

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ENERGÉTICAS DE NANOTUBOS BC₆N ZIGZAG

RODRIGUES, Robson Cavalin¹; MACHADO, Marcelo Pereira¹

¹Universidade Federal de Pelotas – Licenciatura em Física, Departamento de Física.
 robson.fisico@hotmail.com

1 INTRODUÇÃO

O átomo de carbono é um elemento que pode ser encontrado em vários tipos de arranjos atômicos. Um deles é o grafite, onde o carbono forma uma rede hexagonal organizada em planos paralelos, tendo uma fraca ligação entre planos.

Em 1991 foi identificada por S. Iijima [1] uma nova estrutura denominada nanotubo de carbono, surgindo assim um novo campo da física da matéria condensada. Os nanotubos de carbono são basicamente folhas de grafite enroladas de modo a formar tubos (como podemos ver na Fig. 1), com diferentes diâmetros e arranjos, podendo ter camadas múltiplas ou uma única [2]. Os nanotubos de única camada, são caracterizados pelo seu diâmetro e por sua quiralidade que esta associada à orientação dos hexágonos em relação ao eixo do tubo [5], como mostra a Fig. 2.

Pelo fato dos nanotubos apresentarem varias características inéditas, como grande estabilidade e variações no comportamento eletrônico, houve um grande interesse em estudá-los. Devido ao fato de a estrutura do grafeno e o BN hexagonal serem similares e ambos poderem formar estruturas tubulares houve um grande interesse do estudo de materiais formados pela combinação destes elementos. Como exemplo temos os compostos B_xC_yN_z cujas estequiometrias, ou seja, os valores de x, y e z são manipulados de forma que possa-se controlar suas propriedades eletrônicas desde o grafite semimetálico ao BN hexagonal isolante.

Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais e energéticas de 4 nanotubos zigzag de camada única e estequiometria BC₆N com diferentes diâmetros, ou seja, com diferentes números de átomos em sua estrutura (32, 80, 112 e 160 átomos), realizando cálculos de primeiros princípios.

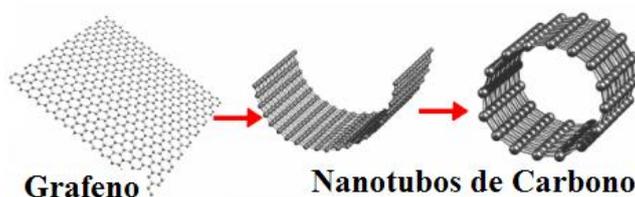


Figura 1: Folha de grafeno ao ser enrolada forma o nanotubo de carbono.

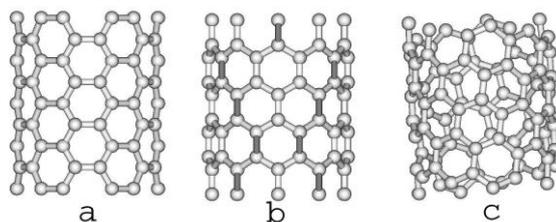


Figura 2: Dependendo da orientação dos hexágonos em relação ao eixo do tubo, podemos ter nanotubos: (a) armchair, (b) zigzag e (c) quiral (hexágonos não alinhados com o eixo).

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Primeiramente foi realizado um estudo teórico para ter um melhor embasamento sobre as abordagens que seriam usadas [3-5]. Utilizando modelagem computacional, criamos vários nanotubos com estequiometria BC_6N e diâmetros variados e empregamos um método de primeiros princípios para realização dos cálculos de estrutura eletrônica, para o quais utilizamos o código computacional SIESTA [6], que realiza cálculos autoconsistentes. O formalismo do código SIESTA é fundamentado na teoria do funcional da densidade [7,8], com o termo de *exchange*-correlação tratado através da aproximação da densidade local (LDA) [9] ou da aproximação do gradiente generalizado (GGA) [10], com o uso de pseudopotenciais de norma conservada e de um conjunto de bases, obtidas da combinação linear de orbitais atômicos. Para os cálculos aqui apresentados, utilizamos a base DZP.

