



CENTRO UNIVERSITÁRIO FRANCISCANO
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA E EXTENSÃO
ÁREA DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS
Curso de Mestrado em Nanociências

IVI VALENTINI LARA

**NANOTUBOS DE CARBONO CARBOXILADOS E SUA INTERAÇÃO
COM MOLÉCULAS DE ÁGUA: UMA ABORDAGEM EMPÍRICA E DE
PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

Santa Maria, RS

2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

IVI VALENTINI LARA

**NANOTUBOS DE CARBONO CARBOXILADOS E SUA INTERAÇÃO
COM MOLÉCULAS DE ÁGUA: UMA ABORDAGEM EMPÍRICA E DE
PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Nanociências do Centro Universitário Franciscano de Santa Maria como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Nanociências.

Orientadora: **Profa. Dra. Solange Binotto Fagan**

Santa Maria, RS

2010

*Aos meus amados pais,
cuja fé em mim me ensinou a ter fé em mim mesma.*

Agradecimentos

Agradeço ao meu pai Gilmar e à minha mãe Maritê, que sempre me deram amor incondicional, valores, apoio e incentivo durante toda minha vida, sem nunca pestanejar, e me fazerem acreditar que as coisas sempre dão certo no final.

Agradeço à toda a minha família, que sempre esteve comigo, pelo carinho e por acreditar em mim.

Muito obrigada ao Mateuzinho, meu companheiro de todas as horas, pela força, amor e por apostar em mim sempre.

Agradeço aos meus amigos de Ijuí e Santa Maria que, muitas vezes distantes, sempre torceram por mim e me deram força. Em especial, agradeço aos amigos que fiz no Mestrado, que dividiram comigo novas experiências, medos e conquistas.

Meu especial agradecimento à minha orientadora, Solange Fagan, pelo incentivo e credibilidade desde o primeiro dia do Mestrado, sempre me recebendo de braços abertos em todas as minhas “novas ideias de trabalho”. Agradeço pela constante confiança no meu trabalho e por ser, além de amiga, grande exemplo e estímulo na minha formação profissional e pessoal.

Agradeço a todos os professores do Mestrado em Nanociências, pela minha formação multidisciplinar. Agradeço aos professores e amigos Ivana Zanella e Leandro Barros da Silva pela disponibilidade e prontidão em discutir a qualquer momento e contribuir das mais diversas maneiras no desenvolvimento deste trabalho e construção do meu conhecimento. Leandro, muito obrigada pela revisão.

Agradeço ao professor Eudes Fileti pela importante colaboração neste trabalho, sempre prestativo e me estimulando a pensar na real importância e contribuição do meu trabalho à ciência.

Agradeço a todos os colegas e amigos do Laboratório de Modelagem e Simulação de Nanoestruturas da UNIFRA e do Grupo de Física e Materiais do Mestrado em Nanociências, meus companheiros do “bar”, sempre prontos para colaborar na construção do meu conhecimento, pelo estímulo, companhia e amizade durante esses dois anos. Meu sincero agradecimento ao amigo e colega Ygor Moraes Jaques, sempre pronto para o trabalho, pelas discussões, essencial colaboração na minha dissertação e pelo exemplo de persistência e dedicação que és.

Obrigada aos colegas Igor, Mirkos, Jonas e professor Gilberto Orengo pela grande

disponibilidade em me ajudar na formatação deste trabalho.

Agradeço às “nanosecretárias” Valdirene, Lidiane e Ana pela amizade, alto-astrol, atenção e constante disponibilidade.

Agradeço ao Laboratório de Modelagem e Simulação de Nanoestruturas da UNIFRA e ao CENAPAD-SP pelo suporte computacional para a realização dos cálculos deste trabalho e à CAPES, juntamente com a UNIFRA, pelo apoio financeiro durante todo meu período de mestrado.

Enfim, obrigada a todos aqueles que contribuíram de maneira direta ou indireta para que eu pudesse crescer como pessoa e profissional durante estes anos. Obrigada a Deus.

