---

<sup>1</sup>Um grupo prostético é um composto permanentemente associado a uma proteína que contribui para o seu funcionamento.

porfirínico e duas perpendiculares a porfirina. Os átomos coordenados de nitrogênio ajudam a prevenir a conversão do ferro heme para o seu estado férrico ( $Fe^{3+}$ ), no qual não se liga ao oxigênio.

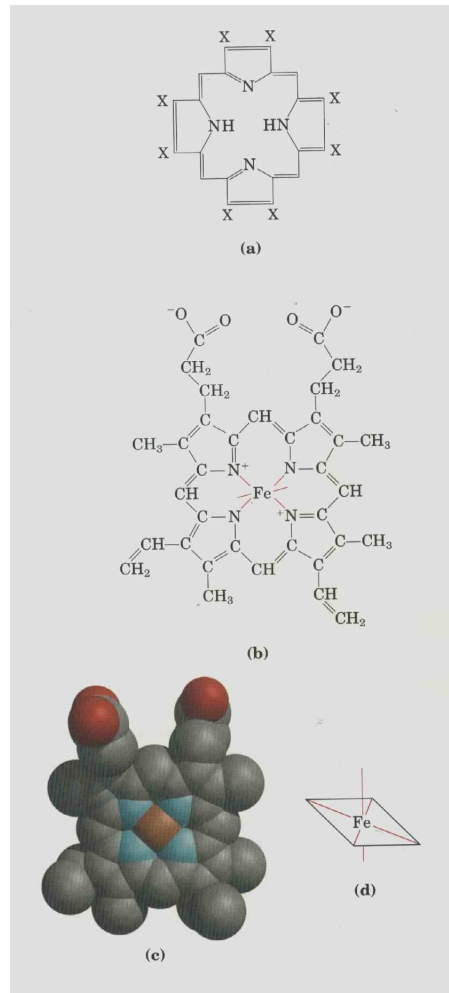


Figura 3: Porfirinas consistem de quatro anéis pirrólicos ligados por pontes de meteno (a), com substituições em uma ou mais das posições X. Duas representações de heme em (b) e (c). As seis ligações coordenadas do átomo de ferro em (d).

Em moléculas heme livres a reação com oxigênio em uma das duas ligações coordenadas livres do ferro (perpendicular ao plano da porfirina), pode resultar em uma conversão irreversível de  $Fe^{2+}$  para  $Fe^{3+}$ . No caso de proteínas que contenham hemes esta reação é prevenida envolvendo a molécula profundamente na estrutura da proteína, restringindo assim o acesso às duas ligações livres. Uma dessas ligações será ocupada por um nitrogênio de uma cadeia lateral de um resíduo de Histidina, a outra é um sítio de ligação para o oxigênio molecular. Outras moléculas possuem mais afinidade para se ligar ao heme, (como CO e NO), o que excluiria o oxigênio molecular, explicitando assim a alta

toxicidade do CO para organismos aeróbicos, e justificando a posição da heme envolvida na proteína. (Razão pela qual podemos descartar a ligação do nanotubo de carbono a hemoglobina ou outras proteínas que contenham a porfirina.)

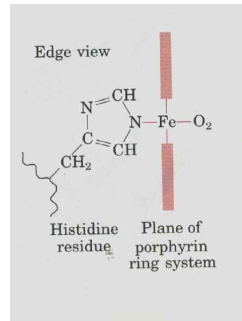


Figura 4: O grupo heme visto lateralmente. Esta visão mostra as duas ligações coordenadas do átomo de ferro perpendiculares a porfirina. Uma está ligada ao resíduo de Histidina e o outro é o sítio de ligação para o oxigênio.

No presente trabalho os cálculos foram feitos para a base das porfirinas (os quatro anéis pirrólicos com um metal de transição no centro) tendo o ferro e o zinco como átomos centrais.

Estudos recentes mostram que a DFT (teoria do funcional da densidade), teoria utilizada no presente trabalho, é parcialmente limitada para a predição da multiplicidade de estados fundamentais da ferroporfirina pentacoordenada [20]. Enquanto para casos do ferro hexacoordenado, temos dados experimentais que condizem com a predição da DFT de um estado fundamental do tipo singlete. Para alguns casos do ferro pentacoordenado foi constatado que em certos sistemas a DFT irá favorecer configurações de baixo spin, enquanto as evidências experimentais apontam para diferentes estados de spin energéticos. Por exemplo, a porfirina ligada a imidazole estará no estado quintupletto segundo dados experimentais, mas a DFT prediz o estado tripleto para este sistema. Esta limitação poderá levar a uma superestimação da energia de ligação, para sistemas em que o ferro é ligado quimicamente ao nanotubo, porém, não representa alteração significativa na estrutura eletrônica do sistema como um todo, validando assim a nossa abordagem.

A utilização de porfirinas sintetizadas artificialmente para a aplicação em dispositivos variados é um campo já bem explorado. Pesquisas nesta área desenvolveram aparatos tais como sensores de gás [21] e eletroquímicos [22], e componentes integrantes para a conversão de energia solar [23].

No capítulo 2 apresentaremos uma breve descrição a respeito da problemática da

teoria quântica aplicada a sistemas multieletrônicos, assim como algumas aproximações e o formalismo utilizado em nosso estudo.



## 2 *Teoria Quântica*

A teoria quântica, formulada no primeiro quarto do século XX, nos possibilita o estudo de sistemas microscópicos tais como: moléculas; sólidos e partículas elementares. Teve seu início em 1900 com a apresentação do artigo "Sobre a teoria da lei de Distribuição de Energia do Espectro Normal" por Max Planck [24], e sua elaboração moderna se deve principalmente aos trabalhos de Schrödinger publicados em 1926.

O problema fundamental da quântica se deve ao fato de que a equação de Schrödinger pode ser resolvida exatamente somente para poucos casos simples, como por exemplo um oscilador harmônico ou duas partículas, onde ambos os casos podem ser resolvidos analiticamente; ou ainda para algumas poucas partículas que pode se resolver numericamente. Para o caso de sistemas de muitos corpos são necessárias diversas aproximações, que nos permitem soluções com um grau de precisão satisfatório.

O interesse principal em se resolver a equação de Schrödinger está em encontrar a função de onda  $\psi$ , a partir desta, calcular a estrutura eletrônica do sistema, o que possibilita a determinação das propriedades físicas de interesse.

A seguir serão discutidos aspectos elementares da teoria, também discutiremos as aproximações necessárias para se realizar os cálculos de forma numérica para sistemas de muitos corpos, assim como foram utilizadas nos cálculos deste trabalho.

### 2.1 Equação de Schrödinger

Para o estudo de estrutura eletrônica da matéria estuda-se sistemas compostos por moléculas, átomos e suas interações. Para tal, a resolução da equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons se torna necessária, porém, para a maioria dos sistemas não se está interessado na dependência no tempo, podendo assim se limitar à equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (2.1)$$

Onde,  $\Psi = \Psi(\vec{r}, \vec{R})$ , é a função de onda de vários corpos, tanto dos elétrons,  $\vec{r}$ , quanto dos núcleos,  $\vec{R}$ ,  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano e E o autovalor da energia para o sistema.

O hamiltoniano neste caso pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (2.2)$$

no qual,

$$\hat{T}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2, \quad (2.3)$$

é o operador energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T}_n = \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \quad (2.4)$$

é o operador energia cinética dos núcleos,

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.5)$$

é a interação elétron-elétron,

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}, \quad (2.6)$$

é a interação elétron-núcleo,

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \quad (2.7)$$

é a interação núcleo-núcleo.

Este hamiltoniano não pode ser resolvida exatamente para sistemas complexos de muitos corpos. Portanto, para se possibilitar o cálculo destes sistemas são necessárias aproximações que simplifiquem esta hamiltoniana sem perda de precisão. As principais

aproximações utilizadas neste trabalho foram: aproximação de Born-Oppenheimer [25], na qual desassociamos o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos; teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* - DFT), na qual utilizamos a função densidade eletrônica para o tratamento das interações entre elétrons; Pseudopotencial [26], separação dos orbitais próximos ao núcleo dos orbitais de valência; conjunto de base, expansão dos autoestados da hamiltoniana; supercélulas, tratamento de sistemas periódicos; algoritmo com subrotinas autoconsistentes para o cálculo computacional.

Na aproximação de Born-Oppenheimer (ou adiabática) consideramos as massas dos núcleos muito maiores que as massas dos elétrons,  $\frac{M_\alpha}{m} \gg 1$ , e as velocidades dos núcleos muito menores que as dos elétrons,  $\frac{v_e}{v_n} \gg 1$ , de modo que em qualquer momento os elétrons estarão em seu estado fundamental para uma dada configuração nuclear instantânea. Assim pode-se desconsiderar o termo de energia cinética dos núcleos no hamiltoniano e separar a parte eletrônica da nuclear,

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V_{R\alpha}^{ext}(\vec{r}) \quad (2.8)$$

onde o termo  $V^{ext}$  representa o potencial devido a parte nuclear,

$$V^{ext} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (2.9)$$

Desse modo a parte nuclear pode ser vista como um potencial fixo externo aos elétrons, e a resolução da equação de Schrödinger se limita a resolução apenas da parte eletrônica do sistema.

## 2.2 Minimização do funcional da energia

Para um dado autoestado  $\Psi$ , a expressão independente do tempo para qualquer observável é o valor esperado de um operador  $\hat{O}$ , que envolve uma integral sobre todas as coordenadas espaciais, e soma sobre todas de spin,

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int \Psi^* \hat{O} \Psi d^3r}{\int \Psi^* \Psi d^3r}. \quad (2.10)$$

Para calcular a energia total de um sistema calcula-se o valor esperado da hamiltoni-

ana,

$$E[\Psi] = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (2.11)$$

como cada medida particular da energia nos dá um autovalor de  $\hat{H}$ , temos que

$$E[\Psi] \geq E_0, \quad (2.12)$$

onde a energia  $E_0$  é a energia do estado fundamental. Uma minimização do funcional  $E[\Psi]$  em relação às funções de onda permitidas resultará no estado fundamental  $\Psi_0$  de energia  $E[\Psi_0]$ ,

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi]. \quad (2.13)$$

Sabendo que os autoestados da hamiltoniana são pontos estacionários (pontos de sela ou mínimo) da energia temos então,

$$\delta E = 0. \quad (2.14)$$

A condição de normalidade ( $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ ) pode ser imposta utilizando o método de multiplicadores de Lagrange,

$$\delta[\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E(\langle \Psi | \Psi \rangle - 1)] = 0, \quad (2.15)$$

considerando então uma variação no auto-estado de  $\langle \Psi + \delta\Psi |$  teremos:

$$\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0. \quad (2.16)$$

Esta equação deve ser satisfeita para qualquer  $\langle \delta\Psi |$ , o que nos leva de volta a equação (2.1).

Portanto, para a obtenção da função de onda do estado fundamental deve-se minimizar a energia total em função dos parâmetros de  $\Psi$ , com o vínculo de que a função de onda deve obedecer a simetria do potencial e as leis de conservação.

Porém, ainda assim não se é possível calcular a função de onda para muitos corpos, e mais simplificações para a equação de Schrödinger são necessárias. Ao longo do desenvolvimento da teoria quântica moderna vários métodos foram propostos, no entanto com várias dificuldades técnicas para aplicações práticas, o método utilizado neste trabalho foi o DFT, que é o mais utilizado atualmente para o estudo de estrutura eletrônica, este será apresentado no próximo capítulo assim como o ciclo autoconsistente que possibilita sua aplicação prática.

## 3 Teoria do Funcional da Densidade

A premissa da teoria do funcional da densidade é a de que qualquer propriedade de um sistema de várias partículas interagentes pode ser conhecida a partir do conhecimento da função densidade eletrônica,  $n_0(\vec{r})$ . Isto reduz o problema de se achar a função de onda de vários corpos para a obtenção da função densidade eletrônica do estado fundamental para um sistema de vários corpos.

### 3.1 Teoremas Hohenberg-Kohn

Inicialmente a idéia de se tratar um sistema considerando a densidade eletrônica foi proposta nos trabalhos de Thomas e Fermi a partir de 1927. Porém o modelo era muito simples pois não previa ligações moleculares, e a precisão para átomos não era tão alta como em outros métodos.

No entanto a situação mudou com a publicação do trabalho de Hohenberg e Kohn [27] em 1964, no qual foram demonstrados dois teoremas que provaram que para estados fundamentais o modelo de Thomas-Fermi [28] pode ser visto como uma aproximação de uma teoria exata, a DFT. Os teoremas são os seguintes:

**Teorema I:** Para um sistema qualquer de partículas interagentes sob um potencial  $v(\vec{r})$ , o potencial é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ .

A prova se dá por *reductio ad absurdum*. Primeiramente vamos considerar a seguinte hamiltoniana,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \quad (3.1)$$

onde  $\hat{T}$  é a energia cinética eletrônica,  $\hat{V}$  um potencial externo e  $\hat{U}$  a repulsão eletrônica.

Definimos a densidade eletrônica conforme (2.10),

$$n(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3 r_1 \dots d^3 r_N, \quad (3.2)$$

e o potencial por,  $\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i)$ . Logo,

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 v(\vec{r}_i) d^3 r_1 \dots d^3 r_N = \int n_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r. \quad (3.3)$$

Agora, considerando dois diferente potenciais  $v(\vec{r})^{(1)}$  e  $v(\vec{r})^{(2)}$  que diferem por mais de uma constante e levam a mesma densidade de estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ . Cada potencial leva a uma diferente hamiltoniana,  $\hat{H}^{(1)}$  e  $\hat{H}^{(2)}$ , que possuem diferentes estados fundamentais,  $\Psi^{(1)}$  e  $\Psi^{(2)}$ , e hipoteticamente levam à mesma densidade  $n_0(\vec{r})$ . Como  $\Psi^{(2)}$  não é o estado fundamental de  $\hat{H}^{(1)}$ ,

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (3.4)$$

Isto se deve ao fato de estarmos considerando o caso não-degenerado. Pode-se reescrever o último termo como,

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (3.5)$$

$$= E^{(2)} + \langle \Psi^{(2)} | \hat{V}^{(1)} - \hat{V}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (3.6)$$

$$(3.7)$$

que segundo (3.3) e (3.4) temos,

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3 r [v^{(1)}(\vec{r}) - v^{(2)}(\vec{r})] n_0(\vec{r}). \quad (3.8)$$

Refazendo-se os mesmos passos para  $E^{(2)}$  obtêm-se análogamente,

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3 r [v^{(2)}(\vec{r}) - v^{(1)}(\vec{r})] n_0(\vec{r}). \quad (3.9)$$

A soma de (3.8) com (3.9) leva a inconsistência,

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)}. \quad (3.10)$$

Logo o potencial  $v(\vec{r})$  é um funcional único da densidade  $n_0(\vec{r})$ , assim como a hamiltoniana que é definida por  $v(\vec{r})$ . Assim obtendo a densidade  $n_0(\vec{r})$  obtêm-se a função de onda  $\Psi$  que possibilita o cálculo de todas as observáveis do sistema.

**Teorema II:** Pode-se definir um funcional para a energia  $E[n]$  válido pra qualquer potencial externo  $v(\vec{r})$ . Para um dado  $v(\vec{r})$  a energia do estado fundamental do sistema será o mínimo global deste funcional, e a densidade  $n(\vec{r})$  que minimiza este funcional será a densidade do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ .

Sendo  $\Psi$  um funcional de  $n(\vec{r})$ , assim também serão as energias cinética e de interação. Definindo então,

$$F[n(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad (3.11)$$

onde  $F[n]$  é um potencial universal que independe do potencial externo. Pode-se definir a partir deste um funcional para a energia,

$$E_v[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d(\vec{r}) + F[n]. \quad (3.12)$$

que para determinado valor de  $n(\vec{r})$  teremos a energia do estado fundamental.

Sabe-se que para um sistema de N partículas o funcional de  $\Psi'$  para a energia,

$$E[\Psi'] = \langle \Psi' | \hat{V} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} | \Psi' \rangle \quad (3.13)$$

terá o mínimo no estado fundamental  $\Psi$ . Considerando  $\Psi'$  como um estado fundamental para um diferente potencial externo  $v'(\vec{r})$  teremos,

$$E[\Psi] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d(\vec{r}) + F[n] < \quad (3.14)$$

$$E[\Psi'] = \int v(\vec{r})n'(\vec{r})d(\vec{r}) + F[n'] \quad (3.15)$$

O que prova que a energia para a densidade do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$  será de fato menor do que para qualquer outra densidade  $n(\vec{r})$ .



Também conclui-se que, se o funcional  $F[n]$  for conhecido pode-se calcular o estado fundamental através da minimização da energia total do sistema em relação a função densidade  $n(\vec{r})$ .

## 3.2 Equações de Kohn-Sham

Com os teoremas de Hohenberg-Kohn têm-se uma formulação geral da teoria para o problema de muitos corpos, porém, uma estratégia para o uso de  $E[n]$  para o cálculo de estrutura eletrônica só foi apresentada posteriormente no trabalho de Kohn-Sham [29] em 1965. A proposta é substituir o problema original de muitos corpos por um problema auxiliar de partículas independentes.

Inicialmente devemos reescrever o funcional  $F[n]$  separando a parte coulombiana clássica,

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[n] \quad (3.16)$$

de modo que,

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[n], \quad (3.17)$$

Aqui,  $\int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r$ , é o potencial externo e  $\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'$  é a interação entre elétrons, também chamado de potencial de Hartree. O termo  $G[n]$  é também um funcional universal que pode ser escrito da forma,

$$G[n] \equiv T_0[n] + E_{xc}[n]. \quad (3.18)$$

O termo  $T_0[n]$  refere-se a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, e  $E_{xc}[n]$  as energias de troca e correlação de um sistema interagente com densidade  $n(\vec{r})$ . A fórmula exata do termo  $E_{xc}[n]$  não é conhecida.

Considerando o funcional da energia

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + T_0[n] + \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))d^3r \quad (3.19)$$

e o vínculo de que a carga eletrônica seja fixa,  $\int n(\vec{r})d^3r = N$ , usaremos a condição de extremo para escrever,

$$\delta \left( E[n] - \mu \left[ \int n(\vec{r})d^3r - N \right] \right) = 0, \quad (3.20)$$

que nos leva a

$$\int \delta n(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta n} + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}(n) - \mu \right\} d^3r = 0, \quad (3.21)$$

onde

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}, \quad \text{e} \quad (3.22)$$

$$T_0[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r. \quad (3.23)$$

Utilizando a densidade de carga auxiliar,  $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2$ , podemos obter uma solução para (3.21) resolvendo a equação de Schödinger para uma partícula

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[n] \right) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i \quad (3.24)$$

$$h^{KS} \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i \quad (3.25)$$

sendo  $v^{KS}$  o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por

$$v^{KS} = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}(n). \quad (3.26)$$

Uma vez que  $v^{KS}$  dependerá de  $n$  que por sua vez dependerá de  $v^{KS}$ , resolveremos o problema através de um ciclo autoconsistente, primeiramente escolhe-se um valor inicial arbitrário para  $n(\vec{r})$ , então calcula-se a função de onda a partir de (3.24), agora utilizando esta nova função de onda calcula-se uma nova densidade de carga que poderá ser a mesma da inicial, caso isto ocorra o resultado está correto, caso contrário repete-se o ciclo mais uma vez. Uma representação gráfica deste ciclo pode ser vista na figura (5).

