

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ENERGÉTICAS DE NANOTUBOS $B_xC_yN_z$ CAMADA SIMPLES E DUPLA

TATIANE MANKE¹; ROBSON CAVALIN RODRIGUES²; MARCELO PEREIRA MACHADO³

¹Universidade Federal de Pelotas – tatianemanke@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – robson.fisico@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – mzepelin@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono (NC) foram identificados por IIJIMA (1991). Os NC são formados por redes hexagonais de grafeno enroladas. Conforme o tamanho da folha de grafeno os NC terão diferentes diâmetros e, dependendo do modo que esta folha for enrolada, apresentarão diferentes arranjos, chamados de quiralidades. Os NC podem ser de única ou múltiplas camadas, as quais são constituídas por dois ou mais nanotubos de camada simples concêntricos (FREITAS, 2010). Desde a sua descoberta, os NC tem chamado muita atenção devido a apresentarem várias características interessantes tais como dureza e elasticidade alta, quando comparadas com outros materiais como ferro e diamante. Além disso, destaca-se o fato de que seu comportamento eletrônico é dependente da quiralidade.

Uma das formas utilizadas para uniformizar e controlar o comportamento eletrônico dessas estruturas, de forma que não haja uma dependência tão grande de sua quiralidade, é adicionar boro e nitrogênio (BN) nos NC, partindo do fato de que a estrutura do grafeno e o BN hexagonal serem similares e ambos poderem formar estruturas tubulares. Como há vários estudos sobre NC de camada simples realizados por MACHADO; KAR; PIQUINI (2011) e ROSSATO; BAIERLE; ORELLANA (2007), havendo pouco sobre estudos relacionados a camadas múltiplas, houve um grande interesse de saber como seriam as propriedades, características e como eles se comportariam quando formariam uma estrutura de várias camadas. Vários estudos estão sendo realizados para estruturas de camada dupla e simples compostas por boro, carbono e nitrogênio chamados $B_xC_yN_z$, apesar dos avanços alcançados por esses estudos, ainda há muito a ser feito e descoberto, onde esse fato fez com que tivéssemos o objetivo de investigar o comportamento estrutural e energético de nanotubos $B_xC_yN_z$, tanto em estruturas simples como em duplas camadas.

2. METODOLOGIA

Os sistemas estudados neste trabalho apresentam quiralidade ziguezague, com estequiometrias variadas. Foram geradas 7 estruturas de camada simples usadas como base para a construção de 4 estruturas coaxiais de camada dupla com distância entre as duas paredes de $\approx 3.3 \text{ \AA}$ conforme OKADA; SAITO; SHIYAMA (2002). Os átomos de B, C e N foram distribuídos conforme a Figura 1.

Para a simulação computacional, empregamos um método de primeiros

princípios para realização dos cálculos da estrutura eletrônica, para o quais utilizamos o código computacional SIESTA apresentado por ARTACHO (2002). O formalismo do código SIESTA é fundamentado na teoria do funcional da densidade denominado por HOHENBERG; KOHN (1964), com o termo de troca-correlação tratado através da aproximação do gradiente generalizado (GGA) definida por PERDEW; BURKE; ERNZERHOF (1996), com o uso de pseudo potenciais de norma conservada e de um conjunto de bases, obtidas da combinação linear de orbitais atômicos. Para a visualização e construção das figuras foi utilizado o programa Xcrysden criada por KOKALG (2003).