RESUMO

Nesta dissertação é estudada a interação de grupos carboxila ($-COOH$) com nanotubos de carbono de paredes simples dos tipos (8,0) e (16,0), ambos semicondutores, através de cálculos *ab initio* baseados no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade. Foi utilizado o programa *SIESTA*, no qual foram adotadas bases localizadas para a descrição das funções de onda eletrônicas, bem como pseudopotenciais de Troullier-Martins para a descrição da interação entre os elétrons de valência e o caroço atômico. Como o grupo $-COOH$ é usado como grupo padrão quando o objetivo da funcionalização dos NTCs é torná-los hidrofílicos, esta interação foi estudada através de diferentes posições das carboxilas nas paredes dos nanotubos, com diferentes concentrações destas, buscando verificar a influência destes parâmetros no caráter eletrônico dos NTCs. Analisando as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas de todas as configurações estudadas, observa-se que as carboxilas interagem com os nanotubos através de ligações covalentes (energias de ligação entre $-3,39$ e $-0,73$ eV, sendo a menor para o caso da carboxila confinada no interior do nanotubo), os nanotubos (16,0) se mostram mais flexíveis que os (8,0) (quando ligados ao mesmo número de carboxilas) e, um comportamento, bastante interessante, se apresenta quando a concentração da carboxilação é variada: o caráter do sistema pode ser modulado de semicondutor para semicondutor com *gap* semipreenchido (tendência a caráter metálico). É, estudada ainda, neste trabalho, a dinâmica das moléculas de água em torno de nanotubos puros e carboxilados, obtidos a partir dos cálculos *ab initio*, através de simulações de dinâmica molecular clássica, utilizando parâmetros empíricos com o programa *GROMACS*. A análise estrutural da água em torno dos nanotubos indicou o já esperado caráter hidrofóbico dos NTCs puros, bem como o caráter hidrofílico do nanotubo carboxilado, com o qual as moléculas de água passam a ter uma maior interação com suas paredes, fato este confirmado através da análise energética, que mostra uma maior energia de interação nesse sistema. Este trabalho vem, além de contribuir na compreensão e análise dos referentes resultados experimentais, apontar, ainda, a possibilidade de modular o comportamento eletrônico desses sistemas na nanoescala.

Palavras-chave: nanotubo de carbono, carboxilação, solubilidade em água, funcionalização.

ABSTRACT

This dissertation studied the interaction of carboxyl groups $-COOH$ with (8,0) and (16,0) single wall carbon nanotubes, both semiconductors, by *ab initio* calculation based on the formalism of the Density Functional Theory using the *SIESTA* code, in which were adopted localized bases to the electronic wave functions description and Troullier-Martins pseudopotentials for describing the interaction between valence electrons and core electrons. As the $-COOH$ group is taken as default when the purpose of the carbon nanotubes functionalization is to make them hydrophilic, this interaction was studied by different positions of the carboxyl on the nanotubes walls with different concentrations of those seeking to verify the influence of these parameters in the electronic character of the carbon nanotubes. By analyzing the energetic, structural and electronic properties of all patterns, it is observed that the carboxyl groups interact with the nanotubes through covalent bonds (binding energies between -3.39 and -0.73 eV, with the smallest for the case of carboxyl confined within the nanotube), nanotubes (16,0) are more flexible than the (8,0) (when connected to the same number of carboxyl groups), and a behavior, very interesting, is presented when the concentration of carboxylation is varied: the character of the system can be modulated from a semiconductor to semiconductor with a half-filled level over the Fermi level (methalic character tendency). It is still studied in this work, the dynamics of water molecules around pure and carboxylated carbon nanotubes, obtained from *ab initio* calculations, through classic molecular dynamics simulations, using empirical parameters with the *GROMACS* program. The structural analysis of water around the tubes indicated the already expected hydrophobic character of the pure nanotubes and the hydrophilic character of the carboxylated nanotubes with which the water molecules interactions are greater with its walls, a fact confirmed by energy analysis, which shows a higher interaction energy in this system. This work has, in addition to contributing to the understanding and analysis of related experimental results, pointing out also the possibility to modulate the electronic behavior of these systems at the nanoscale.

Keywords: carbon nanotube, carboxilation, water solubility, functionalization.

*Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa,
nunca tem medo e nunca se arrepende.*

(Leonardo da Vinci)

SUMÁRIO

SUMÁRIO	ix
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. O ELEMENTO CARBONO	4
3. NANOTUBOS DE CARBONO	11
3.1 Estrutura Atômica dos NTCs	11
3.2 Estrutura Eletrônica dos NTCs	14
3.3 Funcionalização de Nanotubos de Carbono	18
3.4 Aplicações de Nanotubos de Carbono Funcionalizados	20
4. METODOLOGIA	26
4.1 Dinâmica Molecular Clássica	27
4.1.1 Forças intermoleculares	28
4.1.2 Forças intramoleculares	30
4.1.3 Otimização da geometria molecular	32
4.1.4 O algoritmo de dinâmica molecular	34
4.1.5 Termalização	35
4.1.6 Condições periódicas de contorno	36
4.2 Métodos <i>ab initio</i>	37
4.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	39
4.2.2 Teoria do Funcional da Densidade	41
4.3 Procedimentos de Simulação	52
5. NANOTUBOS DE CARBONO CARBOXILADOS: UMA ABORDAGEM <i>AB INITIO</i>	54
5.1 Configurações Estudadas	55
5.2 Propriedades Estruturais	59