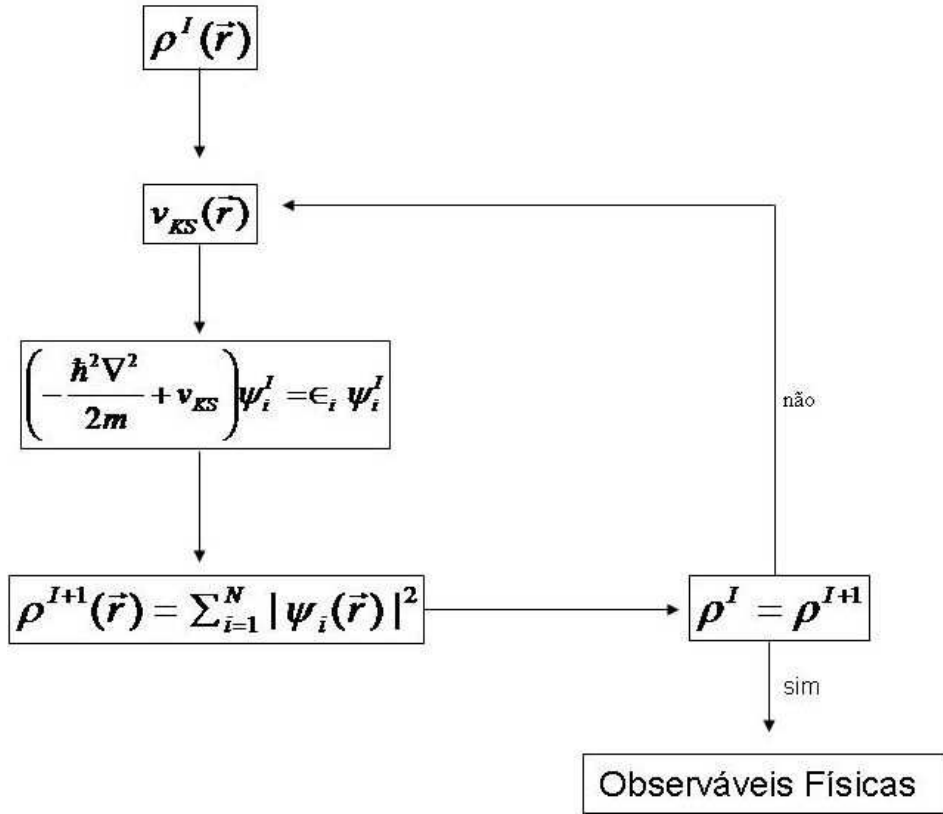


Figura 5: Ciclo de autoconsistência

Após o término do ciclo pode-se calcular a energia total do sistema retornando-se a (3.24):

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}(n) \right) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i; \quad (3.27)$$

multiplica-se à esquerda por  $\Psi_i^*$  e integra-se em todo o espaço somando sobre todos os orbitais ocupados

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T[n] + \int v(\vec{r})n d^3r + \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int v_{xc}(n) d^3r. \quad (3.28)$$

Comparando esta equação com (3.19) teremos

$$E[n] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int n(\vec{r})[\epsilon_{xc}(n) - v_{xc}(n)] d^3r \quad (3.29)$$

que é o funcional  $E[n]$  escrito em função dos autovalores  $\epsilon_i$ .

### 3.3 Aproximações para o termo de troca-correlação

Para o cálculo em DFT ainda é necessário conhecer o termo  $E_{xc}[n]$  para que seja possível a resolução das equações de Kohn-Sham. Por este ser um termo altamente complexo impossível de ser calculado exatamente, usamos aproximações que possibilitam este cálculo. As duas aproximações mais utilizadas para este termo são: a Aproximação da Densidade Local (Local Density Approximation - LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation - GGA).

#### 3.3.1 LDA (Local Density Approximation)

A aproximação LDA foi a primeira proposta para o termo de troca-correlação, elaborada no mesmo artigo de Kohn-Sham (29) que as equações da DFT. Esta aproximação é largamente utilizada para o estudo de estrutura eletrônica, apesar de sua natureza local que limita sua utilização para sistemas que apresentem pequena variação na densidade.

Nesta aproximação considera-se a energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $n(\vec{r})$  que varia suavemente ao redor do ponto  $r$ , de modo que

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n) d^3r; \quad (3.30)$$

sendo  $\epsilon_{xc}(n)$  a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons uniforme. Então o potencial será dado por

$$v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(\vec{r})} = \epsilon_{xc}(n) + n(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}(n)}{\partial n}, \quad (3.31)$$

que fará com que a equação de Kohn-Sham fique da forma

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}^{LDA}(n) \right) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i. \quad (3.32)$$

Podemos separar o termo  $\epsilon_{xc}(n)$  nas contribuições de troca e de correlação:

$$\epsilon_{xc}(n) = \epsilon_x(n) + \epsilon_c(n), \quad (3.33)$$

o termo  $\epsilon_x(n)$  é o funcional de exchange de Dirac que pode ser obtido analiticamente, pela solução da equação de Hartree-Fock (30) para um gás de elétrons homogêneos, que resulta em

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}}. \quad (3.34)$$

O termo de correlação  $\epsilon_c$  porém não pode ser obtido exatamente, nem para o caso do gás homogêneo. Para isto, Ceperly e Alder [31] utilizaram uma simulação com Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente, obtendo assim uma aproximação para o termo  $\epsilon_c$  com alta precisão para diferentes valores da densidade. Ao longo dos anos foram feitos diversos cálculos utilizando o gás de elétrons e parametrizações para o termo de correlação, entre elas uma das mais importantes é a de Perdew e Zunger[32] apresentada em 1981.

### 3.3.2 GGA (Generalized Gradient Approximation)

O sucesso do modelo LDA levou ao desenvolvimento de novos modelos baseados no gradiente da densidade de carga total. Conhecidos como expansão generalizada em termos do gradiente, são de fato uma evolução em relação ao modelo LDA. Este modelo tem a seguinte fórmula funcional:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d^3 r. \quad (3.35)$$

Diferentes propostas para o funcional  $E_{xc}^{GGA}$  existem atualmente, algumas das mais utilizadas são a de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) [33], Lee-Yang-Parr-Becke [34], Perdew e Wang [35] entre outras. Na PBE seu potencial foi implementado pelas discretizações de White e Bird [36], e todos os seus parâmetros são constantes fundamentais. Algumas das vantagens da aproximação GGA são quanto a energia de atomização de moléculas. Também temos uma redução e suavização das energias de ligação, o que pode causar uma correção quanto a superestima dos valores calculados pela LDA e está em melhor acordo

com o experimento.

Em casos em que a densidade eletrônica seja homogênea ou com pouca variação, a GGA apresentará resultados similares a LDA. Apesar dos muitos estudos feitos quanto as aproximações para o funcional de troca e correlação, existem diversos casos em que estes funcionais não descrevem satisfatoriamente o sistema estudado, e um funcional capaz de descrever qualquer sistema plausível ainda está longe de ser desenvolvido.

### 3.4 Teorema de Hellmann-Feynman

As aproximações da DFT permitem calcular a função de onda do estado fundamental para um dado potencial externo, este potencial é gerado pelos íons que são considerados estáticos em uma determinada configuração. No entanto, para o cálculo da minimização da energia total do sistema também é preciso levar em consideração a relaxação da estrutura, ou seja, a variação da posição dos íons devido às interações eletrônicas e iônicas. Para isto partiremos do teorema proposto por Hellmann[37] e Feynman[38] para calcular a força atuando sobre os íons.

O teorema de Hellmann-Feynman nos diz que para um hamiltoniano  $H(\lambda)$ , onde  $\lambda$  é um parâmetro qualquer, temos que:

$$\frac{dE_\nu}{d\lambda} = \langle \Psi_\nu | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \Psi_\nu \rangle = \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle H \rangle_\nu . \quad (3.36)$$

Será considerado então  $\lambda$  como sendo as coordenadas nucleares. Sabe-se que a energia total é dada por:

$$\begin{aligned} E[n] = & - \frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla_i^2 \Psi_i(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' - \sum_\alpha \int \frac{Z_\alpha n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} d^3r \\ & + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) d^3r . \end{aligned}$$

Para um dado núcleo situado em  $\vec{R}_\gamma$  com um deslocamento  $\delta \vec{R}_\gamma$ , teremos uma variação  $\delta E$  na energia total do sistema:

$$\begin{aligned}
\delta E &= \delta \vec{R}_\gamma \left[ -Z_\gamma \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\gamma} \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_\gamma|} d^3r + Z_\gamma \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\gamma} \sum_{\alpha \neq \gamma} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\gamma|} \right] \\
&+ \delta \vec{R}_\gamma \sum_i \int d^3r \left[ \left( \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\gamma} \Psi_i^*(\vec{r}) \right) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Psi_i(\vec{r}) + \Psi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \left( \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\gamma} \Psi_i(\vec{r}) \right) \right] \\
&+ \delta \vec{R}_\gamma \int d^3r \left( \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\gamma} n(\vec{r}) \right) \left[ \int d^3r \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} + v_{xc} \right].
\end{aligned}$$

Assim, após um tratamento algébrico [30] obteremos a seguinte equação:

$$\begin{aligned}
\delta E &= Z_\gamma \delta \vec{R}_\gamma \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\gamma} \left[ \sum_{\alpha \neq \gamma} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\gamma|} - \int d^3r \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_\gamma|} d^3r \right] \\
&+ \delta \vec{R}_\gamma 2 \sum_i \int \frac{\partial \Psi_i^*}{\partial \vec{R}_\gamma} (\hat{h}^{KS} - \epsilon_i) \Psi_i d^3r.
\end{aligned}$$

Onde  $\hat{h}^{KS}$  é o hamiltoniano de Kohn-Sham,  $\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}(\vec{r})$ .

Obtêm-se então a força sobre o núcleo  $\gamma$  como,

$$\begin{aligned}
\vec{F}_\gamma &= -\frac{\delta E}{\delta \vec{R}_\gamma} = -Z_\gamma \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\gamma} \left[ \sum_{\alpha \neq \gamma} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\gamma|} - \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_\gamma|} d^3r \right] \\
&+ 2 \sum_i \int \frac{\partial \Psi_i^*}{\partial \vec{R}_\gamma} (\hat{h}^{KS} - \epsilon_i) \Psi_i d^3r.
\end{aligned}$$

Sendo o primeiro termo do lado direito conhecido como força de Hellmann-Feynmann, e o segundo uma correção para o caso em que  $\epsilon_i$  não é um autovalor exato de  $\hat{h}^{KS}$ , o que ocorre quando a base não forma um conjunto completo.

Para se calcular os deslocamentos dos íons devido a força de Hellmann-Feynmann, pode-se utilizar o método iterativo dos Gradientes Conjugados (*Conjugated Gradients - CG*)[26,39].

## 4 *Pseudopotencial*

Utilizando as aproximações até aqui descritas o cálculo de estrutura eletrônica para sistemas multieletrônicos se torna possível, porém, com um custo computacional muito alto quando se considera todos os elétrons de cada átomo. Assim, de modo a viabilizar os cálculos pode-se dividir os estados eletrônicos em duas classes: os estados do caroço (considerando o caroço como o núcleo e os estados dos elétrons que ocupam os orbitais mais internos); e os estados de valência.

Esta aproximação se deve ao fato de que os elétrons dos estados do caroço são quimicamente inertes, e também, porque são somente os elétrons das camadas mais externas que participam das ligações químicas. Assim substituiremos os efeitos do forte potencial coulombiano do núcleo e os efeitos dos elétrons dos estados de caroço fortemente ligados por um potencial iônico efetivo, atuando sobre os elétrons de valência.

Teremos então, como por consequência, uma função de onda diferente da função de onda obtida considerando o potencial total. No entanto, a partir de uma certa distância definida, a função de onda em ambos os casos será a mesma validando assim a aproximação.

### 4.1 Ondas planas ortogonalizadas

O método apresentado por Herring [40] em 1940 conhecido como Ondas Planas Ortogonalizadas (*Orthogonalized Planar Waves - OPW*), consiste em escrever a função de onda  $|\Psi\rangle$  proveniente da equação de Kohn-Sham como uma expansão dos estados do caroço  $|\Phi_c\rangle$  e uma onda plana suave  $|\Phi\rangle$ , sendo  $|\Psi\rangle$  ortogonal aos estados do caroço.

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_c b_c |\Phi_c\rangle . \quad (4.1)$$



Na equação (4.1) a função de onda real  $|\Psi\rangle$  apresenta muitos nós próximo a origem, enquanto a "pseudo"função  $|\Phi\rangle$  é uma onda plana suave. Teremos então que  $|\Phi_c\rangle$  e  $|\Psi\rangle$  sejam ortogonais, de modo que

$$\langle\Phi_c|\Psi\rangle = 0. \quad (4.2)$$

Aplicando (4.2) em (4.1) teremos

$$\langle\Phi'_c|\Psi\rangle = \langle\Phi'_c|\Phi\rangle + \sum_c b_c \langle\Phi'_c|\Phi'_c\rangle = 0, \quad (4.3)$$

o que resultará no valor da constante  $b_c = -\langle\Phi_c|\Phi\rangle$ . Assim a função de onda poderá ser escrita como

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle\Phi_c|\Phi\rangle. \quad (4.4)$$

Agora, partindo das equações de autovalor:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (4.5)$$

$$\hat{H}|\Psi_c\rangle = \epsilon_c|\Psi_c\rangle \quad (4.6)$$

podemos reescrever (4.5) como

$$\hat{H} \left[ |\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle\Phi_c|\Phi\rangle \right] = E \left[ |\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle\Phi_c|\Phi\rangle \right] \quad (4.7)$$

resultando em

$$\hat{H}|\Phi\rangle + \sum_c (E - \epsilon_c) |\Phi_c\rangle \langle\Phi_c|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle. \quad (4.8)$$

Então, chamando  $\hat{V}_R = \sum_c (E - \epsilon_c) |\Phi_c\rangle \langle\Phi_c|$ , e sabendo que  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ , têm-se

$$(\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_R)|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle. \quad (4.9)$$

Sendo  $\hat{V}^{PS} = \hat{V} + \hat{V}_R$  o pseudopotencial, podemos definir um pseudo hamiltoniano como,

$$\hat{H}^{PS}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (4.10)$$

o que troca o problema de se aplicar o hamiltoniano na função real  $|\Psi\rangle$ , pelo pseudo hamiltoniano aplicado à pseudo função de onda  $|\Phi\rangle$ . Este método, desenvolvido por Philips e Klienman[41], possui a vantagem da pseudo função de onda ser suave e não possuir nós próximos a origem, ao contrário da função de onda real, o que facilita os cálculos.

Pseudopotenciais gerados diretamente pelo cálculo de átomos são chamados "ab initio" pelo fato de não serem ajustados experimentalmente. Estes potenciais são criados de maneira a se ajustar às propriedades de valência.

Os pseudopotenciais de norma-conservada são uma maneira direta de se obter potenciais "ab initio" que podem ser transferíveis de cálculos para moléculas e sólidos. Estes são o tipo de pseudopotenciais utilizados pelo código SIESTA, o qual foi utilizado no presente trabalho.

No trabalho de Hamann, Schlüter e Chiang [42] são estudados métodos para a construção de pseudopotenciais ab-initio de norma conservada, para isto são propostas quatro condições necessárias para se obter um pseudopotencial:

1. Os autovalores de energia dos estados de valência descritos pelo pseudopotencial devem ser os mesmos descritos pelo potencial real
2. A partir de um raio  $r_c$  a pseudo função de onda deve ser igual a função de onda real.
3. A densidade de carga para a pseudo função de onda e para a função de onda real deve ser a mesma para  $r < r_c$ .
4. A derivada logarítmica da função de onda real e da pseudo função assim como suas primeiras derivadas em relação a energia devem ser iguais para  $r > r_c$ .

Estas propriedades garantem a transferibilidade e acurácia dos pseudopotenciais. A transferibilidade permite que o pseudopotencial seja aplicado em diferentes sistemas, enquanto a acurácia aproxima a pseudofunção da real. Também teremos que as pseudo funções serão corretas na região  $r > r_c$  onde ocorrem as ligações químicas. Existem várias formas para a construção destes pseudopotenciais variando assim o uso de cada um de

acordo com o sistema tratado.

Um método foi proposto por Troullier-Martins [43], onde obtêm-se uma função de onda mais suave e cujo pseudopotencial é obtido através da inversão da equação radial de Schrödinger, este método foi utilizado neste trabalho e será discutido na próxima seção.

## 4.2 Pseudopotencial de Troullier e Martins

A primeira consideração a ser feita na construção de pseudopotenciais de Troullier-Martins é a de que o potencial de Kohn-Sham seja esféricamente simétrico, o que permite a separação da parte radial da função de onda:

$$\Phi(\vec{r}) = R(\vec{r})Y(\theta, \phi), \quad (4.11)$$

sendo  $R(\vec{r})$  a parte radial e  $Y(\theta, \phi)$  os harmônicos esféricos. Podemos então reescrever a equação de Kohn-Sham:

$$\left[ \frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{PS}[n, \vec{r}] \right] rR_{nl} = \epsilon_{nl} rR_{nl}(\vec{r}), \quad (4.12)$$

onde  $V_l^{PS}[n, \vec{r}]$  é o potencial para um elétron dado por:

$$V_l^{PS}[n, r] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho, \vec{r}] + V_{xc}[\rho, \vec{r}]. \quad (4.13)$$

Considerando  $n(\vec{r})$  a soma das densidades eletrônicas para  $R_{nl}$ ,  $-\frac{Z}{r}$  a interação eletrostática elétron-núcleo,  $V_H[n, \vec{r}]$  o potencial de Hartree e  $V_{xc}[n, \vec{r}]$  o potencial de troca-correlação. Uma vez obtida a pseudo função de onda pode-se obter um pseudopotencial invertendo (4.12),

$$V_l^{PS} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)]. \quad (4.14)$$

Desse modo têm-se um pseudopotencial que não possui singularidades fora da origem, pois a função de onda é suave e não possui nós. Este pseudopotencial é conhecido como blindado ou atômico, ele inclui os potenciais de Hartree e de troca-correlação. Para garantir que o pseudopotencial seja transferível é necessário calcular o pseudopotencial iônico subtraindo o potencial de Hartree e o de troca-correlação do potencial blindado,

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V_l^{PS}(\vec{r}) - V_H^{PS}(\vec{r}) - V_{xc}^{PS}(\vec{r}) . \quad (4.15)$$

Isto garante que o pseudopotencial seja transferível. Agora um método prático que garanta uma boa suavização do pseudopotencial, fazendo assim com que o cálculo da energia total do sistema tenha uma rápida convergência, assim como as propriedades do sistema, foi proposto por Kerker [44] e generalizado por Troullier e Martins.

A idéia proposta é a de que a pseudo função de onda radial na região interior ao raio de corte,  $r_c$ , deve se comportar como,  $r^l \exp[p(\vec{r})]$ , considerando  $p(\vec{r})$  um polinômio; e na região exterior a pseudo função de onda deve se comportar como a função de onda real, como já foi dito anteriormente. Desta forma então, utilizando (4.14), podemos escrever o potencial blindado na região interior a  $r_c$  como:

$$V_l^{PS} = \epsilon_l + \frac{l+1}{r} \frac{p'(\vec{r})}{2} + \frac{p''(\vec{r}) + [p'(\vec{r})]^2}{2} . \quad (4.16)$$

A contribuição de Troullier e Martins foi descrever a função polinomial  $p(\vec{r})$  como um polinômio de grau 6 em  $r^2$ , garantindo assim o grau de liberdade necessário para investigar a suavização do sistema. Então utilizando a equação do potencial iônico obtemos o potencial necessário para os cálculos de estrutura eletrônica.

## 5 SIESTA

No presente trabalho foi utilizado o código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [45] para a realização dos cálculos das propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas. O SIESTA é um programa computacional que realiza cálculos de estrutura eletrônica e simulações *ab initio* de dinâmica molecular de moléculas e sólidos. Ele utiliza um método autoconsistente para a resolução das equações de Kohn-Sham dentro da Teoria do Funcional da Densidade. Aproximação de pseudopotencial de norma-conservada também é utilizada, além da combinação linear numérica de orbitais atômicos das funções de base, que inclui múltiplo-zeta e orbitais de polarização. Podem ser utilizadas aproximações LDA e GGA para o termo de troca-correlação. As funções de base e densidade de eletrônica são projetadas em um *grid* no espaço real, para o cálculo dos potenciais de Hartree e troca-correlação e dos elementos da matriz, com um número de operações que cresce linearmente com o tamanho do sistema.

O SIESTA utiliza pseudo orbitais atômicos (*Pseudo Atomic Orbitals* - PAO) que, dentro da aproximação do pseudopotencial, são orbitais atômicos localizados dentro de um raio de corte definido pelo *energy shift*. O *energy shift* é a variação na energia que cada orbital experimenta quando confinado a uma esfera finita, de modo que, cada orbital possua um efeito de confinamento similar para diferentes espécies atômicas e momentos angulares.

Utilizando a aproximação de pseudopotenciais não locais pode-se escrever o hamiltoniano de Kohn-Sham como

$$h^K S = [T + \sum_{at} (V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{KB}(\vec{r})) + V_H(\vec{r}) + v_{xc}(n)], \quad (5.1)$$

sendo  $T$  a energia cinética,  $v(\vec{r})$  substituído pela soma dos pseudopotenciais local e não local (Kleinmann-Bylander [45]),  $V_{at}^{local}(\vec{r})$  e  $V_{at}^{KB}(\vec{r})$ , e  $V_H$  o potencial de Hartree.

Tendo então que a parte local do pseudopotencial é um operador de longo alcance da

forma  $\frac{Z}{r}$  fora do raio de corte, onde  $Z$  é a carga do pseudo íon. É necessário truncar este pseudopotencial através da separação da carga eletrônica em,  $n_0(\vec{r})$ , a soma da carga dos átomos neutros, e  $\delta n(\vec{r})$ , que carrega a informação da redistribuição de carga devido as ligações químicas.