Para a visualização das estruturas e construção das figuras foram utilizados os códigos computacionais Xmakemol e Xcrysden.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise estrutural, inicialmente medimos o diâmetro dos tubos antes da realização da otimização geométrica e após a realização dos cálculos, realizamos uma nova medida do diâmetro dos tubos. Isto nos mostrou que os mesmos sofreram um rearranjo atômico, o que gerou algumas deformações na estrutura tubular que antes dos cálculos era perfeitamente esférica e após se mostrou mais achatada, como mostra a Fig. 3. Com isso obtivemos dois novos diâmetros, que estão expostos na Tab. 1.

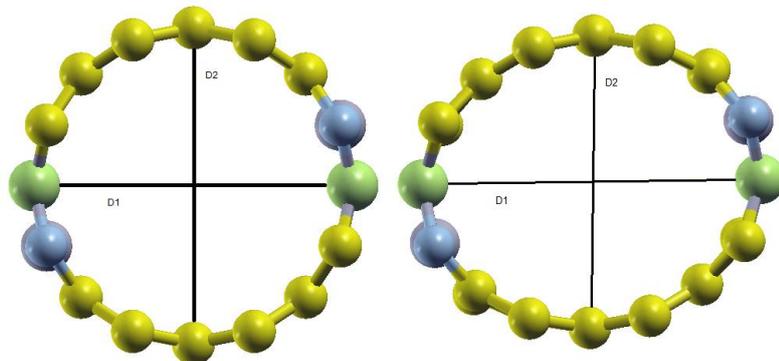


Figura 3: À esquerda, tubo antes dos cálculos, onde podemos ver sua forma circular perfeita e a direita o tubo depois dos cálculos, onde podemos visualizar que houve um achatamento em sua estrutura.

Tabela 1: Tubos zigzag, com o número de átomos e seus diâmetros medidos em Angstroms, antes dos cálculos ($D1=D2$ e $D1/D2=1$) e depois da otimização geométrica utilizando o funcional LDA, onde observamos que $D1$ é diferente do $D2$ e a razão $D1/D2$ é diferente de 1, o que comprova seu achatamento.

Tubo	átomos	D1	D2	D1/D2	D1 (LDA)	D2 (LDA)	D1/D2 (LDA)
Zz32	32	6,264	6,264	1	6,841019678	5,961355743	1,147561054
Zz80	80	15,65	15,65	1	15,8435902	15,81299404	1,001958198
Zz112	112	21,92	21,92	1	22,0244822	22,2101804	0,99163905
Zz160	160	31,31	31,31	1	31,4202189	31,6925708	0,99140644

Para investigarmos a estabilidade dos tubos, calculamos as suas energias de formação. Este cálculo é feito de acordo com a equação (1).

$$E_f = E_t - n_B \mu_B - n_C \mu_C - n_N \mu_N \quad (1)$$

Onde E_f e E_t são as energias de formação e total do tubo, respectivamente, n_B , n_C e n_N indicam o número de átomos de boro, carbono e nitrogênio no tubo, enquanto μ_B , μ_C e μ_N indicam os potenciais químicos do boro, carbono e nitrogênio, respectivamente.

Para podermos comparar compostos que não contenham o mesmo número de átomos, utilizamos a equação (2), que nos permite comparar a energia de formação por átomo (E_{fa}) de todos os tubos, com ela fazemos uma média, por átomo, da energia que cada um ganha ou perde para formar uma ligação química.

$$E_{fa} = E_f / n_T \quad (2)$$

Onde E_{fa} é a energia de formação por átomo, n_T é o número total de átomos e E_f a energia de formação calculada em (1). Os valores obtidos através destes cálculos estão descritos na Tab.2.

Tabela 2: Valores de energia obtidos para os tubos analisados, onde temos a soma das energias de cada átomo isolado, a energia total do tubo depois de formado, a energia que o tubo ganhou por se formar e a energia de formação por átomo.

