

## ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ENERGÉTICAS DE NANOTUBOS BC<sub>6</sub>N ARMCHAIR

MANKE, TATIANE<sup>1</sup>; RODRIGUES, ROBSON CAVALIN<sup>2</sup>;  
MACHADO, MARCELO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas - [tatianemanke@hotmail.com](mailto:tatianemanke@hotmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas - [robson.fisico@hotmail.com](mailto:robson.fisico@hotmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas - [mzepelin@gmail.com](mailto:mzepelin@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

O átomo de carbono é um elemento que pode ser encontrado em vários tipos de arranjos atômicos, como por exemplo o grafite, onde o carbono organiza-se em pilhas paralelas (planos) de redes hexagonais (chamados grafeno), com uma fraca ligação entre os planos. Outra possível estrutura, denominada nanotubo de carbono, foi identificada em 1991 por S. Iijima (S. IIJIMA, 1991). Os nanotubos de carbono são basicamente folhas de grafeno enroladas de modo a formar tubos (como podemos ver na Figura 1), com diferentes diâmetros e arranjos, podendo ter camadas múltiplas ou uma única (FREITAS, 2010). Os nanotubos de única camada, são caracterizados pelo seu diâmetro e por sua quiralidade, esta última associada à orientação dos hexágonos em relação ao eixo do tubo (MACHADO, 2005), como mostra a Figura 2. Pelo fato dos nanotubos apresentarem várias características interessantes, como grande estabilidade e variações no comportamento eletrônico, houve um grande interesse em estudá-los. Devido à similaridade das estruturas do grafeno e do nitreto de boro hexagonal e devido ao fato que ambos os compostos podem formar estruturas tubulares, houve um grande interesse do estudo de materiais formados pela combinação destes elementos. Como exemplo temos os compostos B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> cujas estequiometrias (os valores de x, y e z) podem ser manipuladas de forma que possa-se controlar suas propriedades eletrônicas, as quais podem variar apresentando características metálicas ou isolante.

Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais e energéticas de 4 nanotubos armchair de camada única e estequiometria BC<sub>6</sub>N com diferentes diâmetros, ou seja, com diferentes números de átomos em sua célula unitária (32, 80, 112 e 160 átomos), realizando cálculos de primeiros princípios.

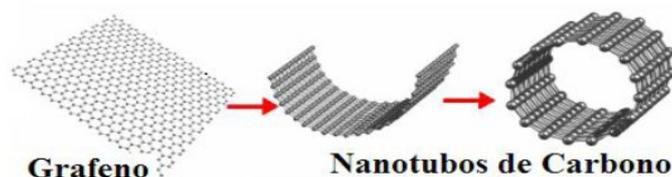


Figura 1: Folha de grafeno ao ser enrolada forma o nanotubo de carbono.

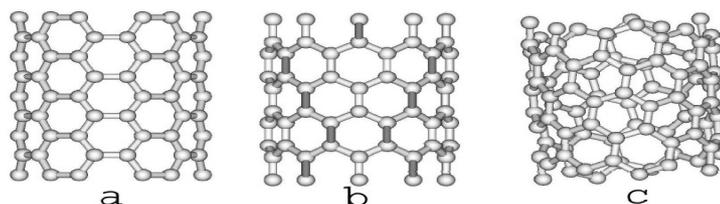


Figura 2: Dependendo da orientação dos hexágonos em relação ao eixo do tubo, podemos ter nanotubos: (a) armchair, (b) zigzag e (c) quiral (hexágonos não alinhados com o eixo).

## 2. METODOLOGIA

Primeiramente foi realizado um estudo teórico a respeito do formalismo necessário para realização do trabalho (MACHADO, 2005 – GONÇALVES, 2008 – ROSSATO, 2007). Utilizando modelagem computacional, geramos as coordenadas atômicas dos 4 nanotubos escolhidos para este, os quais tem estequiometria BC<sub>6</sub>N e diâmetros variados. Finalmente, empregamos um método de primeiros princípios para realização dos cálculos de estrutura eletrônica, para o quais utilizamos o código computacional SIESTA (ARTACHO, 2002), que realiza cálculos auto-consistentes. O formalismo do código SIESTA é fundamentado na teoria do funcional da densidade (HOHENBERG, 1964 - KOHN, 1965). O termo de troca-correlação foi tratado através da aproximação da densidade local (LDA) (PERDEW, 1981) e da aproximação do gradiente generalizado (GGA) (PERDEW, 1996), 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 (<http://www.nongnu.org/xmakemol>) e Xcrysden (KOKALJ, 2003).

## 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, uma nova medida foi realizada. Isto nos mostrou que os mesmos sofreram um rearranjo atômico, o qual gerou algumas deformações na estrutura tubular que antes dos cálculos era perfeitamente esférica e após se mostrou mais achatada, como mostra a Figura 3. Com isso obtivemos dois novos diâmetros, que estão expostos na Tabela 1.