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}) = \sum_{at} n_{at}(\vec{r} - \vec{R}) + \delta n(\vec{r}), \quad (5.2)$$

sendo  $n_0(\vec{r})$  obtida através da ocupação dos orbitais com as cargas de valência apropriadas.

Podemos reescrever o potencial de Hartree como,

$$V_H(n) = V_H(n_0) + \delta V_H. \quad (5.3)$$

Define-se o potencial do átomo neutro como a soma do potencial de Hartree gerado por  $n_0$  mais a parte local do pseudopotencial, levando em consideração o fato de que o potencial se anula fora do raio de corte, mantendo assim a neutralidade de carga.

$$V_{at}^N(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = V_{at}^{local}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + V_H(n). \quad (5.4)$$

O hamiltoniano de Kohn-Sham será então reescrito da seguinte forma,

$$h^K S = [T + \sum_{at} V_{at}^N(\vec{r}) + V_{at}^{KB}(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + v_{xc}(n)]. \quad (5.5)$$

Utilizando o formalismo da DFT podemos escrever a energia total de Kohn-Sham como,

$$E^{KS} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int (\epsilon_{xc} - v_{xc}) d^3r + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (5.6)$$

sendo  $\alpha$  e  $\beta$  índices atômicos,  $R_{\alpha\beta} = |R_\beta - R_\alpha|$ , e  $Z_\alpha$  e  $Z_\beta$  a carga de valência do pseudo íon. O último termo da equação será então escrito da seguinte forma,

$$\sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} U_{\alpha\beta}^{local}(R_{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha < \beta} \delta U_{\alpha\beta}^{local}(R_{\alpha\beta}) - \sum_{\alpha} U_{\alpha}^{local} \quad (5.7)$$

onde  $U_{\alpha\beta}^{local}$  é a interação eletrostática entre os íons  $\alpha$  e  $\beta$ .  $\delta U_{\alpha\beta}^{local}$  é um termo de interação de curto alcance que, corrige uma possível sobreposição entre as cargas iônicas que aparece quando as densidades do núcleo são muito extendidas.  $U_{\alpha}^{local}$  é uma autointeração fictícia de uma carga iônica.

## 6 *Resultados*

### 6.1 Introdução

No presente trabalho foram calculadas as propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de carbono e porfirinas através de cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) (capítulo 3) [27,29], tendo como objetivo o estudo da interação dos nanotubos de carbono com as porfirinas assim como a criação de defeitos nos nanotubos e a interação destes com as porfirinas. Foi utilizado o código SIESTA que resolve autoconsistentemente as equações de Kohn-Sham [45] usando pseudo orbitais atômicos numéricos para expressar as funções de onda (capítulo 4), com um raio de corte determinado por um *energy-shift* de 0.05 eV. Em todos os cálculos um conjunto de base *double zeta* mais função de polarização foram utilizados para descrever os orbitais. Para o termo de troca-correlação utilizou-se a aproximação do gradiente generalizado (GGA), conforme proposta por Perdew-Burke-Ernzerhof [33]. A interação entre os núcleos iônicos e os elétrons de valência são descritos por pseudopotenciais de Troullier-Martins [43] com norma conservada. Para a representação da carga utilizou-se 200 Ry de *cutoff* para a integração da malha de pontos (*grid*) [44].

Os cálculos foram realizados utilizando condições de contorno periódicas e aproximações de supercélula com separação lateral de 6 Å entre porfirinas em nanotubos (6,6), e 4 Å entre porfirinas em nanotubos (10,0). A relaxação das posições iônicas foi feita através do formalismo de Hellmann-Feynmann com o método do gradiente conjugado (CG) [39], até que todas as forças residuais sejam menores que 0.05 eV/Å. O cálculo dos momentos magnéticos foram feitos segundo a seguinte fórmula:  $m = 2S\mu_B$ , onde S é o spin e  $\mu_B$  magnetons de Bohr.



## 6.2 Porfirinas

Inicialmente fizemos os cálculos das porfirinas isoladas, ferroporfirina e zincoporfirina, para obtenção de resultados a respeito de densidade de carga, hibridização, níveis de energia permitidos e vácuo para o isolamento das supercélulas, assim como também para o cálculo posterior das energias de ligação. Para o cálculo das porfirinas foi utilizada uma célula com 37 átomos e dimensões de  $18.9 \text{ \AA} \times 18.9 \text{ \AA} \times 10.0 \text{ \AA}$ , o que resulta em um vácuo de aproximadamente  $10.0 \text{ \AA}$  de espaçamento lateral, uma vez que as porfirinas possuem aproximadamente  $9.0 \text{ \AA}$  de comprimento. Também foram feitos cálculos com células de separação lateral entre as porfirinas de  $4.0 \text{ \AA}$ , para estudar a possibilidade de haver interação entre as porfirinas e suas imagens periódicas em células adjacentes, uma vez que esta foi a separação utilizada entre as porfirinas para as células no nanotubo (10,0).

### 6.2.1 Ferroporfirina

Primeiramente foi calculada a geometria de equilíbrio para a ferroporfirina como pode ser vista na figura (6). A distância de ligação Fe-N é de  $2.00 \text{ \AA}$ , C-N de  $1.39 \text{ \AA}$ , e C-C  $1.40 \text{ \AA}$  para os carbonos no hexágono formado pelos átomos de carbono ferro e nitrogênio,  $1.45 \text{ \AA}$  para os carbonos no pentágono ligados a um nitrogênio, e  $1.38 \text{ \AA}$  para os carbonos no pentágono ligados a um hidrogênio. Pôde-se confirmar que todas as ligações são covalentes de acordo com o diagrama de densidade de carga, figura (8).

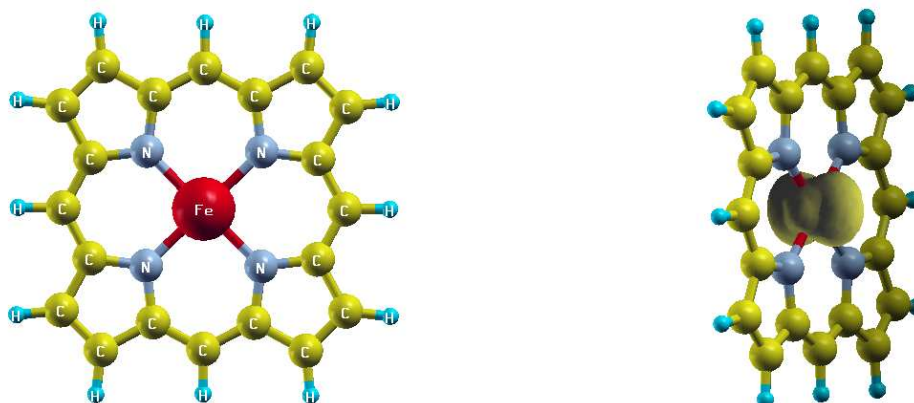


Figura 6: Representação esquemática da base da ferroporfirina

Figura 7: Densidade de carga de spin up menos down na ferroporfirina

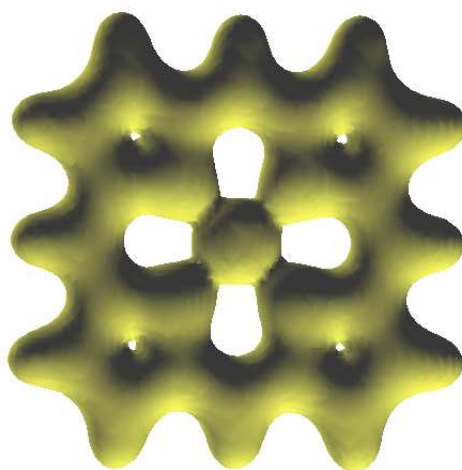


Figura 8: Densidade de carga total para a ferroporfirina

Na figura (7) podemos ver que a diferença de densidade de carga de spin up menos down se concentra principalmente sobre o átomo de ferro. O momento magnético total da célula é de  $2.00 \mu B$  e o momento magnético do nível 3d do ferro é de  $2.08 \mu B$ , como já era esperado, devido ao fato do ferro ter elétrons desemparelhados no nível 3d. Foram

calculados também os níveis de energia permitidos e densidade de estados (*Density Of States* - DOS) conforme pode ser visto na figura (9); utilizamos uma gaussiana de 0.2 eV para este e os demais DOS. O nível de Fermi está em 0 eV, a densidade de estados de spin up é representada em preto na parte positiva do eixo x e a densidade de spin down de vermelho na parte negativa do eixo x. Para os níveis de energia as linhas contínuas representam os níveis up e as tracejadas os níveis down, esta representação será utilizada durante todo o trabalho para os casos em que houver polarização de spin. Temos uma diferença de 0.4 eV entre os níveis de spin down da ferroporfirina próximos ao nível de Fermi.

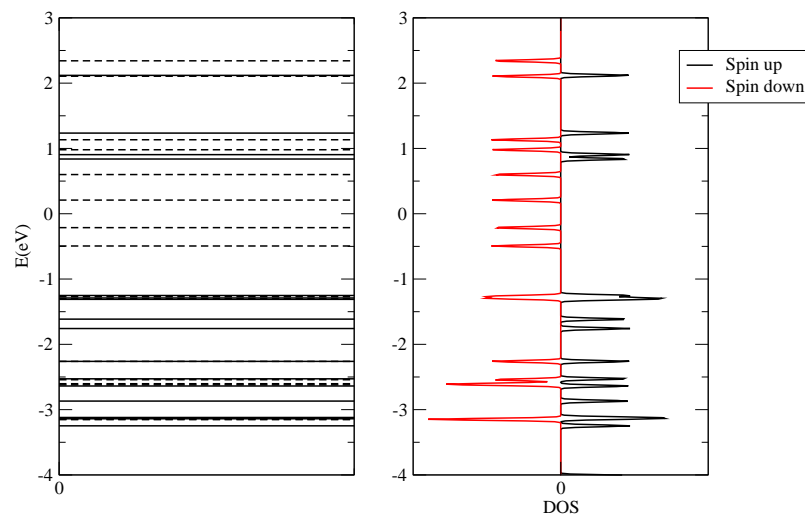


Figura 9: Níveis de energia e DOS da ferroporfirina

Na figura (10) temos a densidade de estados projetada por subnível (*Projected Density Of States* - PDOS), podemos ver uma maior contribuição dos elétrons no nível 3d do ferro para a densidade total de estados e para o momento magnético do sistema, devido ao fato de possuir uma alta densidade de estados up antes do nível de Fermi e uma alta densidade down após o nível de Fermi. Sabe-se que o átomo de Fe possui o nível 3d com 6 elétrons e o 4s com 2 e o N possui 3 elétrons no 2p, então, através da integral dos níveis da densidade de estados projetada até o nível de Fermi e somando os estados de spin up com os down obtemos a hibridização de cada nível dos átomos da porfirina: Fe: 3d 6,7 elétrons; 4s 0,6 elétron; N: 2p 3,5 elétrons. Isso indica que o nitrogênio compartilhará os elétrons da camada 2p com os elétrons da camada 4s do ferro, com o ferro doando elétrons.

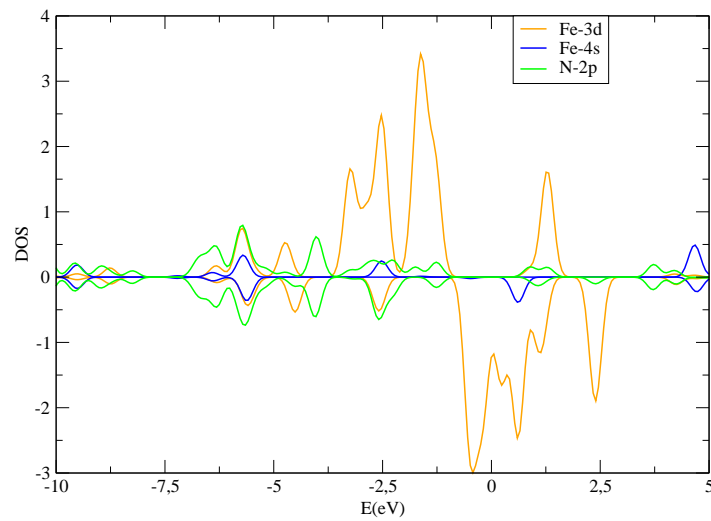


Figura 10: Densidade de estados projetada por subnível da ferroporfirina

### 6.2.2 Zincoporfirina

Para a zincoporfirina encontramos distâncias de ligação Zn-N de 2.08 Å, C-N 1.38 Å, C-C 1.42 Å para carbonos no hexágono, 1.46 Å para carbonos no pentágono ligados a um nitrogênio e 1.39 Å para carbonos no pentágono ligados a um hidrogênio, a geometria de equilíbrio pode ser vista na figura (11). Para este sistema também foi confirmada a presença somente de ligações covalentes, figura (12). A zincoporfirina possui um momento magnético nulo devido principalmente ao zinco possuir o nível 3d completo com 10 elétrons e o 4s com 2, não possuindo assim diferença entre o número de elétrons de spin up com os de spin down.

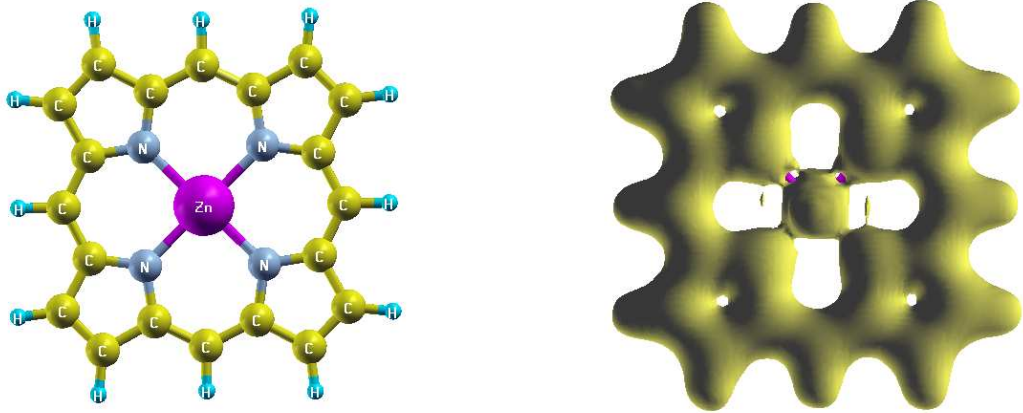


Figura 11: Representação esquemática da base da zincoporfirina  
 Figura 12: Densidade de carga total da Zincoporfirina

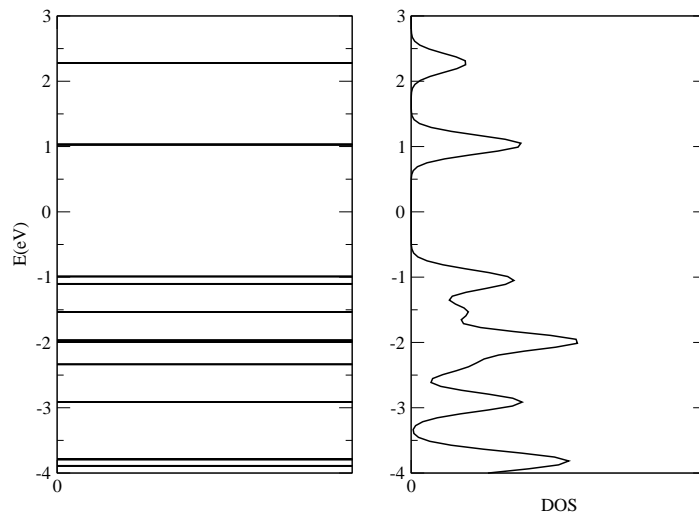


Figura 13: Níveis de energia e DOS da zincoporfirina

A zincoporfirina possui um *gap* de 2 eV e níveis de energia de sem dispersão devido ao fato de ser uma molécula, de acordo com a figura (13). Por não haver momento magnético temos que os estados de spin up estarão localizados nas mesmas energia que os down.

No gráfico de PDOS (figura 14) podemos ver uma maior contribuição do nível 3d do zinco para os estados ocupados. No átomo de Zn temos o nível 3d completo com

10 elétrons e o 4s com 2, o cálculo da hibridização na zincoporfirina nos dá, Zn: 3d 9.9 elétrons; 4s 0.7 elétron; N: 3.6 elétrons. Aqui temos a mesma tendência observada na ferroporfirina, em que o nitrogênio terá um caráter receptor de elétrons que se transferem da camada 4s do zinco para a 2p do nitrogênio. Vemos aqui que a camada 3d do zinco não participa das ligações permanecendo inalterada.

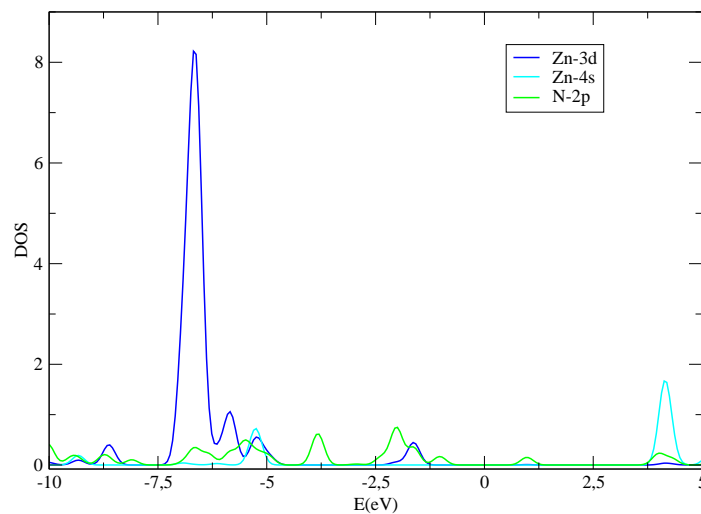


Figura 14: Densidade de estados projetada por subnível da zincoporfirina

### 6.3 Nanotubos de carbono

Foram estudados dois nanotubos de carbono de diferentes quiralidades; o nanotubo armchair de quiralidade (6,6) (metálico), que possui um diâmetro de 8.28 Å, e o nanotubo zigzag de quiralidade (10,0) (semicondutor) e diâmetro de 8.00 Å. Também calculamos a formação de defeitos de vacância e de silício em ambos nanotubos para a criação de sítios de adsorção, onde as porfirinas pudessem se ligar mais fortemente aos nanotubos.

Para os nanotubos (6,6) utilizou-se uma célula de 144 átomos de carbono com uma distância de 18 Å entre os centros dos nanotubos e uma célula de 15 Å de comprimento. Para os (10,0) utilizou-se uma célula de 120 átomos e separação de 18 Å também, a célula possui 12.8 Å de comprimento. O cálculo dos nanotubos perfeitos e criação de defeitos pôde ser comparado com outros trabalhos teóricos já realizados [46,47].

### 6.3.1 Nanotubo (6,6)

Para o nanotubo (6,6) calculou-se inicialmente as geometrias de equilíbrio para o nanotubo sem defeitos, com uma vacância e dopado com Si, ver figuras (15-17). Tanto para a vacância quanto para o defeito de Si, utilizamos uma densidade de 144 átomos de carbono do nanotubo por defeito. Para a vacância pode-se ver uma reconstrução dos átomos vizinhos ao redor do defeito causando a formação de um pentágono de carbonos ligados, e um carbono com uma ligação pendente tendo um pequeno deslocamento para fora do nanotubo. A distância de ligação C-C no nanotubo perfeito é de 1.45 Å, para os carbonos da vacância que se reorganizaram formando a estrutura de um pentágono com cinco átomos de carbono a distância é de 1.57 Å, enquanto para os carbonos longe do defeito a distância continua de 1.44 Å. Temos também que a distância do carbono com a ligação pendente e seus vizinhos é de 1.40 Å. Estes resultados estão de acordo com a literatura [46].

