

ANÁLISE ENERGÉTICA E ESTRUTURAL DE NANOTUBOS $B_xC_yN_z$ DE PAREDES DUPLAS

ANGELICA DA ROSA SILVA¹; ROBSON CAVALIN RODRIGUES²; MARCELO PEREIRA MACHADO³

¹Universidade Federal de Pelotas- mortaguaangelica@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas- robsonufpel@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas- mzepelin@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O carbono (C) é um elemento químico que pode ser encontrado na natureza em várias formas alotrópicas, como por exemplo, o grafeno, que é uma rede hexagonal plana e composta apenas por átomos de carbono, a partir da rede do grafeno podemos formar estruturas como o grafite que é constituído por folhas de grafeno organizadas em planos sobrepostos onde apresentam uma fraca ligação entre os mesmos, e os nanotubos de carbono que são folhas de grafeno enroladas (ver Figura 1). Os nanotubos foram observados pela primeira vez por IJIMA (1991). Essa nova estrutura de carbono, por apresentar várias formas diferentes de arranjo, tamanhos de diâmetro e estequiometria, além de interessantes características mecânicas e eletrônicas gerou grande interesse científico e uma busca por outras estruturas que se comportassem de maneira semelhante. Um composto bastante semelhante é o nitreto de boro (BN) hexagonal, que também pode ser enrolado e produzir assim um nanotubo de BN. Outra possibilidade é a combinação dos três compostos químicos, os chamados nanotubos $B_xC_yN_z$, o objeto de estudo deste trabalho. Os nanotubos apresentam três tipos de quiralidade, sendo a mesma definida de acordo com a forma com que enrolamos o grafeno, podendo ser *armchair*, *zigzag* ou *quiral* (ver Figura 2). Neste trabalho estudaremos as propriedades estruturais e energéticas de sete nanotubos $B_xC_yN_z$

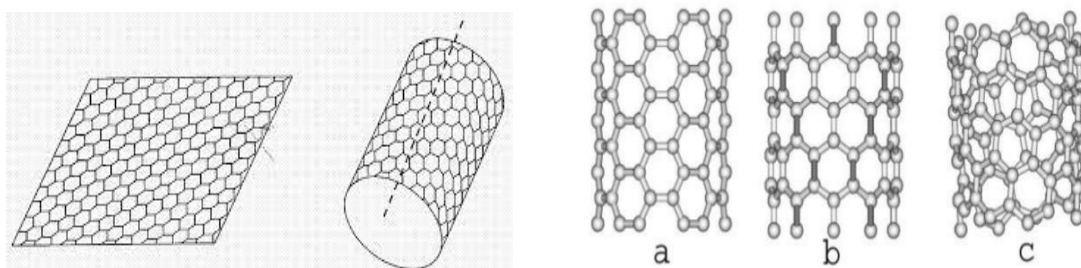


Figura 1: Grafeno sendo enrolado para criar o nanotubo, temos (a) Nanotubo armchair; (b) Nanotubo zigzag; (c) Nanotubo quiral

2. METODOLOGIA

Utilizamos modelagem computacional para criar as células unitárias, as quais são replicadas ao longo do eixo de crescimento do nanotubo, estas células unitárias são geradas em átomos de C, para termos os nanotubos $B_xC_yN_z$, substituímos de forma aleatória os átomos de BN na estrutura, sendo nossa escolha por duas faixas de BN e duas faixas de C alternando-se na parede do tubo conforme Figura 2. Para os tubos coaxiais foi considerado um arranjo onde átomos de C do tubo externo ficam sobre átomos de BN do tubo interno, e vice-versa, conforme a Figura 2. A partir desta escolha geramos 14 tubos de paredes únicas as quais sobreposamos para dar origem a 7 nanotubos de paredes duplas dos quais os armchair são: (4,4)@(9,9); (5,5)@(10,10); (6,6)@(11,11) e os zigzag são: (4,0)@(13,0); (5,0)@(14,0); (8,0)@(16,0); (16,0)@(25,0) Para os cálculos de energia e relaxamento estrutural, usamos métodos de primeiros princípios, mais especificamente a Teoria do Funcional da Densidade (HOHENBERG, 1964)(KOHN, 1965) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA) para o funcional de troca e correlação (PERDEW, 1996), como implemento no código computacional SIESTA (ARTACHO, 2002). Foi utilizado também para visualização e criação das estruturas o programa computacional Xmakemol.

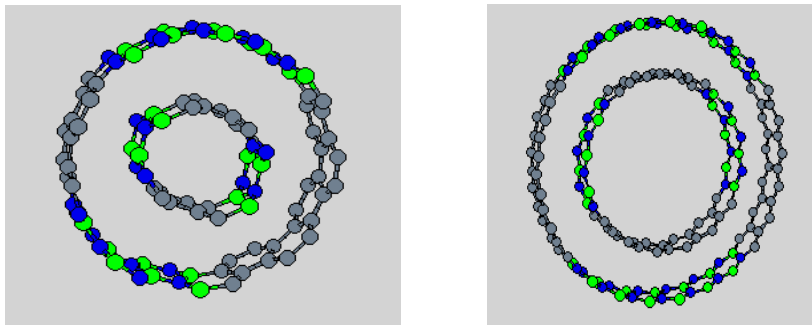


Figura: Nanotubos $B_xC_yN_z$ de paredes duplas, diferentes diâmetros e distribuição de BN.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise energética, calculamos a energia de formação dos tubos (E_f) através da equação (1),

$$E_f = -[E_t - [(n_B E_B) + (n_C E_C) + (n_N E_N)]] \quad (1)$$

onde E_t é a energia total calculada para uma dada estrutura, E_B , E_C e E_N são as energias dos átomos isolados de boro, carbono e nitrogênio, respectivamente e n_B , n_C e n_N são o número de átomos de boro, carbono e nitrogênio, respectivamente. Os nanotubos estudados possuem número de átomos diferentes, portanto, para podermos comparar os resultados calculamos a energia de formação por átomo que é dada pela equação (2).