Tubo	$\sum E$. de cada átomo isolado	E. Total	E. de Formação	E. de form. por átomo
Zz32	-4856,417432	-5120,379899	-263,962467	-8,248827094
Zz80	-12141,04358	-12817,73274	-676,689163	-8,458614537
Zz112	-16997,46101	-17947,96598	-950,504965	-8,486651473
Zz160	-24282,08716	-25642,94732	-1360,860159	-8,505375994

4 CONCLUSÃO

Através da análise dos diâmetros contidos na Tab. 1, observamos que o tubo com 32 átomos sofreu uma deformação considerável em sua estrutura atômica, partindo de uma forma circular perfeita para uma elíptica. Já para os outros tubos, observamos uma permanência dos átomos em uma posição próxima a inicial.

Podemos explicar a deformação devido ao fato de que folhas de carbono (grafeno) são mais estáveis do que os nanotubos de carbono. O mesmo ocorre para os sistemas constituídos por boro e nitrogênio. Entretanto, existe uma diferença energética entre as estruturas compostas somente por C ou BN, isto é, e menos custoso energeticamente enrolar os tubos de BN do que os de C. dessa forma os tubos de BC_6N (com a organização proposta) conseguem minimizar sua energia, ao desenrolar as partes de C, mesmo que para isso seja preciso aumentar a curvatura da parte constituída por BN. Já para os tubos de maior diâmetro, não encontramos esta deformação devido ao fato que as paredes dos tubos são mais planas. Assim, os tubos não necessitam alterar a sua forma geométrica para obter uma diminuição da energia.

A análise energética, nos mostra que a estabilidade dos tubos esta diretamente ligada ao tipo e a quantidade de ligações que cada um possui.

Ligações do tipo C-C e do tipo B-N são consideradas ligações favoráveis. Já ligações do tipo C-B e C-N são desfavoráveis, pois aumentam a energia total do sistema. Pelos dados da Tab. 2, podemos notar que ao aumentar o diâmetro do tubo (numero de átomos por tubo), a energia de convergência por átomo diminui cada vez mais. Isto já era esperado, devido a mantermos o mesmo numero de ligações desfavoráveis para todos os tubos e aumentarmos o numero de ligações favoráveis.

5 REFERÊNCIAS

- [1] S. Iijima. **Helical microtubules of graphitic carbon**, Letters to Nature **354**, 56 (7 de November 1991).
- [2] Freitas, Aliliane Almeida de. **Estudo por primeiros princípios de nanoestruturas com composição BC₄N**. 2010. Monografia (Bacharel em Física) - universidade estadual de Feira de Santana, Feira de Santana-Ba, 10 de fevereiro de 2010.
- [3] Rossato, J.; Baierle, R.j; Orellana W. **Nanotubos de BCN: estabilidade e propriedades eletrônicas**. III Escola de Inverno de física, UFSM, 2007.
- [4] Gonçalves, R. D. **Estudos de impurezas de carbono em nanoestruturas de BN**. Tese de mestrado. UFPB, 2008.
- [5] Machado, Marcelo Pereira. **Estudos de primeiros princípios de nanocones de BN com 240º de disclinação: uma nova proposta**. 2005. Tese (Doutor em ciências) – universidade federal de santa Maria, 2005.
- [6] Artacho E. *the SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. **Journal of Physics: Condensed Matter**, **14** 2745. 2002.
- [7] Hohenberg, Pierre; Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas". **Physical Review** **136** (3B): B864–B871, (1964).
- [8] Kohn W. and Sham L. J. *self-consistent equations including exchange and correlation effects*. **Phys. Rev.** **114** A1133-A1138, 1965.
- [9] Perdew J. P. and Zunger A. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, **Physical Review**. B **23** 5048-5079, 1981.
- [10] Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M. *generalized gradient approximation made simple*. **Physical Review. Lett.** **77** 3865-3868, 1996.