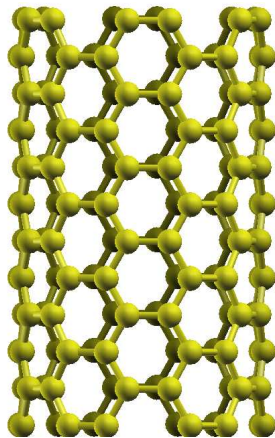


Figura 15: Célula de um nanotubo armchair (6,6)

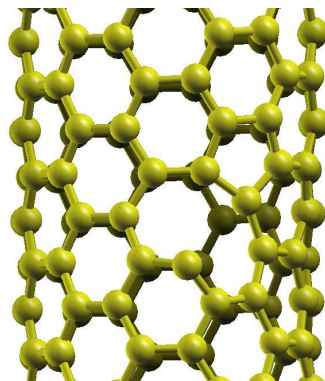


Figura 16: Representação da vacância no nanotubo (6,6)

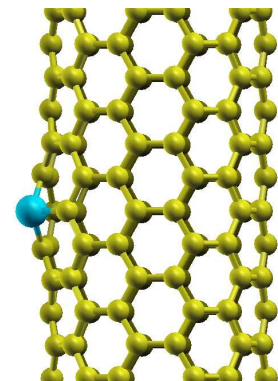


Figura 17: Defeito de Si na estrutura de um nanotubo (6,6)

No nanotubo dopado com Si podemos notar um deslocamento do átomo de Si para fora da superfície do nanotubo depois da relaxação da estrutura, formando uma espécie de "calombo", comportamento este também constatado para casos de Si substitucional em fulerenos. Este deslocamento do Si para fora do nanotubo ocorre por conseqüência do Si ter tendência em formar hibridização  $sp^3$ , diferente do C que forma  $sp^2$ , isto faz com que o carbono tenha a capacidade de formar folhas, enquanto o Si não, apesar de ambos possuírem 4 elétrons de valência. A distância de ligação do Si-C é de 1.79 Å condizendo com os resultados obtidos por Baierle [47]. Através da soma dos raios de covalência e da densidade de carga constatamos que todas as ligações nos três sistemas são covalentes,

ver figura (18).

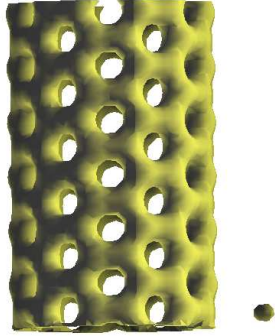


Figura 18: Densidade de carga total do nanotubo (6,6)

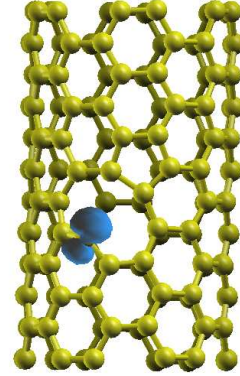


Figura 19: Diferença entre estados de spin up e down da densidade de carga no nanotubo (6,6) com vacância

A energia de formação para a vacância foi calculada utilizando

$$E_{form}(V) = E_{tot}(CNT + V) - E_{tot}(CNT) + \mu_C \quad (6.1)$$

onde  $E_{tot}(CNT + V)$  é a energia total do tubo com a vacância e  $E_{tot}(CNT)$  é a energia do tubo perfeito,  $\mu_C$  é o potencial químico do carbono que foi calculado dividindo a energia total do nanotubo pelo número de átomos. Por fim para a energia de formação da vacância achamos o valor de 5.82 eV em comparação com 5.75 eV calculado por Orellana [46]. Para o caso do silício utilizamos a seguinte fórmula

$$E_{form}(Si) = E_{tot}(CNT + Si) - E_{tot}(CNT) - \mu_{Si} + \mu_C \quad (6.2)$$

aqui  $E_{tot}(CNT + Si)$  é a energia total do nanotubo com defeito de Si, e  $\mu_{Si}$  é o potencial químico do silício que foi calculado dividindo energia total do bulk pelo número de átomos. Encontramos o valor de 2.81 eV para a energia de formação do defeito, que é próximo ao valor encontrado na literatura de 3.14 eV [45], para uma célula com a metade do tamanho.

Para o nanotubo perfeito e nanotubo com defeito de Si encontramos um momento magnético nulo, porém, para o nanotubo com vacância temos um momento magnético de  $0.97 \mu_B$ . Temos que a magnetização se deve ao carbono com uma ligação pendente que possui um spin localizado desemparelhado, conforme pode ser visto na figura (19).



Nas figuras (20-22) apresentamos as densidades de estados e estruturas de bandas para os nanotubos em questão, em cada gráfico tanto o DOS quanto a estrutura de bandas estão sob a mesma faixa de energia no eixo y. Como já esperado vemos que o nanotubo (6,6) possui caráter metálico uma vez que apresenta a banda de valência parcialmente preenchida. Vemos também que este caráter se preserva tanto para a criação de vacância quanto para a dopagem com Si. No caso da vacância notamos uma diferença entre os estados de spin up (linha preta) e spin down (linha vermelha) que demonstra claramente a magnetização do sistema. Na estrutura de banda para o nanotubo dopado com Si podemos ver a aparição de dois níveis que começam aproximadamente a 0.7 e 0.8 eV acima do nível de Fermi, estes apresentam uma pequena dispersão até se juntar com o nanotubo, estes estados podem ser relacionados a um estado ressonante do Si. Nota-se também que há uma pequena quebra na degenerescência próximo ao nível de Fermi.

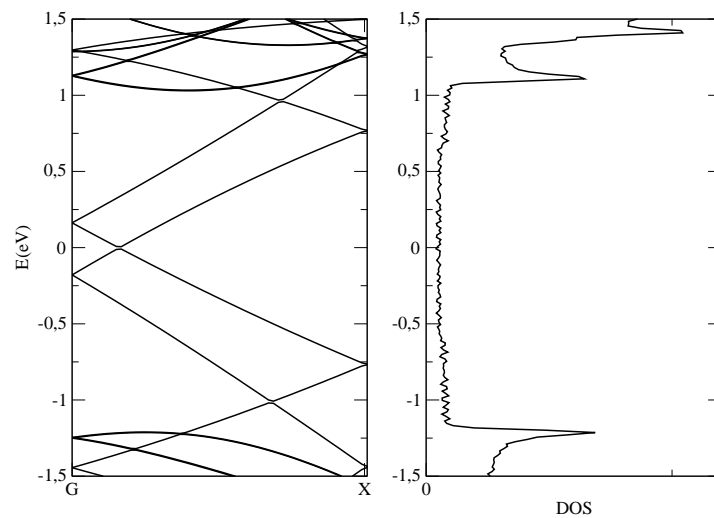


Figura 20: Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (6,6) perfeito

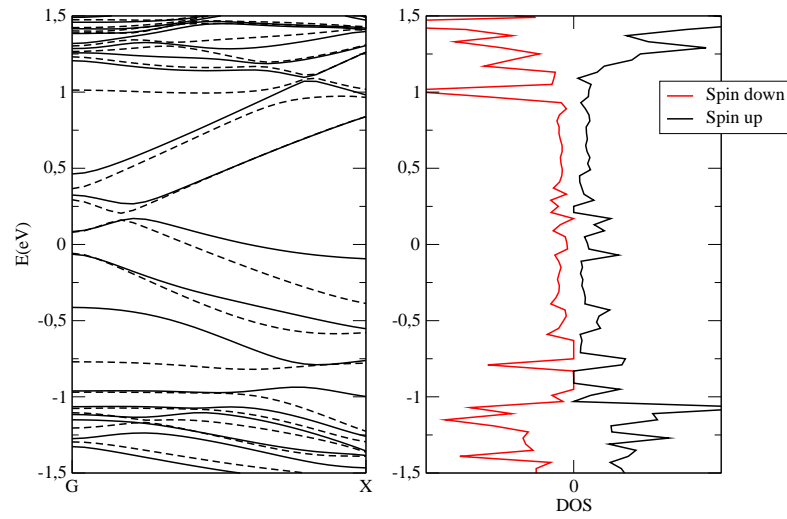


Figura 21: Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (6,6) com vacância

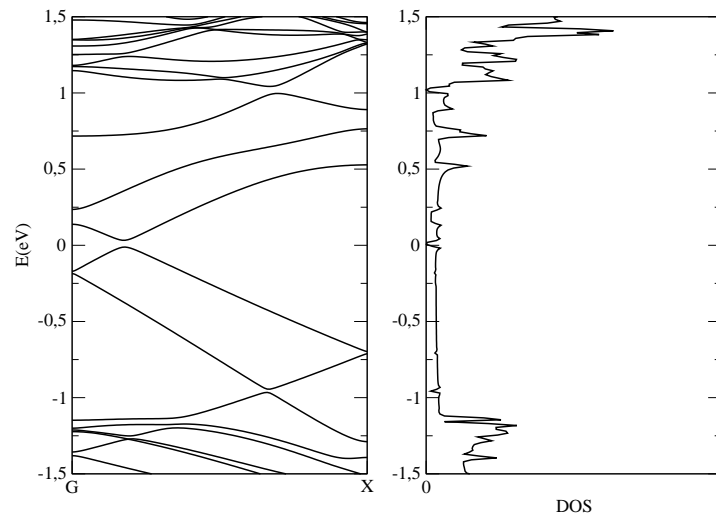


Figura 22: Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (6,6) com defeito de Si

### 6.3.2 Nanotubo (10,0)

Para o nanotubo de quiralidade (10,0) também calculamos as propriedades estruturais para o nanotubo perfeito, com uma vacância e dopado com Si, conforme pode ser visto nas figuras (23-25). Nos nanotubos com defeitos de Si e vacância, utilizamos uma densidade de 120 átomos de carbono por defeito. Observamos a mesma reconstrução dos

átomos vizinhos que foi vista no (6,6) e um carbono com uma ligação pendente. A distância de ligação C-C no nanotubo perfeito é de  $1.43 \text{ \AA}$ , no nanotubo com a vacância nos carbonos que formam o pentágono se ligando entre si, a distância é de  $1.51 \text{ \AA}$ , enquanto para o carbono com a ligação pendente e outros fora do defeito a distância permanece praticamente inalterada em relação à do tubo perfeito.

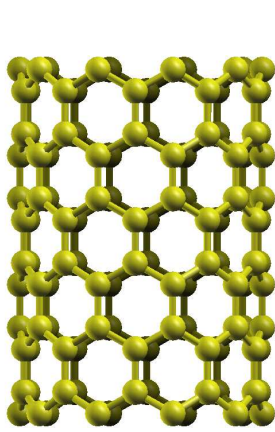


Figura 23: Célula do nanotubo zigzag (10,0)

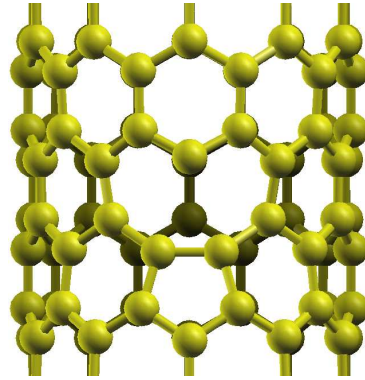


Figura 24: Representação da vacância no nanotubo (10,0)

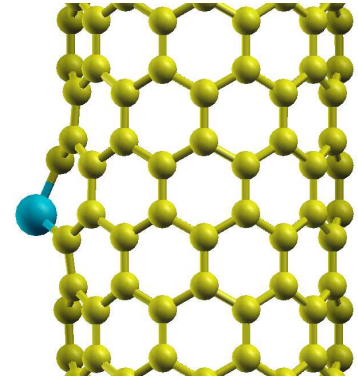


Figura 25: Defeito de Si na estrutura do nanotubo (10,0)

Aqui também é notado o mesmo comportamento do átomo de Si em se deslocar para fora da superfície do nanotubo. Temos uma distância de ligação Si-C de  $1.84 \text{ \AA}$  que é próxima a distância de ligação encontrada para o bulk SiC de  $1.91 \text{ \AA}$ , calculada com o mesmo método.

A estrutura de banda e DOS para estes sistemas estão representados nas figuras (26-28). Inicialmente podemos notar que o nanotubo (10,0) é um semicondutor com um gap de  $0.64 \text{ eV}$ . Com a criação da vacância esta propriedade é mantida, porém, vemos a aparição de um estado com uma pequena dispersão no nível de Fermi. Este estado está localizado no carbono com uma ligação pendente e na ligação entre carbonos que formam o pentágono. No caso da dopagem com Si o caráter semicondutor se mantém com um gap de  $0.47 \text{ eV}$  e a aparição de um nível a  $0.21 \text{ eV}$  acima do nível de Fermi.

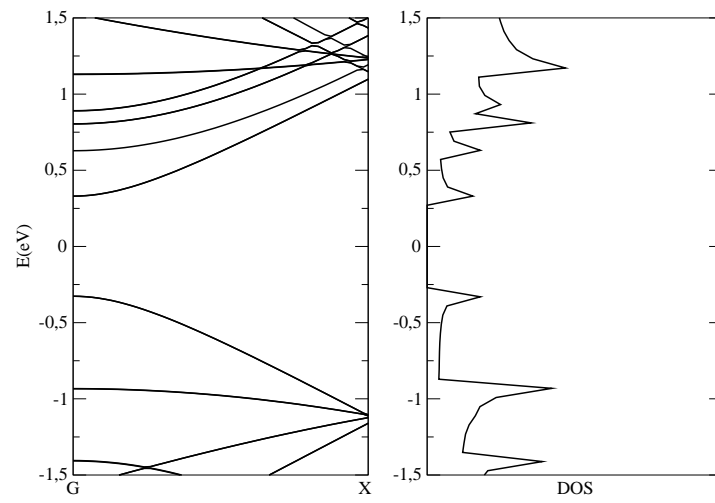


Figura 26: Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (10,0) perfeito

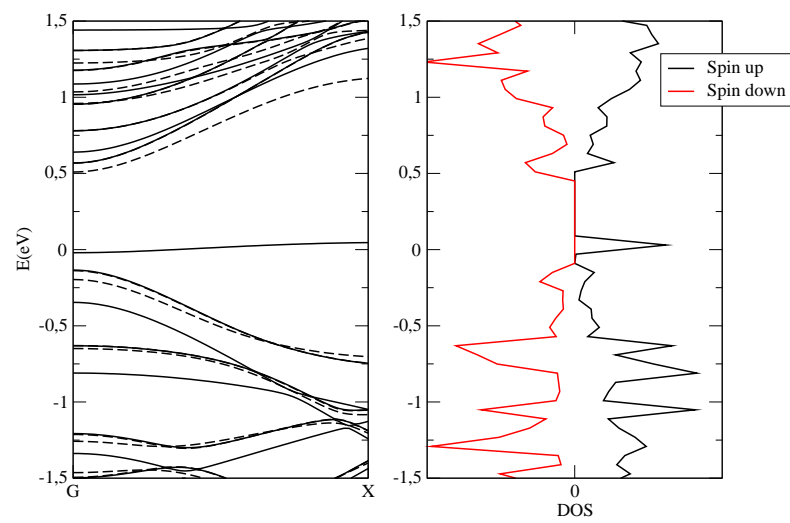


Figura 27: Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (10,0) com vacância

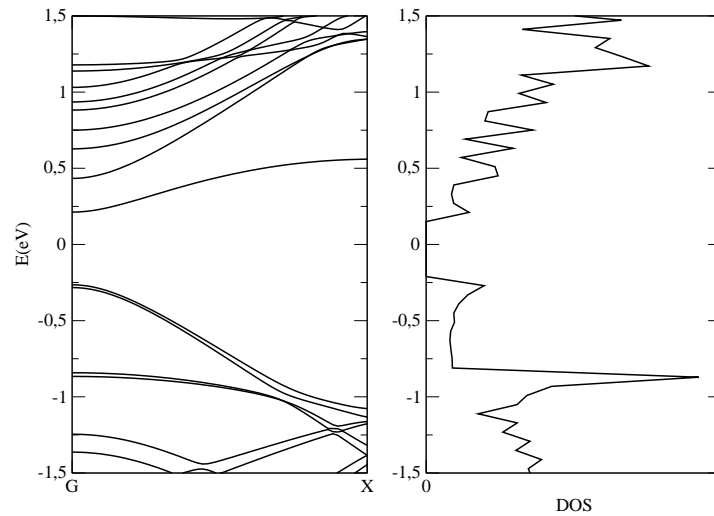


Figura 28: Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (10,0) dopado com Si

A energia de formação encontrada para a vacância utilizando a fórmula (6.1) é de 5.32 eV, e para o defeito de Si utilizando (6.2) é de 3.13 eV. O momento magnético tanto para o nanotubo perfeito quanto para o dopado com Si será nulo, enquanto para o nanotubo com vacância será de  $0.63 \mu B$ . Como um carbono com uma ligação pendente terá um momento magnético de  $1 \mu B$ , o menor momento magnético pode ser atribuído a uma redistribuição da carga ao redor do defeito. Isto pode ser visualizado através da distância entre os dois átomos que formam o pentágono. Quanto maior a distância menor será a magnetização. Na tabela (1) podemos ver uma comparação dos valores calculados no presente trabalho com os encontrados na literatura, onde (6,6)+V representa o nanotubo (6,6) com uma vacância e (6,6)+Si o nanotubo dopado com Si.

A diferença observada na energia de formação do defeito de Si entre a literatura e este trabalho para o nanotubo (6,6), é relacionada ao aumento do número de átomos na célula unitária, diminuindo assim a densidade de defeitos ao longo do eixo do tubo. Enquanto no trabalho [47] demonstra-se um diagrama de energia de formação, que mostra a diminuição desta energia com o aumento do número de átomos na célula unitária. Afirma-se que o valor da energia de formação tenderia a 3.13 eV para células com mais de 80 átomos, porém vemos que este valor diminui ainda mais quando aumentamos o número de átomos para 144.

Tabela 1: Tabela de comparação das energias de formação,  $E_{form}$ , distância entre C-C no pentágono no caso da vacância ou Si-C no caso da dopagem,  $d$ , e magnetização,  $m$ , considerando a densidade de defeito, Dens.

Sistema	Dens	$E_{form}$ (eV)	$d$ (Å)	$m$ ( $\mu B$ )	Autor
(6,6)+V	1/144	5.82	1.57	0.97	Presente trabalho
(6,6)+V	1/120	5.75	1.56	0.82	[46]
(6,6)+V	1/240	5.85	1.57	0.63	[46]
(10,0)+V	1/120	5.32	1.51	0.63	Presente trabalho
(10,0)+V	1/120	5.67	1.54	0.32	[46]
(10,0)+V	1/240	5.65	1.53	0.49	[46]
(6,6)+Si	1/144	2.81	1.79	0	Presente trabalho
(6,6)+Si	1/72	3.14	1.79	0	[47]
(10,0)+Si	1/120	3.13	1.84	0	Presente trabalho
(10,0)+Si	1/80	3.13	1.77	0	[47]

## 6.4 Interação dos nanotubos com as porfirinas

A seguir faremos uma análise sistemática da interação entre os nanotubos e as porfirinas, assim como as conseqüências dessa interação para a estrutura eletrônica. Também serão considerados os sistemas com defeitos e a importância destes para a ligação das porfirinas aos nanotubos.

Primeiramente calculamos as porfirinas com o metal central em três diferentes posições nos nanotubos perfeitos: sobre um átomo de carbono, (n,m)At, sobre uma ligação C-C, (n,m)At2, e sobre o centro de um hexágono, (n,m)At3, formado pelos carbonos, conforme pode ser visto na tabela (2). Estes cálculos foram feitos com parâmetros de 150 Ry de *meshcutoff* e de 0.1 eV de *energy-shift*, e também foram feitos para os casos com defeito. Após análise das energias de ligação dos diferentes sítios, vimos que os resultados são inconclusivos quanto ao sítio mais estável. Então baseando nos resultados obtidos por Jing-Xiang Zhao [48] utilizando ondas planas, concluiu-se que o sítio em que o metal central da porfirina se localiza sobre a ligação C-C em geral, é o mais estável, permitindo assim que refizessemos os cálculos com uma convergência dos parâmetros, utilizando um *meshcutoff* de 200 Ry e *energy-shift* de 0.05 eV. Uma comparação dos valores entre os resultados com parâmetros mais precisos e menos precisos podem ser encontrados na

tabela (2). Aqui vemos uma diminuição significativa do valor das energias de ligação, mostrando que os cálculos com *energyshift* de 0.1 eV, e *Meshcutoff* de 150 Ry, não são apropriados para a estimativa das energias. Também vemos que as porfirinas se ligam melhor aos nanotubos perfeitos semicondutores, em acordo com os estudos experimentais [15,16].

Tabela 2: Tabela de energia de ligação para sistemas com parâmetros de 150 Ry de *Meshcutoff* e 0.1 eV de *Energyshift*, E lig 1, e parâmetros de 200 Ry e 0.05 eV, E lig 2

Sistema	E lig1 (eV)	E lig 2 (eV)
(10,0)Fe	-0.48	
(10,0)Fe2	-0.55	-0.27
(10,0)Fe3	-0.55	
(10,0)Zn	-0.58	
(10,0)Zn2	-0.49	-0.21
(10,0)Zn3	-0.57	
(6,6) Fe	-0.59	
(6,6) Fe2	-0.43	-0.12
(6,6) Fe3	-0.44	
(6,6) Zn	-0.61	
(6,6) Zn2	-0.58	-0.18
(6,6) Zn3	-0.50	

No próximos itens apresentaremos um detalhamento das porfirinas interagindo com os nanotubos utilizando os parâmetros de melhor convergência (*energy-shift* de 0.05 eV e *meshcutoff* de 200 Ry).