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

Onde E_f é a energia de formação calculada em (1) e n_T o número total de átomos da estrutura.

A partir da análise das energias das estruturas estudadas observamos uma maior estabilidade no tubo (8,0)@(16,0) ZZ e (5,5)@(10,10) armchair em relação aos demais, através da Tabela 1 podemos notar que, ambos possuem as maiores concentrações de BN, enquanto no menos (4,0)@(13,0) a concentração de C é maior do que a de BN, portanto podemos concluir que a quantidade de BN influencia na estabilidade do tubo, quanto mais BN mais estável.

Outra análise feita é a respeito da deformação sofrida pelos tubos, no processo de relaxação energética. Calculamos esta deformação através da excentricidade (e) apresentada pelos tubos, a qual é dada pela equação (3), onde D refere-se ao diâmetro do tubo. Segundo esta, um valor de $e = 0$ significa nenhuma deformação e o tubo mantém-se circular. Já para um valor de e entre 0 e 1, o tubo apresenta-se em um formato de uma elipse, apresentando dois valores diferentes para o diâmetro, um menor (D_{menor}) e outro maior (D_{maior}). Os resultados dessas medidas estão mostrados na Tabela 1.

$$e = \sqrt{1 - \frac{D_{menor}^2}{D_{maior}^2}} \quad (3)$$

O D_{menor} é medido em relação as faixas de BN e D_{maior} em relação as faixas de C, como mostra a Figura 3.

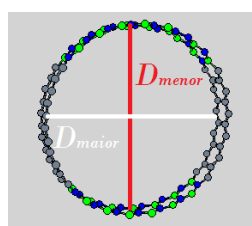


Figura 3: Sistema de referência para os diâmetros

Tabela 1- Na primeira coluna temos o tipo de estequiometria dos tubos, seguido da concentração de C e BN; suas energias de formação por átomo, e por fim, a excentricidade da estrutura interna e a excentricidade da estrutura externa.

Armchair	Nº átomos	C _{BN}	C _C	E _{fa}	e interno	e externo
4,4-9,9	104	50%	50%	-11,8	0,47	0,20i
5,5-10,10	120	40%	60%	-12,5	0,32	0,08
6,6-1,1	136	54,5%	45,5%	-11,7	0,23	0,11

Zig Zag	Nº átomos	C _{BN}	C _C	E _{fa}	e interno	e externo
4,0-13,0	68	64,7%	35,3%	-10,9	0,54i	0,07
5,0-14,0	76	36,8%	63,2%	-12,5	0,51	0,17i
8,0-16,0	96	42,7%	57,3%	-13,6	0,29	0,27i
16,0-25,0	164	58,8%	51,2%	-12,0	0,15	0,18i

O “i” na tabela indica que o diâmetro menor, que no caso deste trabalho é o D_{B-N} a partir de certo valor passa a ser o diâmetro maior; e o diâmetro maior que nesse caso é D_{C-C} passa a ser o diâmetro menor; portanto indicamos essa inversão para que a equação (3) continuasse matematicamente válida. Podemos observar nesta tabela que os nanotubos que sofrem maiores deformações são os internos; o que influencia é o tamanho do diâmetro e a concentração de BN, o tubo que sofreu maior achatamento é o que continha maior concentração de BN e menor número de átomos. Através da energia de formação por átomo podemos analisar quais tubos são mais estáveis, como esperávamos o menos estável foi o de menor diâmetro e o mais estáveis com diâmetros maiores. Também o menos estável foi o que apresentou maior concentração de BN.

4. CONCLUSÃO

Através da análise da excentricidade descrita na Tabela 1, observamos que o Tubo (4,0)@(13,0) *zigzag* sofreu uma deformação considerável em sua estrutura atômica, e assim com os tubos internos foram os que mais apresentaram deformação. Já para os tubos externos, observamos uma permanência dos átomos em uma posição próxima a inicial. Isso se dá ao fato que folhas de carbono (grafeno) são mais estáveis do que os nanotubos de carbono. Da mesma forma ocorre com o boro e nitrogênio. Ainda estamos analisando o motivo dos nanotubos múltiplos como é o caso do (8,0)@(13,0) ser mais estável que os demais

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Letters to Nature**, Japão, v.354, n.56, p56-58, (1991).

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 864, p. 136, 1964. KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v. 40, p. 11331, 1965.

PERDEW J. P. et al. generalized gradient approximation made simple. **Physical Review. Lett.** 77 3865-3868, 1996

ARTACHO, E. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. **Journal of Physics:Condensed Matter**, IOP Publishing, v.14, n.11, p.2745, 2002.