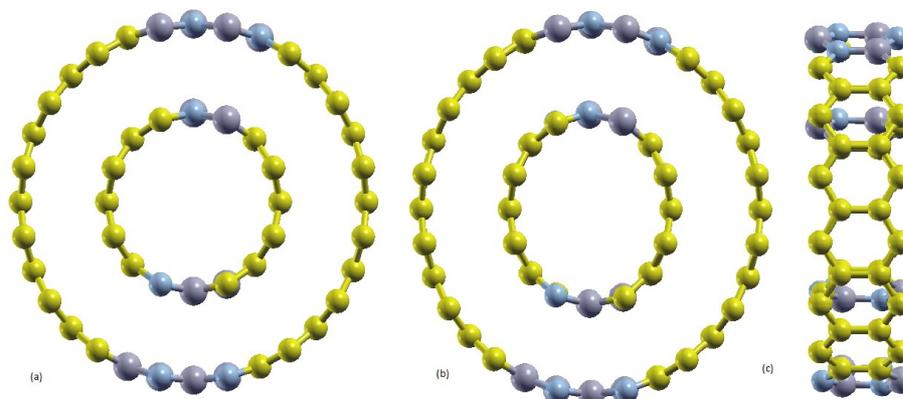
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise estrutural, foi medido o diâmetro dos tubos antes e depois da realização da otimização geométrica, o qual nos mostrou que os mesmos sofreram um rearranjo atômico, o qual gerou deformações na estrutura tubular que antes dos cálculos era perfeitamente esférica conforme a figura 1, que nos mostra o tubo (8,0)@(16,0) de camada dupla antes e depois da otimização geométrica, podendo ser visto perfeitamente esférico e após passou a ter deformações, afastamento das faixas de BN. Com o uso da equação 1 que é uma equação para o cálculo da excentricidade de uma elipse, onde D_2 é o semi-eixo menor e D_1 é o semi-eixo maior nas faixas de BN e C da elipse, calculamos as excentricidades dos tubos internos e externos tanto para estes na forma de parede única como na forma de parede dupla.

$$e = \sqrt{1 - \frac{D_2^2}{D_1^2}} \quad (1)$$

Os valores de excentricidade para os tubos de camada única e de camada dupla estão expostos na tabela 1 e 2.

Figura 1 - Tubo (8,0)@(16,0) zigue-zague de parede dupla, (a) antes e (b) depois da otimização geométrica. (c) Tubo visto de lado. Átomos de carbono (amarelo), boro (púrpura) e nitrogênio (azul claro).



Pela análise das excentricidades da tabela 2, pode-se ver que ocorreu um afastamento das faixas de BN, com exceção do tubo (16,0)@(25,0) onde este padrão não foi observado e o que foi constatado é que ele sofreu um afastamento maior das faixas de C, o que nos obrigou a realizar uma troca nos valores de D_1 e D_2 utilizados na equação (1), para que a mesma continuasse matematicamente válida e por esse motivo representamos o valor da excentricidade para esses casos seguido da terminação (i) conforme visto nas tabelas 1 e 2.

Pelas condições impostas inicialmente, podemos estudar o tubo (16,0), em duas configurações diferentes, ou seja, em uma ele foi analisado como sendo a parede externa e em outra como sendo a parede interna, exposto na tabela 2. Quando ele passou a compor a parede interna do tubo (16,0)@(25,0), ele manteve a aproximação das partes de BN, sendo quase igual ao tubo de camada simples. Ao formar a parede externa do tubo (8,0)@(16,0), foi observado um comportamento contrário, com uma afastamento das faixas de BN, contendo uma excentricidade maior.

Tabela 1: Excentricidades, energias de formação e formação por átomo para os tubos isolados.

Estrutura	E	$E_{Formação}$	$E_{For/átomo}$
(4,0)	0,54	-156.611	-9.788
(5,0)	0,52	-194.948	-9.747
(8,0)	0,45	-327.640	-10.238
(13,0)	0,08 <i>i</i>	-517.306	-9.948
(14,0)	0,1 <i>i</i>	-551.054	-9.840
(16,0)	0,12 <i>i</i>	-673.805	-10.528
(25,0)	0,14 <i>i</i>	-1029.250	-10.292

Tabela 2: Excentricidades (interna e externa) dos tubos camada dupla e suas energias de formação e formação por átomo.

Estrutura	$e <$	$e >$	$E_{Formação}$	$E_{for/átomo}$
(4,0)@(13,0)	0.56	0,23	-674.26	-9.92
(5,0)@(14,0)	0.48	0.19	-746.36	-9,82
(8,0)@(16,0)	0.47	0.33	-1001.16	-10.43
(16,0)@(25,0)	0,16 <i>i</i>	0.1 <i>i</i>	-1703.63	-10.39

Para a análise energética comparamos as energias que os átomos teriam isoladamente com a energia dos tubos depois de formados, através da equação (2), que nos dá a energia de coesão.

$$E_c = E_T - n_b \mu_b - n_c \mu_c - n_n \mu_n \quad (2)$$

onde E_c é a energia de coesão, E_t a energia total do tubo apos a otimização, n_b , n_c e n_n indicam o número de átomos de boro, carbono e nitrogênio no tubo e μ_b , μ_c , μ_n os potenciais químicos do boro, carbono e nitrogênio respectivamente.