#### 6.4.1 Nanotubo (6,6) perfeito interagindo com as porfirinas

Inicialmente colocamos a ferroporfirina em sua geometria relaxada a uma distância de 2 Å do nanotubo armchair (6,6) metálico, o átomo de ferro da porfirina foi posicionado entre uma ligação C-C do nanotubo. Após a relaxação obtemos a geometria de equilíbrio conforme pode ser visto na figura (29). A porfirina sofre uma distorção em sua geometria planar de 180° para 167° entre o ferro e os hidrogênios. A distância final entre o ferro e o nanotubo foi de 3.1 Å, o que sugere uma adsorção física entre a molécula e o tubo. Na figura (30) podemos confirmar que há uma interação física para este sistema e que a

porfirina não realiza ligação covalente com o nanotubo.

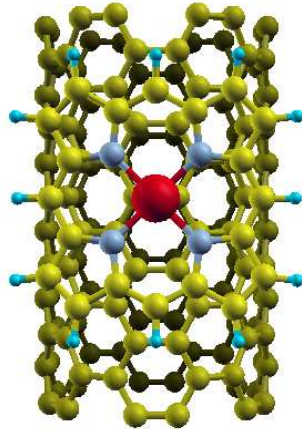
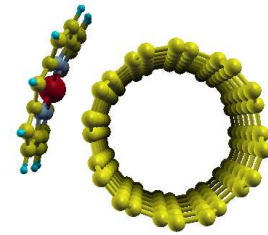


Figura 29: Nanotubo (6,6) com a Ferroporfirina



Obtemos um momento magnético de  $2.08 \mu B$  para o sistema devido a presença da porfirina. A energia de ligação ( $E^b$ ) foi obtida da seguinte forma,

$$E^b = E_{tot}(CNT + porfirina) - [E_{tot}(CNT) + E_{tot}(porfirina)] \quad (6.3)$$

onde  $E_{tot}(CNT + porfirina)$  é a energia total do sistema ligado, e  $E_{tot}(porfirina)$  é a energia total da porfirina em questão. A energia de ligação para o sistema é de  $-0.12$  eV, porém, sabe-se que a DFT é falha ao descrever as interações de Van der Waals, logo este resultado pode não representar o valor real da energia. Isto ocorre devido as aproximações utilizadas para o termo de troca-correlação (LDA e GGA) serem aproximações locais. Van der Waals é uma interação não local, o que significa que termos de correlação que são necessários para a descrição desta interação, não estarão presentes na aproximação GGA. Mas isto não altera as propriedades eletrônicas do sistema, uma vez que a estrutura de bandas para sistemas ligados não covalentemente será a superposição da estrutura dos sistemas separados. Sabemos que a GGA subestima os valores da energia de ligação para esta interação, o que nos dá um limite mínimo para a energia.



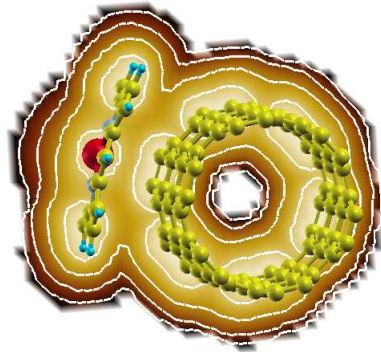


Figura 30: Densidade de carga no plano do Fe sobre uma ligação C-C

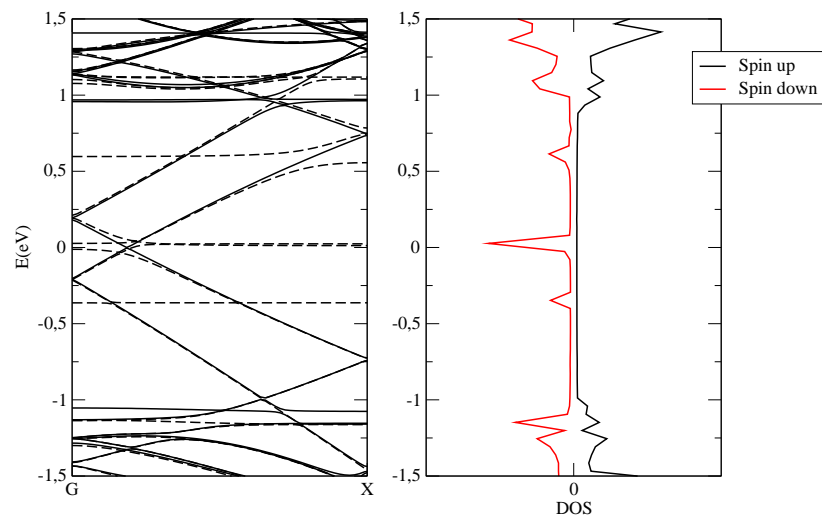


Figura 31: Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (6,6) perfeito ligado a ferroporfirina

Quanto a estrutura de banda e DOS, figura (31), podemos ver a mesma estrutura do nanotubo (6,6), mas com alguns estados de baixa dispersão devido a porfirina. Isto define uma funcionalização não covalente, uma vez que a estrutura de banda do nanotubo permanece inalterada.

Posteriormente calculamos a interação da zincoporfirina com o nanotubo em questão. Foi realizado o mesmo procedimento que o da ferroporfirina, com o zinco sobre a ligação C-C. O ângulo formado entre H-Zn-H é de  $171^\circ$ , a distância entre o zinco e o nanotubo

é de 3.22 Å. A geometria de equilíbrio esta representada na figura (32). A densidade de carga, figura (33), e distância de ligação revelam que para este caso também não há formação de ligação química, fazendo com que a zincoporfirina se ligue fracamente ao nanotubo.

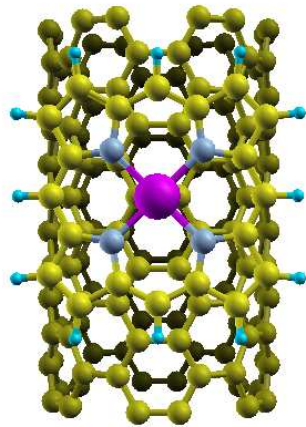


Figura 32: Nanotubo (6,6) com a Zincoporfirina

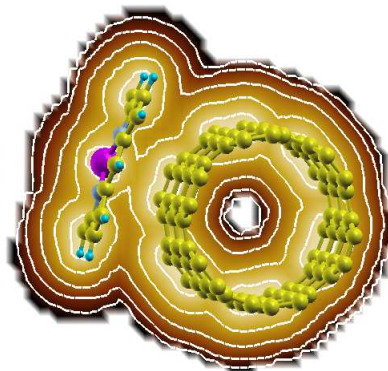
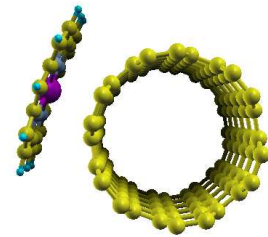


Figura 33: Densidade de carga no plano do Zn sobre a ligação C-C

Para este sistema temos que o momento magnético é nulo e a energia de ligação, utilizando a fórmula (6.3), é de -0.18 eV. A estrutura de bandas e DOS não tiveram alteração quanto ao nanotubo isolado, conforme pode ser visto na figura (34). Este fato já era esperado uma vez que não ocorreu formação de ligação covalente.

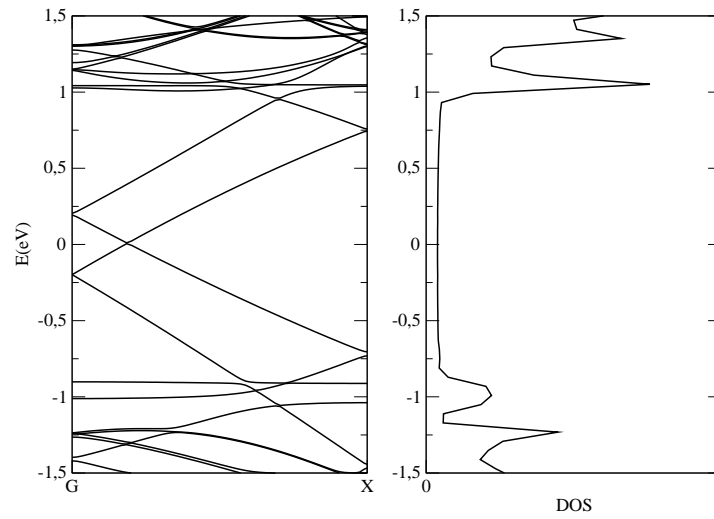


Figura 34: Estrutura de banda e DOS do nanotubo (6,6) perfeito ligado a zincoporfirina

#### 6.4.2 Nanotubo (6,6) com defeito interagindo com as porfirinas

Passemos agora para a interação entre a ferroporfirina e o nanotubo (6,6) com vacância. Na figura (36) está representada a geometria de equilíbrio para o sistema relaxado. Aqui a ferroporfirina foi colocada a  $2 \text{ \AA}$  da superfície do nanotubo sobre o carbono com a ligação pendente, o sistema foi então relaxado até atingir a geometria mais estável. Vemos que há um deslocamento do átomo de ferro do plano da porfirina em direção a superfície do nanotubo. A distância de ligação foi de  $1.8 \text{ \AA}$  e a distorção na geometria planar da porfirina na direção de curvatura do nanotubo é de  $176^\circ$ , H-Fe-H.

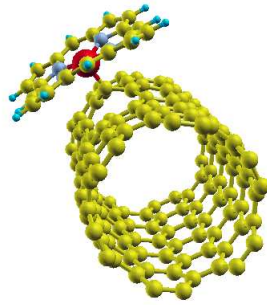


Figura 35: Nanotubo (6,6) com vacância interagindo com a Ferroporfirina

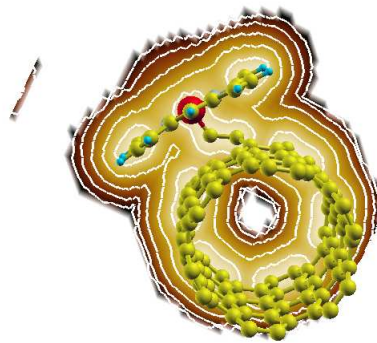


Figura 36: Densidade total de carga do nanotubo (6,6) com vacância ligado a ferroporfirina

Aqui temos uma ligação covalente do ferro com o carbono do nanotubo, conforme pode ser visto na densidade de carga, figura (36). Devido a esta ligação teremos uma redistribuição dos elétrons do ferro e do carbono do defeito que anulará a magnetização, deixando o sistema com um momento magnético de  $0 \mu B$ . A energia de ligação para o sistema é de  $-1.34 \text{ eV}$ .

Na estrutura de banda, figura (37), podemos ver uma grande mudança em relação as bandas do nanotubo isolado. Temos a criação de níveis com significativa dispersão próximos ao nível de Fermi.

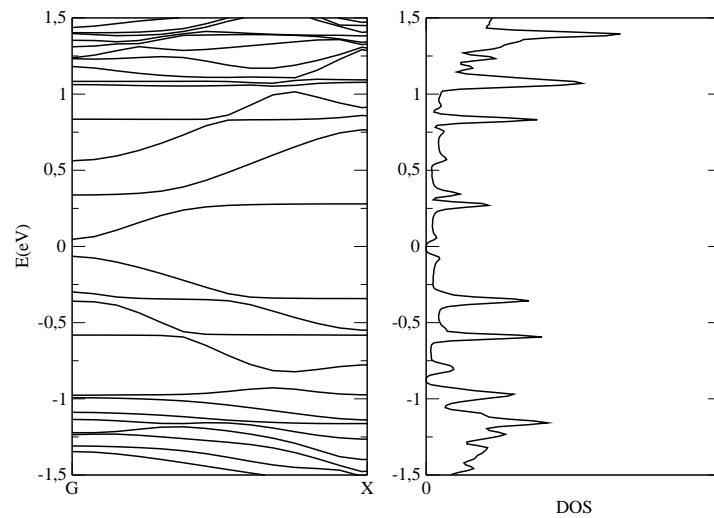


Figura 37: Estrutura de banda e DOS do nanotubo (6,6) com vacância ligado a ferroporfirina

A seguir calculamos a interação da ferroporfirina com o nanotubo (6,6) dopado com Si, figura (38). A distância de ligação Si-Fe é de  $2.32 \text{ \AA}$  e a distorção na geometria planar de  $173^\circ$ . Não houve grandes alterações quanto a geometria do nanotubo devido a presença da porfirina.

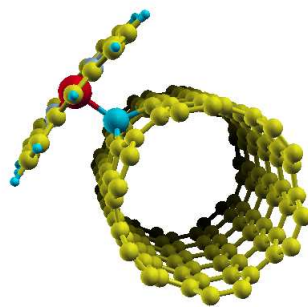


Figura 38: Nanotubo (6,6) com defeito de Si ligado a Ferroporfirina

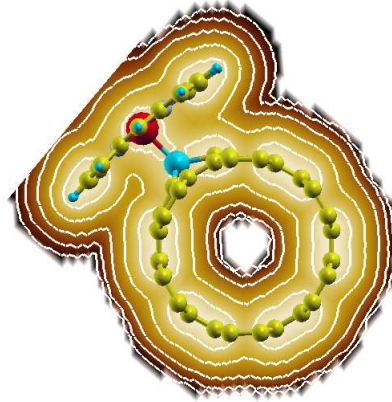


Figura 39: Densidade de carga do nanotubo (6,6) dopado com Si ligado a ferroporfirina

Na figura (39) temos a densidade total de carga, aqui podemos ver um compartilhamento de carga do ferro com o silício que caracteriza uma ligação covalente. A energia desta ligação é de  $-1.32$  eV, o que torna o defeito de Si um bom sítio para a ligação de porfirinas. Para este sistema temos um momento magnético de  $1.11 \mu B$ .

A estrutura de banda e DOS estão representados na figura (40). Aqui temos uma estrutura similar a do nanotubo com Si, com a inserção de alguns níveis de spin down de baixa dispersão próximo ao nível de Fermi.

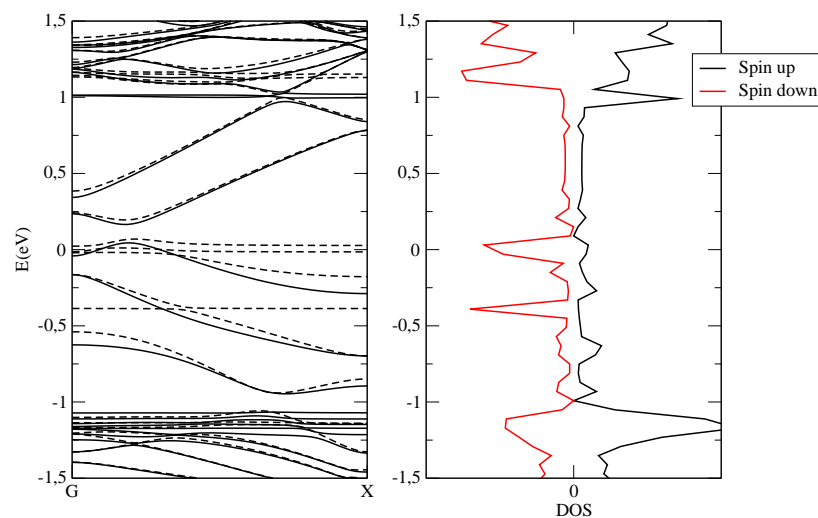


Figura 40: Estrutura de banda e DOS do nanotubo (6,6) dopado com Si ligado a ferroporfirina

Na figura (43) temos a interação da zincoporfirina com o nanotubo (6,6) com vacância. A distorção da geometria planar da porfirina é mínima,  $179^\circ$ . A distância entre o carbono do nanotubo e o zinco da porfirina é de  $2.18 \text{ \AA}$ , um pouco acima da soma dos raios covalentes dos átomos de zinco e carbono.

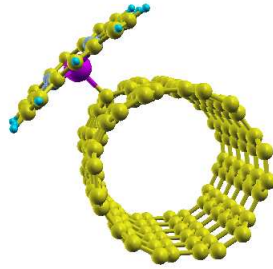


Figura 41: Nanotubo (6,6) com vacância interagindo com a Zincoporfirina

Na figura (42) temos um pequeno compartilhamento de carga entre o carbono e o zinco o que indica uma interação fraca entre o nanotubo e a molécula. A energia de ligação é de  $-0.44 \text{ eV}$ , que por ser baixa também indica que não há formação de ligação covalente. O sistema tem um momento magnético de  $0.82 \mu_B$  devido a vacância.

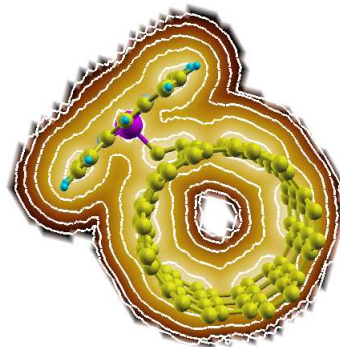


Figura 42: Densidade de carga do nanotubo (6,6) com vacância ligado a zincoporfirina

A estrutura de banda esta representada na figura (43), esta permanece praticamente

inalterada do nanotubo com vacância com uma variação no nível down próximo a 0.3 eV acima do nível de Fermi, e um nível sem dispersão a 0.7 eV abaixo do nível de Fermi.

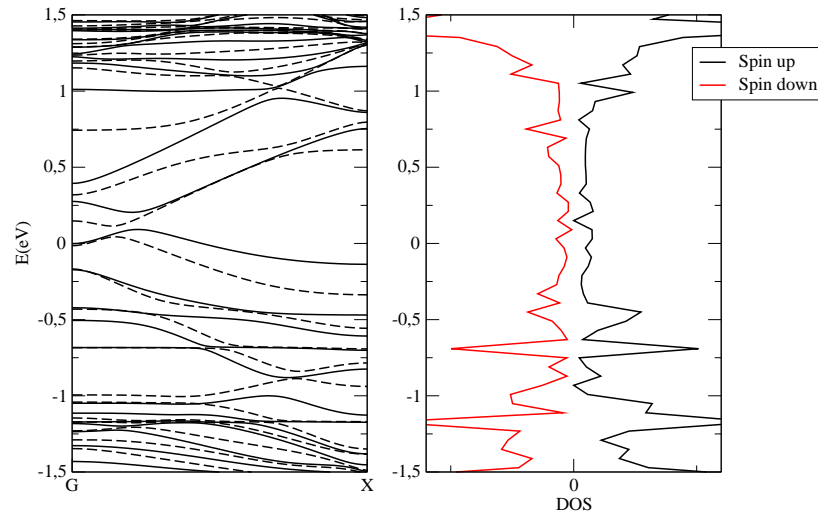


Figura 43: Estrutura de bandas e DOS do nanotubo(6,6) com vacância ligado a zincoporfirina

Por último calculamos a interação da zincoporfirina com o nanotubo (6,6) dopado com Si. A geometria final pode ser vista na figura (44), a distorção planar da porfirina aqui também foi mínima,  $177^\circ$ . A distância de ligação Si-Zn,  $2.57\text{\AA}$ , que é maior que a soma dos raios de covalência.

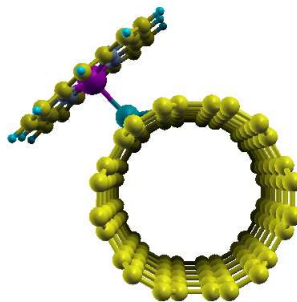


Figura 44: Nanotubo (6,6) com defeito de Si ligado a Zincoporfirina



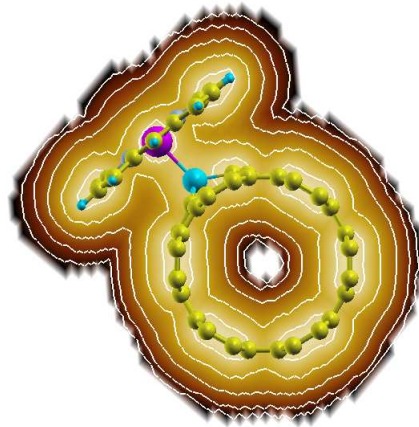


Figura 45: Densidade de carga do nanotubo (6,6) com defeito de Si ligado a zincoporfirina

Na densidade de carga total, figura (45), temos a confirmação de que não há ligação covalente, uma vez que o compartilhamento de carga dos Si com o Zn é muito pequeno. A energia de ligação corrobora com este fato tendo um valor baixo,  $-0.48$  eV. Este sistema possui magnetização nula como esperado, uma vez que os sistemas separados não possuem magnetização.

Na figura (46) temos a estrutura de banda e DOS do sistema, podemos notar que este permanece inalterado ao do nanotubo com Si isolado, fato este decorrente de não haver ligação química entre os dois sistemas.