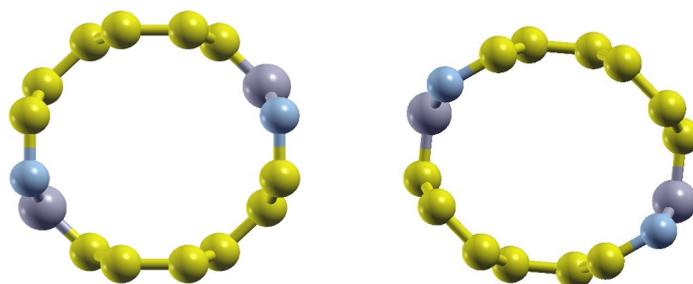


Figura 3: À esquerda, tubo antes dos cálculos, com forma circular perfeita e à direita o tubo depois dos cálculos. Podemos visualizar que houve um achatamento em sua estrutura.

Para investigarmos a estabilidade dos tubos, calculamos as suas energias de formação ( $E_f$ ). 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  $E_t$  é a energia total do tubo,  $n_B$ ,  $n_C$  e  $n_N$  indicam o número de átomos de boro, carbono e nitrogênio no tubo, respectivamente, enquanto  $\mu_B$ ,  $\mu_C$  e  $\mu_N$  indicam os potenciais químicos do boro, carbono e nitrogênio, respectivamente.

Para podermos comparar compostos que não contenham o mesmo número

*Tabela 1: Tubos armchair estudados. Na segunda coluna temos o número de átomos por célula unitária, na terceira e quarta colunas vemos os diâmetros (medidos em Angstroms) depois da otimização geométrica (utilizando o funcional GGA). Finalmente, na quinta coluna temos a excentricidade calculada para os tubos.*

Tubo	Átomos	D1 (GGA)	D2 (GGA)	Excentricidade
Arm32	32	5,9	5,35	0,42
Arm80	80	14,08	13,89	0,16
Arm112	112	19,53	19,40	0,11
Arm160	160	27,75	27,61	0,10

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.

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

onde  $n_T$  é o número total de átomos. Os valores obtidos através destes cálculos estão descritos na Tabela 2.

*Tabela 2: Valores de energia obtidos para os tubos analisados, onde temos a soma das energias de todos os átomos que formam o tubo isolado, ou seja, antes deles se unirem para formar o nanotubo, 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	$\sum E_i$ de cada átomo isolado	E. total	E. de formação ( $E_i$ )	E. de formação por átomo ( $E_{fa}$ )
Arm32	-4827,66	-5155,83	-328,18	-10,25
Arm80	-12069,14	-12908,93	-839,78	-10,49
Arm112	-16896,80	-18074,88	-1178,08	-10,59
Arm160	-24138,29	-25831,53	-1693,24	-10,58

#### 4. CONCLUSÕES

Através da análise dos diâmetros e excentricidades contidos na Tabela 1, observamos que o tubo com 32 átomos sofreu uma deformação considerável em sua estrutura, partindo de uma forma circular perfeita para uma elíptica. Já para os outros tubos, observamos uma menor deformação. Podemos explicar esta 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, é 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 está 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 Tabela 2, podemos notar que ao aumentar o diâmetro do tubo (número de átomos por tubo), a energia de convergência por átomo diminui cada vez mais. Este é um resultado esperado, uma vez que mantemos o mesmo número de ligações desfavoráveis para todos os tubos e aumentamos o número de ligações favoráveis.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon, **Letters to Nature** 354, 56 (1991).

Freitas, A. A. **Estudo por primeiros princípios de nanoestruturas com composição BC<sub>4</sub>N**. 2010. Monografia (Bacharel em Física) - universidade estadual de Feira de Santana, Feira de Santana-Ba.

Machado, M. P. **Estudos de primeiros princípios de nanocones de BN com 240° de disclinação: uma nova proposta**. 2005. Tese (Doutor em ciências) – universidade federal de santa Maria.

Gonçalves, R. D. **Estudos de impurezas de carbono em nanoestruturas de BN**. 2008 .Tese de mestrado. UFPB .

Rossato, J.; Baierle, R.j; Orellana W. **Nanotubos de BCN: estabilidade e propriedades eletrônicas**. 2007. III Escola de Inverno de física, UFSM .

Artacho E. the SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 14 – 2745, (2002).

Hohenberg P. And Kohn W. "Inhomogeneous electron gas". **Physical Review** 136 (3B): B864–B871, (1964).

Kohn W. and Sham L. J. self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**. 114 A1133-A1138, 1965.

Perdew J. P. and Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, **Physical Review**. B 23 5048-5079, 1981.

Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M. generalized gradient approximation made simple. **Physical Review**. Lett. 77 3865-3868, 1996.

Kokalj A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale, *Comp. Mater. Sci.*, 2003, 28, 155--168.