Para podermos comparar compostos que não contenham o mesmo número de átomos, podemos utilizar a equação (3), que nos permite comparar a energia de coesão de todos os tubos, pois com ela fazemos uma média por átomo, da energia de formação que cada um teve de perder para poder se ligar eletronicamente.

$$E_a = \frac{E_f}{n_T} \quad (3)$$

onde E_f é a energia de formação, n_T é número total de átomos da estrutura.

Podemos ver através dos resultados que estão dispostos nas tabela 1 e 2 que as energias dos tubos tendem a se tornar mais estáveis a medida que aumentamos o diâmetro e também com o número de pares de átomos de BN. Além disso, os tubos com maior número de átomos de B e N na composição são

mais estáveis mesmo quando comparados com outros de maiores diâmetros. Isto deve-se ao fato de que ligações B-N são mais estáveis que C-C. Como nesse trabalho se está considerando que a distância entre os tubos seja de 3,3 Å, não foi obedecida nenhuma estequiometria, assim alguns tubos acabaram tendo mais ou menos átomos de BN e C e isso acaba interferindo na estabilidade, mas o tubo (8,0)@(16,0) foi o mais estável por possuir sua estequiometria BC₆N nos dois tubos, o que não acontece com nenhum dos demais tubos.

4. CONCLUSÕES

O achatamento das estruturas ocorre devido a energia que é gasta para enrolar folhas planas de C ser maior do que para enrolar folhas planas de BN em nanotubos (ou seja, energia de deformação) assim, os nanotubos reduzem as suas energias totais achatando-se, passando de uma forma circular a uma elipsoidal, onde esse achatamento deve-se ao fato de que as faixas de carbono tendem a se manter planas, ocorrendo um afastamento simultâneo na curvatura das faixas de BN. A energia adquirida por liberar a tensão nas faixas de C é maior do que a energia gasta para aumentar a curvatura das faixas de BN dos nanotubos. Foi visto que a tendência a manter planas as faixas de C acontece somente para tubos menores, a partir de um certo tamanho, foi observado que acabou aproximando as faixas de BN e não as de C, devido ao aumento das ligações consideradas favoráveis (B-N e C-C) e uma diminuição nas ligações desfavoráveis (B-C e N-C).

Quando o tubo está formando a parede interna, ou seja, quando o tubo se encontra dentro de outro, ele não sofre mudanças relevantes em sua estrutura, mas quando ele se encontra na parede externa sua excentricidade acaba mudando. Comparando as tabelas 1 e 2 podemos observar que esse padrão se repetiu para todas as estruturas estudadas onde a energia dos tubos maiores interferem nos tubos menores, tornando-os mais excêntricos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

FREITAS, A. A. **Estudo por primeiros princípios de nanoestruturas com composição BC 4 N**. 2010. Monografia (Bacharel em Física). Universidade Estadual de Feira de Santana.

MACHADO M., KAR T. e PIQUINI P. The influence of the stacking orientation of C and BN stripes in the structure, energetics, and electronic properties of BC 2 N nanotubes. **IOPscience**, v.22, n.205706, 2011.

ROSSATO J., BAIERLE R., ORELLANA W. **Nanotubos de BCN: estabilidade e propriedades eletrônicas**. 2007.III Escola de Inverno de física, UFSM.

OKADA S., SAITO S. and OSHIYAMA A. Interwall interaction and electronic structure of double-walled BN nanotubes. **Physical Review**, Japan, v.65, n.165410, p.165410-1-165410-4, 2002.

ARTACHO E. the SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.14, n.11, p.2745-2779, 2002.

HOHENBERG P. And KOHN W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v.136, n.B864, p.864–871, 1964.

PERDEW J. P., BURKE K. and ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple, **Physical Review**, v.77, n.3865, p.3865-3868, 1996.

KOKALG A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. **Elsevier**, v.28, p.155-168, 2003.