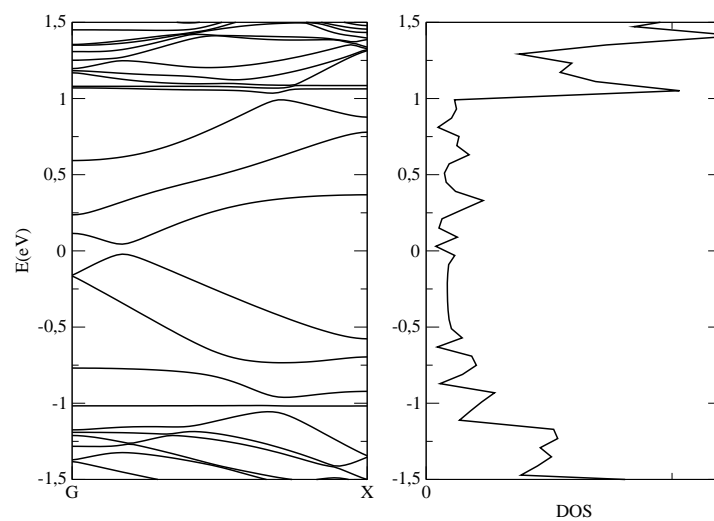


Figura 46: Estrutura de bandas e DOS do nanotubo (6,6) com Si ligado a zincoporfirina

Tabela 3: Tabela de comparação do nanotubo (6,6) das energias de ligação,  $E_{lig}$ , distância de ligação,  $d$ , e magnetização,  $m$ .

Sistema	$E_{lig}$ (eV)	$d$ (Å)	$m$ ( $\mu B$ )
(6,6)Fe	-0.12	3.1	2.08
(6,6)Fe+V	-1.34	1.8	0
(6,6)Fe+Si	-1.32	2.32	1.11
(6,6)Zn	-0.18	3.22	0
(6,6)Zn+V	-0.44	2.18	0.82
(6,6)Zn+Si	-0.48	2.57	0

Na tabela (3) temos uma comparação entre os valores de energia de ligação dos diferentes sistemas. O sistema (6,6)Fe é o nanotubo perfeito interagindo com a ferroporfirina e o sistema (6,6)Fe+V é o nanotubo com vacância interagindo com a ferroporfirina. Aqui podemos ver que a criação de defeitos são importantes para a ligação das porfirinas nos nanotubos, fortalecendo estas ligações, apesar de em alguns casos não chegar a criar ligações covalentes. Também vemos que a ferroporfirina é mais reativa do que a zincoporfirina, isto se deve ao fato de que o zinco tem o nível 3d completo, e na ligação com os nitrogênios vemos que ele compartilha os elétrons do nível 4s doando elétrons, logo o zinco não terá a tendência de fazer mais ligações assim como o ferro que ainda tem orbitais vazios no nível 3d.

### 6.4.3 Nanotubo (10,0) perfeito interagindo com as porfirinas

A seguir calculamos a interação da ferroporfirina com o nanotubo armchair (10,0) perfeito. Na figura (47) podemos ver a geometria de equilíbrio. Temos que o ângulo formado entre o ferro e os hidrogênios é de  $171^\circ$ . A distância de ligação entre o nanotubo e a porfirina é de 3.22 Å.

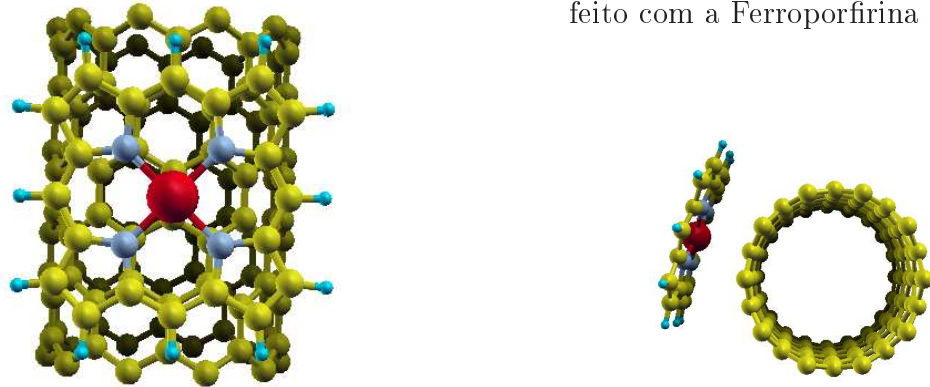


Figura 47: Nanotubo (10,0) perfeito com a Ferroporfirina

A densidade de carga total mostra que há uma interação fraca entre a ferroporfirina e o nanotubo. A energia de ligação para este sistema é de  $-0.27$  eV. Este sistema possui um momento magnético de  $2.06 \mu_B$ , devido a presença da porfirina.

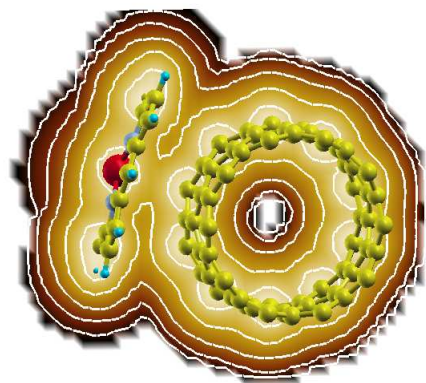


Figura 48: Densidade de carga no plano do Fe com a ligação C-C

A estrutura de bandas e o DOS podem ser vistos na figura (49). Temos a mesma estrutura de bandas do nanotubo isolado e mais alguns estados de spin down bem localizados devido a ferroporfirina.

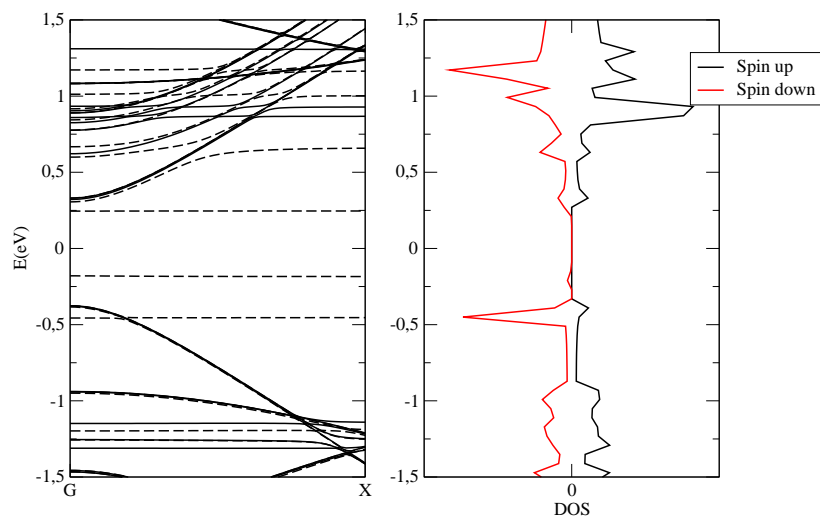


Figura 49: Estrutura de banda e DOS do nanotubo (10,0) perfeito com a ferroporfirina

Posteriormente calculamos a interação da zincoporfirina com o nanotubo (10,0). Na figura (50) temos a geometria do sistema relaxado, a distorção da geometria planar da porfirina é de  $172^\circ$ . A distância de ligação  $3.25 \text{ \AA}$ .

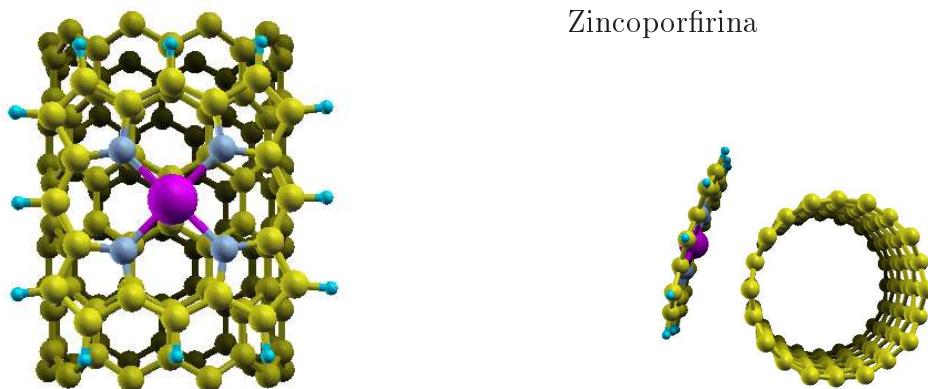


Figura 50: Nanotubo (6,6) com a Zincoporfirina

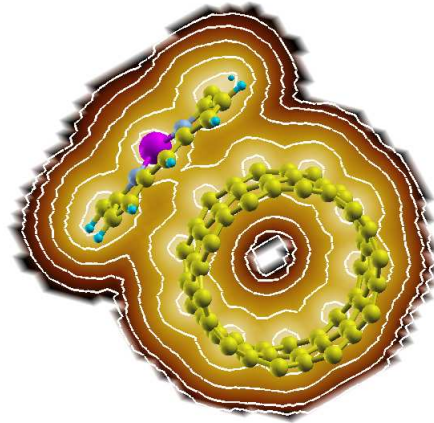


Figura 51: Densidade de carga no plano do Zn com a ligação C-C

Neste sistema também podemos ver, de acordo com a figura (51), que não há formação de ligação covalente. A energia de ligação é de  $-0.21$  eV. Também temos que a estrutura de banda e DOS se manterão idênticos aos do nanotubo isolado, figura (52). Por fim, este sistema não possuirá magnetização, uma vez que tanto o nanotubo quanto a zincoporfirina separados não possuem momento magnético.

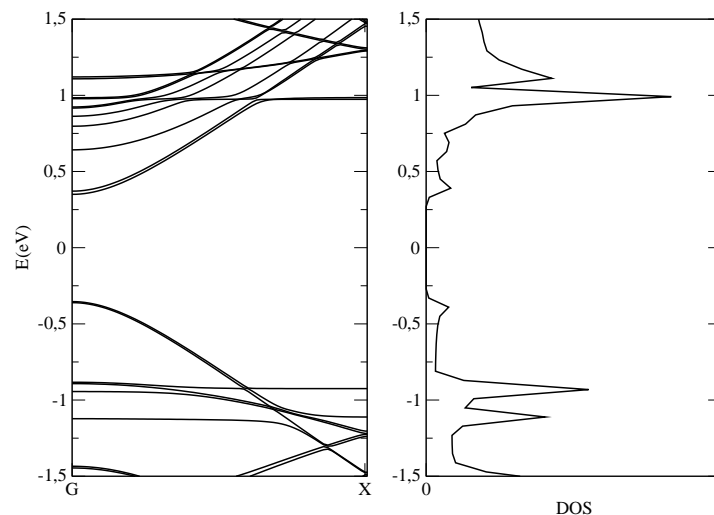


Figura 52: Estrutura de banda e DOS do nanotubo (10,0) perfeito com a zincoporfirina

#### 6.4.4 Nanotubo (10,0) com defeito interagindo com as porfirinas

Na figura (53) temos a interação do nanotubo (10,0) com vacância e a ferroporfirina. Colocamos o ferro da porfirina sobre o carbono com a ligação pendente. A distorção da geometria planar da porfirina é de  $173^\circ$ . A distância de ligação Fe-C é de 1.8 Å.

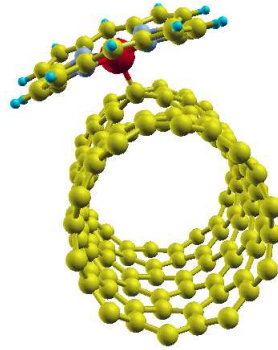


Figura 53: Nanotubo (10,0) com vacância interagindo com a Ferroporfirina

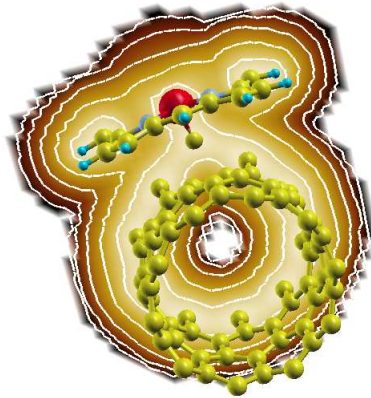


Figura 54: Densidade de carga no plano do Fe com o C da vacância

Aqui temos formação de ligação covalente Fe-C como podemos ver na densidade total de carga, figura (53). A energia de ligação deste sistema é de -1.14 eV, e a magnetização de  $0.32 \mu B$ . Na estrutura de banda temos uma mudança significativa do nanotubo com vacância para o sistema ligado, figura (55). Temos a criação de dois estados que começam no nível de Fermi.

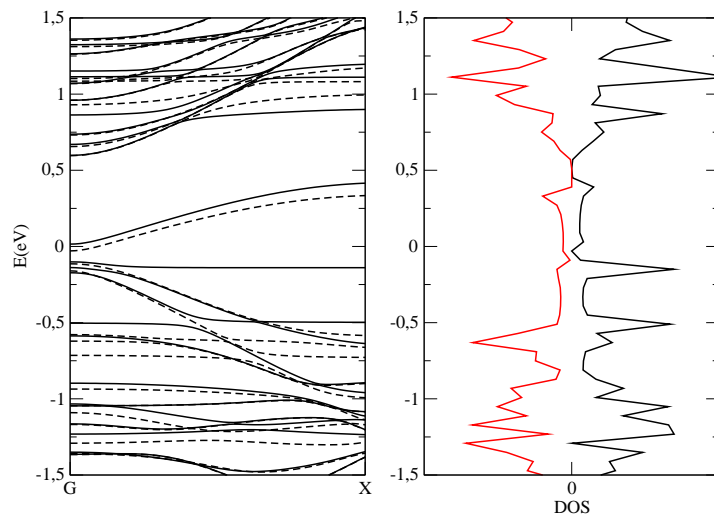


Figura 55: Estrutura de bandas e DOS do nanotubo(10,0) com vacância ligado a ferroporfirina

No seguinte sistema, figura (56), temos o nanotubo (10,0) dopado com Si interagindo com a ferroporfirina. A distorção da geometria planar da porfirina é de  $173^\circ$ . A distância de ligação é de  $2.34 \text{ \AA}$ .

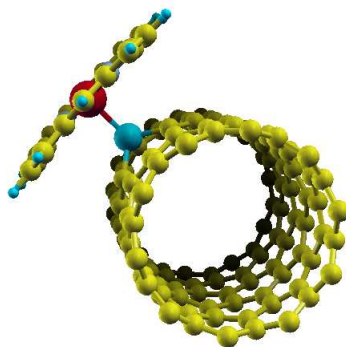


Figura 56: Nanotubo (10,0) com defeito de Si ligado a Ferroporfirina

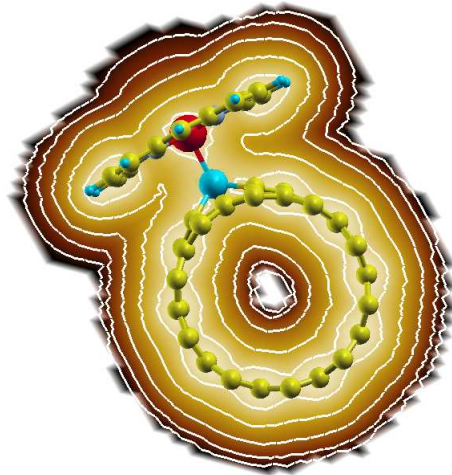


Figura 57: Densidade de carga no plano do Si com o Fe

Na figura (57) não pode ser visto claramente o compartilhamento de cargas entre o silício e o ferro, porém, a distância de ligação e a energia de ligação de  $-1.39$  eV, evidenciam que existe de fato uma ligação covalente. O momento magnético do sistema é de  $1.12 \mu B$ . Na estrutura de banda, figura (58), podemos ver uma grande diferença da estrutura do nanotubo com Si isolado, o que também confirma os indícios de ligação covalente.

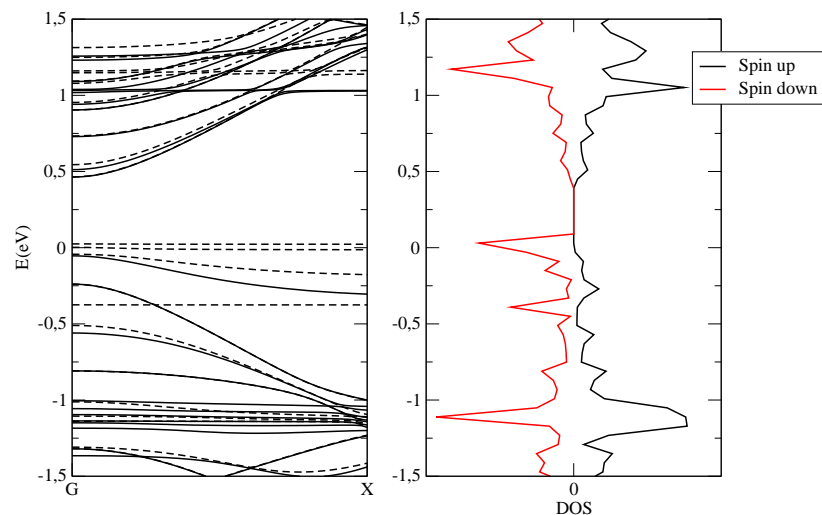


Figura 58: Estrutura de banda e DOS do nanotubo (10,0) com defeito de Si ligado a ferroporfirina

A seguir, podemos ver na figura (59) a geometria de equilíbrio para o nanotubo



(10,0) com vacância interagindo com a zincoporfirina. A distorção planar da porfirina na direção de curvatura do nanotubo é de  $179^\circ$ , porém esta distorção é mínima devido ao zinco estar deslocado na direção do tubo, mas quando calculamos o ângulo entre o zinco e os hidrogênios que ficam no eixo de crescimento do nanotubo encontramos  $164^\circ$ . A distância entre o zinco e o carbono com a ligação pendente é de  $2.36 \text{ \AA}$ .

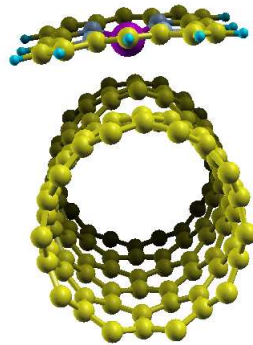


Figura 59: Nanotubo (10,0) com vacância interagindo com a Zincoporfirina

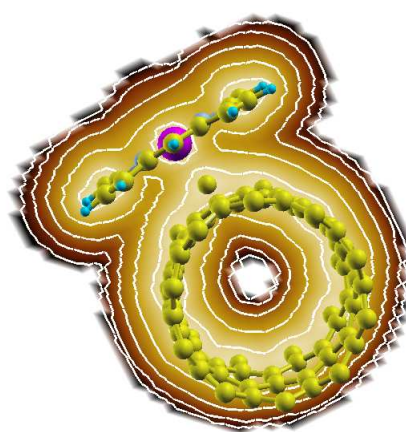


Figura 60: Densidade de carga no plano do Zn com o C da vacância

Na figura (59) vemos que não há formação de ligação covalente. Este sistema possui uma energia de ligação de  $-0.27 \text{ eV}$ , e uma magnetização de  $0.65 \mu B$ . A estrutura de banda se assemelha muito a do nanotubo com vacância isolado.

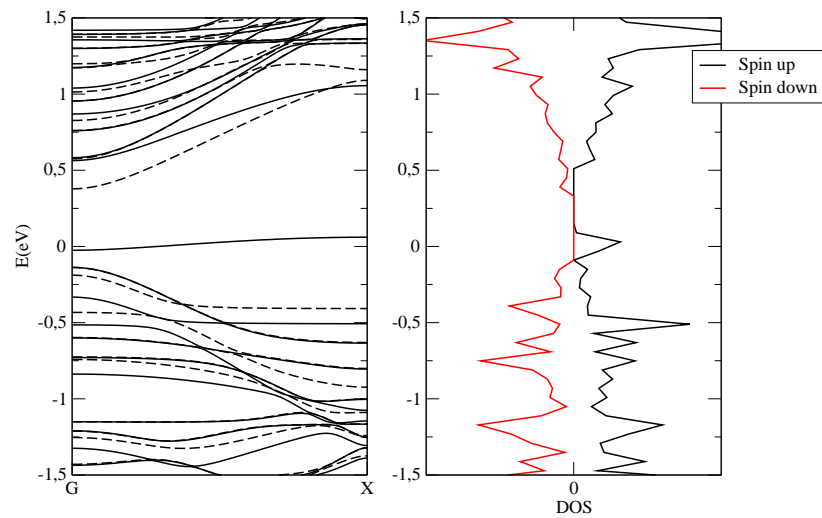


Figura 61: Estrutura de banda e DOS do nanotubo (10,0) com vacância ligado a zinco-porfirina

Por último temos a zincoporfirina interagindo com o nanotubo (10,0) dopado com Si. Na figura (62) podemos ver a geometria de equilíbrio. A distorção planar da porfirina é de  $177^\circ$ . A distância de ligação é de  $2.54 \text{ \AA}$ .

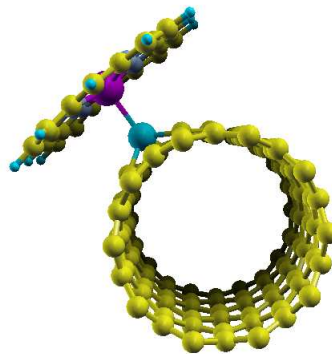


Figura 62: Nanotubo (10,0) com defeito de Si ligado a Zincoporfirina

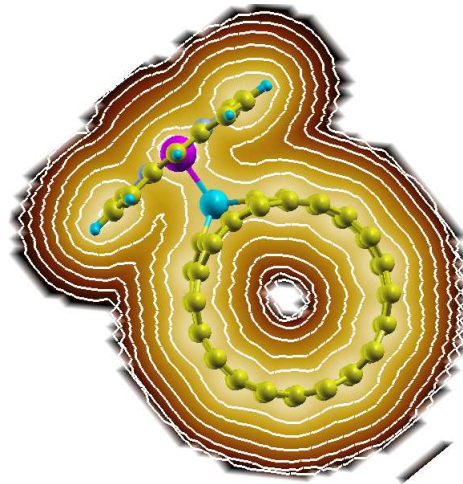


Figura 63: Densidade de carga no plano do Zn com o Si

Apesar de haver um compartilhamento de carga do silício com o átomo de zinco na figura (63), não há formação de ligação covalente. A distância de ligação é maior que a soma dos raios de covalência, a energia de ligação é de  $-0.49$  eV, e a estrutura de banda, figura (64), permanece praticamente idêntica a do tubo com Si isolado. Este sistema não possui magnetização.

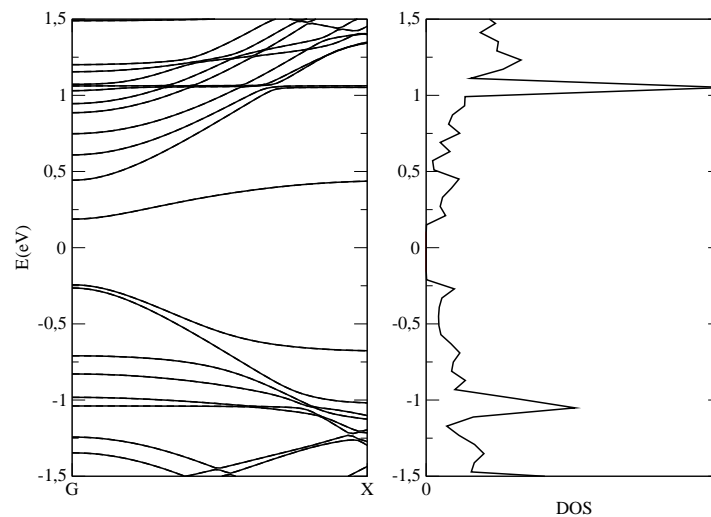


Figura 64: Estrutura de banda e DOS do nanotubo (10,0) com defeito de Si ligado a zincoporfirina

Na tabela (4) temos uma comparação para os valores de energia e distância de ligação

entre os diferentes sistemas do nanotubo (10,0). Podemos ver que a criação de defeitos de Si e vacância tanto no caso da ferroporfirina quanto da zincoporfirina fortalecem a ligação ao nanotubo, diminuindo a distância de ligação e a energia de ligação, apesar de no caso da zincoporfirina não chegar a formar ligação covalente. Vemos que a zincoporfirina aqui também é bem menos reativa que a ferroporfirina, pelo mesmo motivo já discutido anteriormente. Nos dois casos as porfirinas se ligam mais fortemente ao silício do que na vacância. Outros estudos teóricos [13,47] mostram o sítio de Si em nanotubos como altamente reativo para a adsorção de moléculas orgânicas, assim como visto neste trabalho temos uma diminuição da energia de ligação e distância entre a molécula e o nanotubo devido ao defeito de Si.

Tabela 4: Tabela de comparação do nanotubo (10,0) das energias de ligação,  $E_{lig}$ , distância de ligação,  $d$ , e magnetização,  $m$ .

Sistema	$E_{lig}$ (eV)	$d$ (Å)	$m$ ( $\mu B$ )
(10,0)Fe	-0.27	3.22	2.06
(10,0)Fe+V	-1.14	1.8	0.32
(10,0)Fe+Si	-1.39	2.34	1.12
(10,0)Zn	-0.21	3.25	0
(10,0)Zn+V	-0.27	2.36	0.65
(10,0)Zn+Si	-0.49	2.54	0

Comparando estes valores com os do nanotubo (6,6) podemos ver que as porfirinas se ligam em geral mais facilmente ao nanotubo semicondutor, o que foi constatado em outros estudos teóricos [48], e experimentais [14] para porfirinas de base livre sem metais de transição em seu centro. No entanto temos estudos [15,16,49] que mostram nanotubos sendo funcionalizados por zincoporfirinas não-covalentemente. Em nosso estudo apenas nos casos da vacância que as porfirinas se ligaram significativamente mais fortemente ao nanotubo metálico, em todos os outros casos analisados as porfirinas se ligam melhor ao nanotubo semicondutor.

## 6.5 PDOS dos sistemas com nanotubo (6,6)

Nesta seção apresentaremos os diagramas de PDOS obtidos para os sistemas em questão. Em todos os gráficos foi utilizada uma gaussiana de 0.2 eV, de modo que facilitasse a visualização dos estados. Porém, na maioria dos casos em que há um gap entre a banda

de condução e a banda de valência, a largura de 0.2 eV da gaussiana não nos permite a visualização destes. A energia de Fermi está em 0 eV.

Na figura (65) em (a) temos o PDOS para um átomo de carbono do nanotubo (6,6) perfeito. Sabemos que o átomo de carbono em uma folha de grafeno, assim como no nanotubo, possui uma hibridização  $sp^2$ , em que dois orbitais do nível 2p se combinam ao orbital 2s formando três orbitais  $sp^2$  híbridos, e deixando um orbital  $\pi$  com um elétron em 2p. Em nossa representação temos os níveis 2s e 2p representados separadamente, possibilitando assim o cálculo da ocupação destes níveis. Aqui vemos que o estado de grande dispersão visto na estrutura de bandas do nanotubo (6,6), que passa pelo nível de Fermi, é devido aos orbitais 2p do carbono. No caso em questão temos 1.0 elétron no nível 2s e 2.8 elétrons no nível 2p.

Em (65) (b) temos o PDOS de um átomo de carbono do nanotubo (6,6) que possui uma ligação pendente (carbon dangling bond - Cdb). Aqui pode ser observada a diferença entre a ocupação dos estados up e down, que resulta em um momento magnético de 0.64  $\mu_B$  devido ao nível 2p. Como o momento magnético da rede é de 0.94  $\mu_B$ , podemos concluir que há uma redistribuição de carga ao redor do defeito causando uma diferença de ocupação que se somará ao momento magnético do Cdb. Isto é confirmado calculando-se a ocupação dos orbitais de um carbono longe do defeito que mantém a mesma ocupação do carbono no nanotubo perfeito. Também teremos a ocupação dos estados do Cdb com 1.2 elétron em 2s e 2.8 elétrons em 2p.

O PDOS do carbono vizinho ao silício no nanotubo (6,6) com defeito, conforme visto em (c), possui pequena variação em sua estrutura, uma vez que ligado ao Si ele manterá sua hibridização  $sp^2$  e sua ocupação se manterá a mesma do nanotubo perfeito.

Podemos então ver uma comparação entre os PDOS do Cdb do nanotubo armchair nos diferentes sistemas na figura (66). Em (a) temos o PDOS já apresentado do Cdb no nanotubo isolado, e em (b) o PDOS do Cdb ligado ao ferro da ferroporfirina. Aqui podemos ver uma redistribuição da ocupação dos estados do carbono, de modo que não haja diferença entre os estados ocupados up e down, anulando assim a magnetização devido ao defeito de vacância. Vemos que este mesmo fato ocorre com o ferro (conforme será mostrado na figura (69) (c)), o que justifica o momento magnético nulo do sistema. Notamos também que o Cdb perde aproximadamente 0.3 elétron, dando um caráter receptor de elétron para a ferroporfirina. Em (c) vemos o Cdb interagindo com a zincoporfirina. A estrutura do PDOS tem muita pouca alteração em comparação com a do nanotubo isolado, confirmando a suspeita de que não há formação de ligação covalente. A ocupação

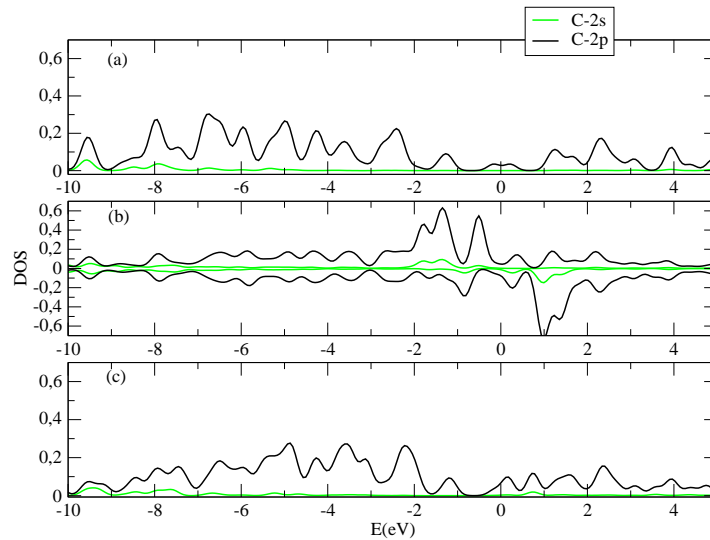


Figura 65: PDOS de um átomo de carbono no nanotubo (6,6): (a) é o nanotubo perfeito, (b) o carbono com uma ligação pendente (Cdb) no nanotubo com uma vacância, e (c) o carbono ligado ao Si no nanotubo dopado com Si.

dos níveis 2s e 2p também possuem uma alteração negligenciável como esperado. O momento magnético neste caso devido ao Cdb é de  $0.56 \mu_B$ , um pouco menor que o momento magnético do Cdb de  $0.64 \mu_B$  no tubo isolado.

Nas figuras (67) e (68) temos os PDOS do silício e do carbono vizinho no nanotubo isolado em (a), e do silício ligado as porfirinas em (b). Na figura (67) pode ser visto o caso da ferroporfirina, em que temos uma ligação covalente do ferro com o silício. Há uma grande variação no PDOS do sistema ligado levando a conclusão de que o silício forma hibridização  $sp^3$ , conforme é a tendência deste átomo, realizando quatro ligações  $\sigma$ . Apesar de visivelmente haver uma pequena diferença entre os estados up e down, o momento magnético do silício é muito pequeno para ser considerado. Vemos também que o silício perde 0.3 elétron mantendo o caráter receptor da molécula orgânica. Quanto ao carbono não vemos nenhuma alteração significativa. Em (68) temos o caso da zincoporfirina interagindo com o silício, aqui vemos uma alteração pouco significativa no PDOS e uma perda de 0.2 elétron do silício. Concluimos porém que não há formação de ligação covalente para este caso uma vez que o zinco não ganha elétrons neste sistema, como será discutido posteriormente, e a energia de ligação (0.48 eV) é muito baixa para formação de ligação covalente. O PDOS do carbono aqui também permanece praticamente inalterado

Na figura (69) vemos os PDOS do ferro nos diferentes sistemas. Em (a) temos a porfirina isolada como já discutido na seção das porfirinas. Em (b) temos a ferroporfirina

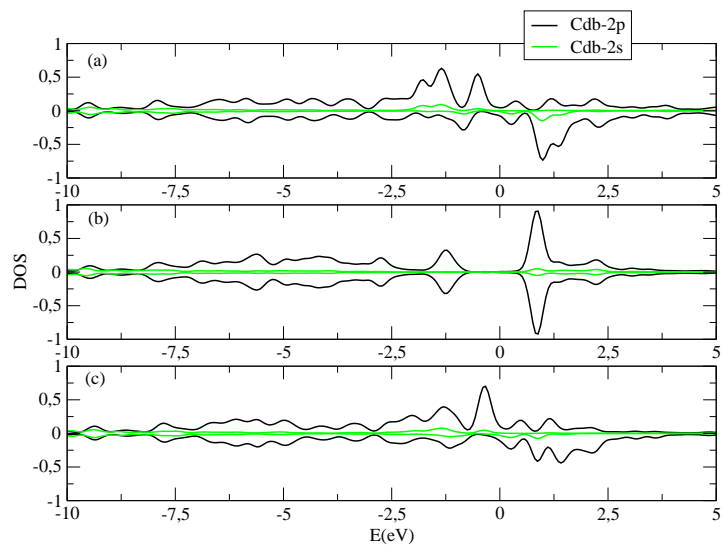


Figura 66: PDOS do Cd no nanotubo (6,6) com uma vacância: (a) é o nanotubo isolado, (b) o nanotubo ligado a ferroporfirina e (c) o nanotubo ligado a zincoporfirina.

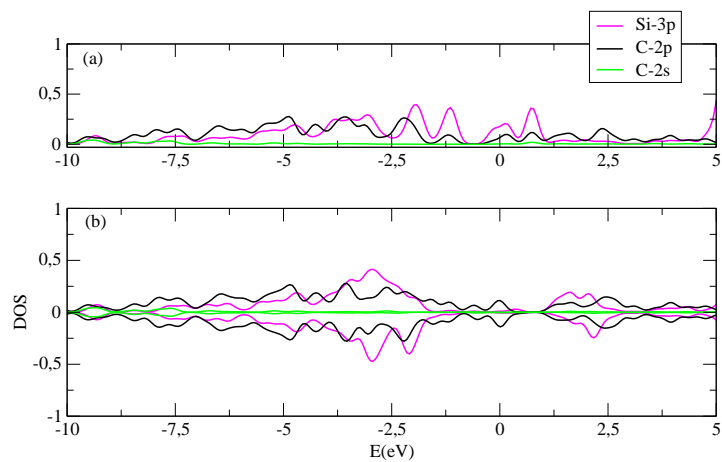


Figura 67: PDOS do Si no nanotubo (6,6) dopado com Si: (a) é o nanotubo isolado e (b) o nanotubo ligado a ferroporfirina.

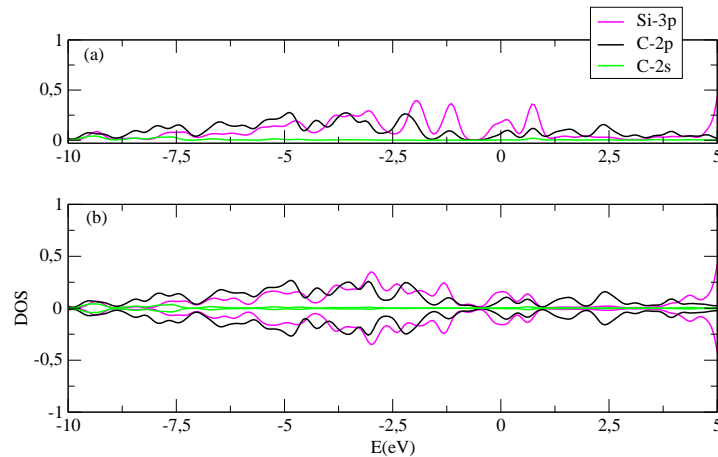


Figura 68: PDOS do Si no nanotubo (6,6) dopado com Si: (a) é o nanotubo isolado e (b) o nanotubo ligado a zincoporfirina.

interagindo com o nanotubo perfeito, onde o PDOS se mantém com a mesma estrutura da molécula isolada e possuindo a mesma ocupação dos níveis, não havendo assim troca de elétrons entre a porfirina e o tubo. Em (c) (ferroporfirina e nanotubo com vacância) já pode ser observado uma variação do PDOS, anulando a diferença entre estados ocupados up e down, e evidenciando a ligação covalente. Isso significa que realmente não há magnetização neste sistema, uma vez que o momento magnético nulo da rede poderia simplesmente indicar uma soma de momentos magnéticos opostos entre o ferro e o Cdb. Também em (d) (ferroporfirina com nanotubo dopado com Si) vemos uma grande variação do PDOS devido a ligação covalente, porém o ferro ainda mantém uma magnetização no nível 3d, só que menor,  $1.5 \mu_B$ .

O PDOS dos sistemas com zincoporfirina é representado na figura (70), seguindo a mesma ordem. Em (a) a zincoporfirina isolada, em (b) a zincoporfirina interagindo com o nanotubo perfeito onde vemos praticamente nenhuma alteração em sua estrutura e ocupação de estados. Em (c), a zincoporfirina interagindo com o nanotubo com vacância, vemos que não há magnetização devido ao zinco (apesar do sistema possuir momento magnético), e que a estrutura e ocupação dos estados do zinco não possuem grande alteração. Em (d) apesar do PDOS também manter uma estrutura semelhante a (a), temos uma pequena variação na ocupação dos estados ocasionando o ganho de 0.1 elétron no estado 4s,



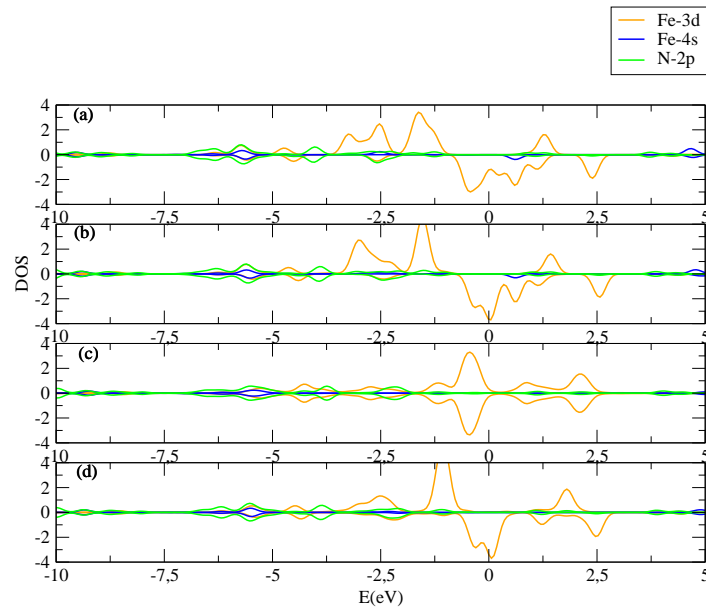


Figura 69: PDOS dos átomos de ferro e nitrogênio da ferroporfirina, onde: (a) é a ferroporfirina isolada, (b) a ferroporfirina ligada ao nanotubo (6,6) perfeito, (c) a ferroporfirina ligada ao nanotubo (6,6) com uma vacância e (d) a ferroporfirina ligada ao nanotubo (6,6) dopado com Si.

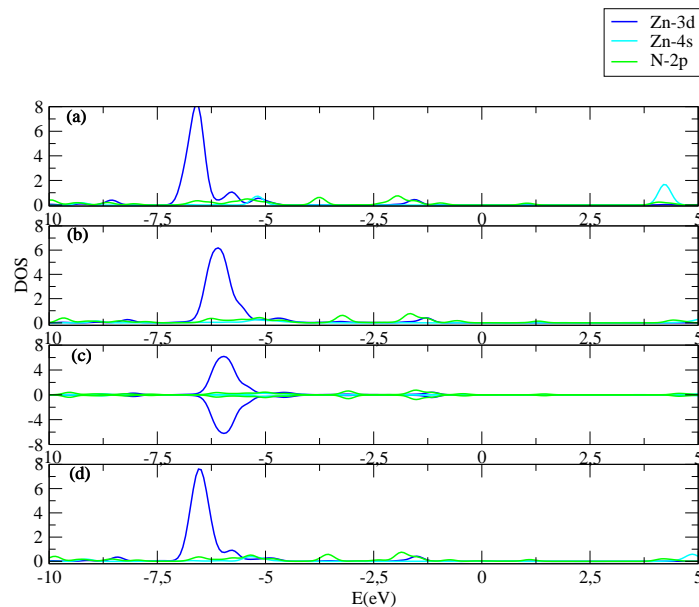


Figura 70: PDOS dos átomos de zinco e nitrogênio da zincoporfirina, onde: (a) é a zincoporfirina isolada, (b) a zincoporfirina ligada ao nanotubo (6,6) perfeito, (c) a zincoporfirina ligada ao nanotubo (6,6) com uma vacância e (d) a zincoporfirina ligada ao nanotubo (6,6) dopado com Si.

## 6.6 PDOS dos sistemas com nanotubo (10,0)

A seguir discutiremos os PDOS dos sistemas com nanotubo (10,0). Na figura (71) (a) vemos o PDOS de um átomo de carbono do nanotubo (10,0) perfeito, vemos na estrutura de bandas que este possui um gap de 0.64 eV, caracterizando este nanotubo como semicondutor. Aqui temos uma ocupação do estado 2s com 1.0 elétron e do 2p com 2.8 elétrons. No caso com vacância vemos que aparece um estado de baixa dispersão no nível de Fermi, este estado conforme vemos em (b) é devido ao Cdb que de fato possui uma pequena densidade de estados nesta região. Quanto a ocupação teremos 1.2 elétron na 2s e 2.8 elétrons na 2p, nível este que possui um momento magnético de  $0.5\mu_B$  sendo responsável por quase todo o momento magnético da rede, a parte de  $0.13\mu_B$  que está redistribuído nos átomos ao redor do defeito. No nanotubo (10,0) dopado com silício (c), temos o PDOS de um átomo de carbono vizinho ao silício, que possuirá uma pequena variação em sua ocupação a respeito do tubo perfeito uma vez que o estado 2s continua com 1.0 elétron, mas o estado 2p varia de 0.1 elétron ficando com 2.7. O silício não será receptor de elétrons, uma vez que sua ocupação será de 3s com 0.7 elétron e 3p com 2.7 elétrons.

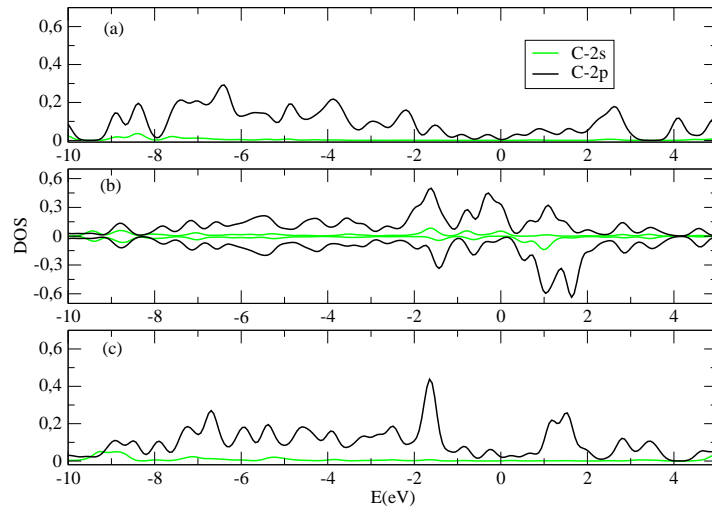


Figura 71: PDOS de um átomo de carbono no nanotubo (10,0): (a) é o nanotubo perfeito, (b) o carbono com uma ligação pendente (Cdb) no nanotubo com uma vacância, e (c) o carbono ligado ao Si no nanotubo dopado com Si.

Para a comparação da densidade de estados do Cdb nos diferentes sistemas do nano-

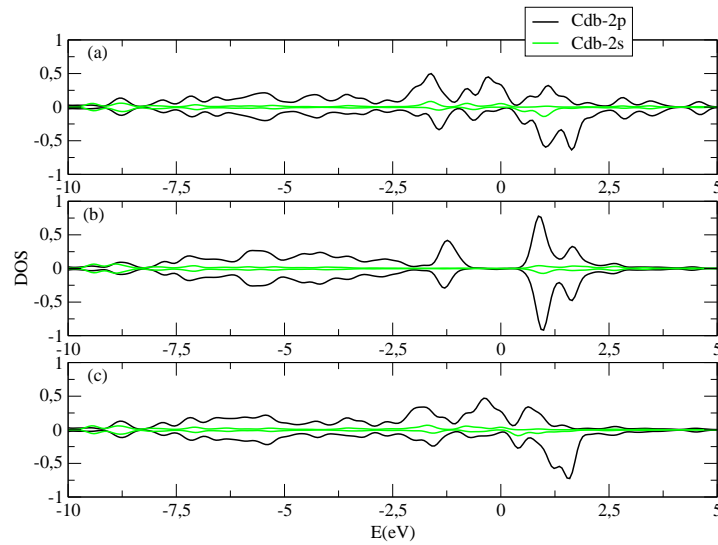


Figura 72: PDOS do Cdb no nanotubo (10,0) com uma vacância: (a) é o nanotubo isolado, (b) o nanotubo ligado a ferroporfirina e (c) o nanotubo ligado a zincoporfirina.

tubo (10,0) com vacância, calculamos o PDOS (figura (72)) deste átomo nos três sistemas. Em (a) vemos o Cdb no nanotubo (10,0) com vacância discutido no parágrafo anterior. No caso do Cdb ligado ao ferro da ferroporfirina (b) a diferença entre os estados up e down é visivelmente desconsiderável (cerca de  $0.1\mu_B$ ), e o estado próximo ao nível de Fermi não está presente, porém na estrutura de bandas ainda vemos a existência de um estado com uma dispersão um pouco maior no nível de Fermi, o que conforme pode ser visto no PDOS do ferro (figura (75)), será devido ao nível 3d deste átomo. No Cdb do nanotubo interagindo com a zincoporfirina, temos a mesma estrutura de PDOS do nanotubo com vacância isolado com uma pequena alteração como esperado, devido a previsão de interação não covalente para este caso feita na seção anterior. Logo teremos a mesma ocupação e magnetização dos níveis 2s e 2p.

Analisando agora o silício no nanotubo isolado, e interagindo com as porfirinas (figuras (73) e (74)), vemos em (a) o nanotubo em questão dopado com silício, é importante notar uma expressiva densidade de estados pouco acima do nível de Fermi devido ao silício. Esta densidade é atribuída ao estado vazio que aparece acima do nível de Fermi na estrutura de bandas, este mesmo estado já foi notado em outros estudos [13,47,50] e está fortemente localizado no átomo de silício, o que torna o defeito de silício um forte sítio reativo para a adsorção de moléculas. Na interação deste sítio com a ferroporfirina (73) (b) observamos uma forte ligação formada entre o nanotubo e a molécula orgânica, que ocasionará na aparição de um nível semi-ocupado entre o topo da banda de valência

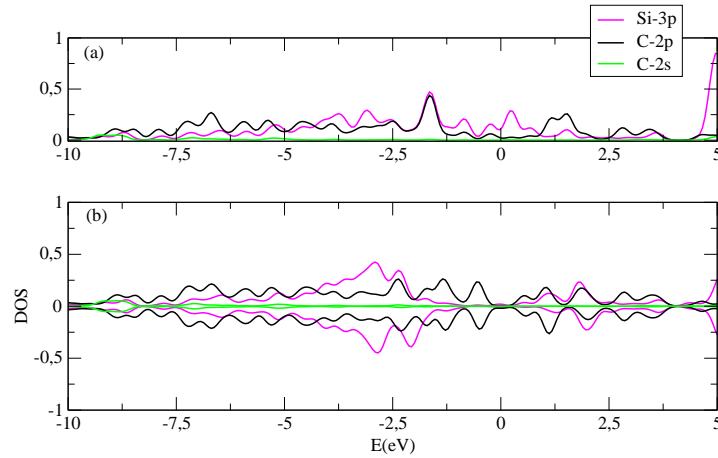


Figura 73: PDOS do Si no nanotubo (10,0) dopado com Si: (a) é o nanotubo isolado e (b) o nanotubo ligado a ferroporfirina.

e o fundo da banda de condução [50]. O silício perderá 0.2 elétron mantendo o caráter doador de elétron do nanotubo, e o PDOS terá uma grande variação em sua estrutura e não teremos mais o estado desocupado acima do nível de Fermi. O carbono apresentará um nível próximo ao nível de Fermi que parcialmente representa o nível semi-ocupado. Na interação com a zincoporfirina ainda vemos o nível desocupado devido ao silício (74) (b), o que confirma que não há formação de ligação química, também a ocupação dos níveis 3s e 3p permanecem inalterados após a interação.

Quanto ao PDOS do ferro, este pode ser visto na figura (75). Em (a) temos a ferroporfirina e em (b) a ferroporfirina ligada ao tubo perfeito. Aqui, apesar de vermos uma densidade de estados no nível de Fermi, esta deve ser atribuída a largura da gaussiana uma vez que o nanotubo mantém seu caráter semicondutor com a aparição de estados de baixa dispersão próximos ao nível de Fermi devido a porfirina. Também mais uma vez não vemos alterações tanto na estrutura do PDOS quanto na ocupação dos níveis do ferro. Em (c) vemos a interação da ferroporfirina com o Cdb do nanotubo com vacância, o estado semi-ocupado visto na estrutura de bandas é aqui demonstrado ser devido ao átomo de ferro. Temos uma alteração significativa do PDOS, mas nenhum ganho de elétrons por parte do ferro nem do nitrogênio, quanto a magnetização ela será de  $0.5\mu_B$  devido ao nível 3d do ferro. Em (d) vemos o PDOS da interação desta porfirina com o silício, onde temos uma forte contribuição do nível 3d do ferro para o estado semi-ocupado visto na estrutura de bandas. Apesar do ferro não ganhar elétrons temos uma variação

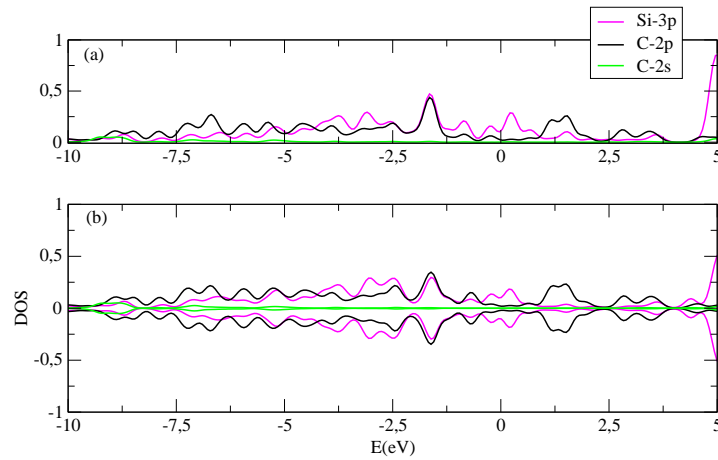


Figura 74: PDOS do Si no nanotubo (10,0) dopado com Si: (a) é o nanotubo isolado e (b) o nanotubo ligado a zincoporfirina.

na magnetização de  $2.1\mu_B$  da porfirina isolada para  $1.3\mu_B$ .

Por fim temos os PDOS do zinco nos diferentes sistemas, figura (76). A zincoporfirina isolada (como pode ser vista em (a)) já apresentada anteriormente possui momento magnético nulo. Quando ligada ao nanotubo (10,0) perfeito (b) mantêm a mesma estrutura de PDOS e ocupação dos níveis de valência, fato este notado para todos os casos de porfirinas interagindo com nanotubos perfeitos aqui estudados, o que comprova que as porfirinas somente se ligam aos nanotubos perfeitos não covalentemente. No caso da zincoporfirina interagindo com o nanotubo com defeito de vacância (c), e de silício (d), também é observada a mesma estrutura de PDOS e ocupação de orbitais. Isto nos leva a conclusão de que apesar da criação de fortes sítios de adsorção com os defeitos, o zinco não formará outras ligações covalentes, uma vez que possui o nível 3d completo, e compartilha 1.3 elétron do nível 4s com os nitrogênios, tornando-o menos reativo que o ferro.

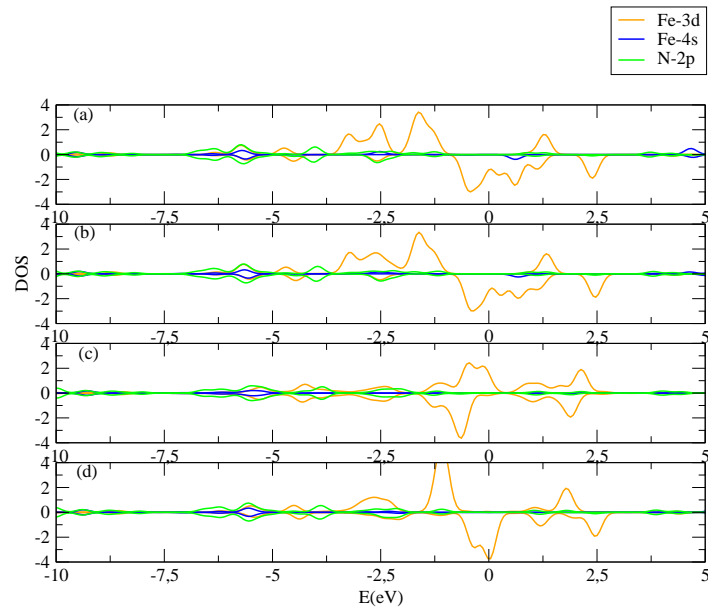


Figura 75: PDOS dos átomos de ferro e nitrogênio da ferroporfirina, onde: (a) é a ferroporfirina isolada, (b) a ferroporfirina ligada ao nanotubo (10,0) perfeito, (c) a ferroporfirina ligada ao nanotubo (10,0) com uma vacância e (d) a ferroporfirina ligada ao nanotubo (10,0) dopado com Si.

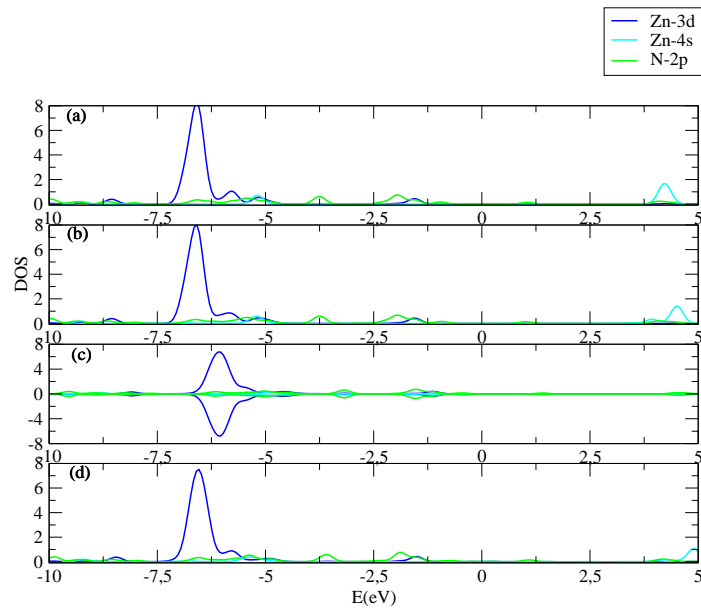


Figura 76: PDOS dos átomos de zinco e nitrogênio da zincoporfirina, onde: (a) é a zincoporfirina isolada, (b) a zincoporfirina ligada ao nanotubo (10,0) perfeito, (c) a zincoporfirina ligada ao nanotubo (10,0) com uma vacância e (d) a zincoporfirina ligada ao nanotubo (10,0) dopado com Si.

## 7 Conclusão

Neste trabalho foi realizado um estudo *ab initio* da interação da zincoporfirina e da ferroporfirina com os nanotubos armchair (6,6) e zigzag (10,0) sem defeitos e com defeitos de vacância e Si substitucional. Para isto foi necessário caracterizar cada um dos sistemas separadamente e comparar os resultados obtidos com a literatura. Vimos que a estrutura de bandas calculada no presente trabalho, tanto para os nanotubos sem defeitos como para os casos com defeitos, está de acordo com a literatura. Também encontramos uma boa concordância para os valores das energias de formação dos defeitos.

Observamos que as porfirinas em geral tendem a se ligar melhor ao nanotubo semicondutor, comportamento este observado em trabalhos experimentais, porém na criação de defeito de vacância constatamos que este comportamento se inverte, ocasionando em uma preferência das porfirinas pelo nanotubo metálico.

Considerando que nanotubos e moléculas orgânicas podem ser importantes componentes em futuros dispositivos nanoestruturados, a criação dos defeitos aqui estudados comprovam a formação de fortes sítios de adsorção, que podem vir a ser muito úteis na conexão destes componentes em dispositivos. Estes resultados permitem uma melhor descrição da interação de nanotubos com porfirinas como agentes de funcionalização. É notável também que os nanotubos perfeitos interagem com as porfirinas ligando-se não covalentemente, o que é interessante quando se é desejável manter a estrutura eletrônica original do nanotubo.

Interações fortes por sua vez, foram constatadas somente para os sistemas com nanotubos com defeitos ligados a ferroporfirina, uma vez que nestes sistemas temos uma alteração significativa das propriedades eletrônicas do nanotubo. Nos sistemas com a zincoporfirina vimos que somente ocorrem interações fracas, o que nos leva a conclusão de que a ferroporfirina é mais reativa.

Por fim, conclui-se que as porfirinas são ótimas candidatas para a funcionalização de nanotubos, podendo ou não alterar as propriedades eletrônicas dos nanotubos dependendo

do tipo de metal central na porfirina, e defeito no nanotubo. Possibilitando assim a escolha do tipo de funcionalização desejada.



## 8 *Referências*

- [1] H. W. Kroto, et al., *Nature* 318, 162-163 (1985).
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, 1998).
- [3] S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
- [4] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* 362, 603 (1993).
- [5] D. S. Bethune, et al., *Nature* 363, 605 (1993).
- [6] A. Thess, et al., *Science*, 273, 485 (1996).
- [7] C. Journet, et al., *Nature*, 388, 756 (1997).
- [8] R. H. Miwa, W. Orellana, and A. Fazzio, *Appl. Phys. Lett.* 86, 213111 (2005).
- [9] E. Durgun, et al., *J. Phys. Chem. B* 108, 575 (2004).
- [10] J. S. Arellano, et al., *J. Chem. Phys.* 117, 2281 (2002).
- [11] R. G. A. Veiga, and R. H. Miwa, *Phys. Rev. B* 73, 245422 (2006).
- [12] Taku Hasobe, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (34), 11884 (2005).
- [13] Solange B. Fagan, et al., *Diam. Rel. Mater.* 12, 861 (2003).
- [14] Huaping Li, et al., *J. Chem. Phys.* 126 (4), 1014 (2008).
- [15] Douglas R. Kauffman, et al., *J. Chem. Phys. C* 111, 3539 (2007).
- [16] Fuyong Cheng, and Alex Adronov, *Chem. Eur. J.* 12, 5053 (2006).
- [17] W. A. Heer, et al., *Science* 270, 1179 (1996).
- [18] Y. Saito, S. Uemura, and K. Hamaguchi, *J. Apps. Phys.* 37, (1998).
- [19] David S. Hecht, Robert J. A. Ramirez, Mikhail Briman, Erika Artukovic, Kelly S. Chichak, J. Fraser Stoddart, and George Grüner, *Nano Lett.* 6 (9), 2031 (2006).

- [20] Damián A. Scherlis, et al., *J. Phys. Chem. B* 111, 7384 (2007).
- [21] N. A. Rakow, et al., *Nature* 406, 710 (2000).
- [22] M. S. Quintino, et al., *Anal. Chim. Acta* 539, 215 (2005).
- [23] A. D. Schwab, et al., *Nano Lett.* 4, 1261 (2004).
- [24] R. M. Eisberg, R. Resnick, *Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas* (Editora Campus, 1994).
- [25] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)* 84 (20), 457 (1927).
- [26] R. M. Martin, *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, 2004).
- [27] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [28] Robert G. Parr, and Weitao Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989).
- [29] W. Kohn, and L. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [30] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* (Editora Livraria da Física, 2004).
- [31] D. M. Ceperly, and D. J. Alder, *Phys. Rev Lett.* 136, 566 (1980).
- [32] J. P. Perdew, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [33] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [34] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988) e A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).
- [35] J. P. Perdew, and Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [36] J. White, and D. Bird, *Phys. Rev. B* 50, 4954 (1994).
- [37] H. Hellmann, *Einführung in quantumchemie*, Deutsche, Leipzig (1937).
- [38] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* 56, 340 (1939).
- [39] M. C. Payne, et al., *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992).
- [40] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [41] J. C. Phillips, and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, 287 (1959).
- [42] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).

- [43] N. Troullier, and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [44] G. P. Kerker, *J. Phys. Chem.* 13, L189 (1980).
- [45] José M. Soler, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 2745 (2002).
- [46] W. Orellana, and P. Funtealba, *Surface Science* 600, 4305 (2006).
- [47] R. J. Baierle, Solange B. Fagan, R. Mota, Antônio J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Phys. Rev. B* 64, 085413 (2001).
- [48] Jing-xiang Zhao, and Yi-hong Ding, *J. Phys. Chem. C* 112, 30 (2008).
- [49] Fuyong Cheng, et al., *Chem. Eur. J.* 12, 6062 (2006).
- [50] S. B. Fagan, A. J. R. da Silva, R. Mota, R. J. Baierle, A. Fazzio, *Phys. Rev. B* 67, 33405 (2003).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)