5.3	Propriedades Eletrônicas e Energéticas	61
6.	NANOTUBOS DE CARBONO INTERAGINDO COM ÁGUA: UMA ABORDAGEM EMPÍRICA.....	69
6.1	Detalhes Computacionais.....	70
6.2	Propriedades Estruturais	72
6.3	Propriedades Energéticas	75
7.	CONCLUSÕES	77
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Ilustração da interdisciplinaridade entre as diversas áreas do conhecimento utilizadas para a realização deste trabalho.	2
Figura 2.1 – Ilustração das superfícies dos orbitais $1s$ e $2s$. Estas superfícies delimitam o volume no qual há entre 90 a 95% de chance de encontrar um elétron (CAREY, 2000).	4
Figura 2.2 – Ilustração das superfícies limitantes dos orbitais $2p$. Aqui, o plano yz é a superfície nodal para o orbital $2p_x$, assim, a probabilidade de encontrar um elétron neste plano é zero. Analogamente, o plano xz é a superfície nodal para o orbital $2p_y$, bem como o plano xy é a superfície nodal para o orbital $2p_z$ (CAREY, 2000).	5
Figura 2.3 – Os orbitais híbridos sp^3 são arranjados de forma tetraédrica em torno do átomo de carbono. Cada orbital contém um elétron e poderá formar uma ligação com outro átomo (FILHO, 2005).	6
Figura 2.4 – Representação da hibridização sp^2 do carbono em um arranjo trigonal. De uma maneira geral, o carbono com esta hibridização é diretamente ligado a três átomos (FILHO, 2005).	6
Figura 2.5 – Representação da hibridização sp do carbono. Geralmente, o carbono possui a hibridização sp quando ligado a dois outros átomos (FILHO, 2005).	7
Figura 2.6 – Ilustração de quatro formas alotrópicas do carbono. Em A , arranjo dos átomos de carbono em um cristal de diamante, em B uma folha de grafite, em C (acima) um nanotubo de carbono de parede única e (abaixo) de paredes múltiplas, e, finalmente, em D a molécula de C_{60} , o fulereno, que parece uma bola de futebol e, por isso, também chamado de <i>buckyball</i> . Adaptado de Capaz e Chacham (2003).	8
Figura 2.7 – Distorção dos orbitais devido à curvatura da superfície. Adaptado de Ouyang et al. (2001).	8
Figura 2.8 – Descrição esquemática das mudanças de densidade de estados em função do confinamento quântico em, da esquerda para a direita, $3D$, $2D$, $1D$ e $0D$ (DINIZ; FANYAO; DANTAS, 2005).	9

- Figura 3.1 – (A) Primeira observação de MWNT coaxiais de diversos diâmetros e número de camadas cilíndricas (IJIMA, 1991) e (B) de NTC de camada única (BETHUNE et al., 1993). 12
- Figura 3.2 – Representação dos vetores \vec{C}_h , \vec{T} e do ângulo θ na rede do grafeno, em A. Em B, enrolamento da folha de grafeno. Em C, vista lateral dos NTCs (9,9), (15,0) e (12,6). Adaptado de Kuzmany et al. (2004), Capaz e Chacham (2003) e Girão (2008). 13
- Figura 3.3 – Comparação da representação dos vetores unitários no espaço real indicando a célula unitária, em (A) e, em (B), no espaço recíproco ilustrando a primeira zona de Brillouin (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998). 15
- Figura 3.4 – Relações de dispersão de energia para o grafeno na primeira zona de Brillouin e suas linhas de corte, representando os estados permitidos, em (A) (ZHANG, 2009) e, em (B), condição para que uma linha de corte passe no ponto K da zona de Brillouin (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998). 16
- Figura 3.5 – Estruturas de bandas de energia para SWNT (A) *armchair* (5,5) metálico, (B) *zigzag* (9,0) semicondutor de gap quase nulo e (C) *zigzag* (10,0) semicondutor e representação das linhas de corte na primeira zona de Brillouin para nanotubos (D) com caráter semicondutor e (E) metálico (MENEZES, 2008). 18
- Figura 3.6 – Configuração estrutural mais estável (A) e o *contourplot* da densidade de carga eletrônica do sistema (B) (FAGAN et al., 2007). 19
- Figura 3.7 – Configuração estrutural da funcionalização com o grupo *-COOH* na parede de um SWNT (VELOSO et al., 2006). 20
- Figura 3.8 – Esquema da rota química utilizada para anexar grupos *-COOH* em NTCs e torná-los ligados covalentemente ao grupo de interesse (FILHO; FAGAN, 2007). 21
- Figura 3.9 – Representação esquemática da corrente de água em pequenos NTCs. Os ângulos θ_1 , θ_2 , θ_3 e θ_4 representam a orientação do dipolo (ALEXIADIS; KASSINOS, 2008b) 23

Figura 3.10 – Representação esquemática da estrutura hexagonal, como exemplo da estrutura <i>n – gonial</i> da água em um NTC, sob altas pressões. Adaptado de (ALEXIADIS; KASSINOS, 2008b).	23
Figura 3.11 – (a) Imagem de TEM de um MWNT vazio. (b) Água em um NTC hidrofóbico após tratamento hidrotérmico. (c) Água dentro de um NTC com defeitos em suas paredes. (d) Água dentro de um NTC com diâmetro maior, evidenciando o menisco na interface líquido-gás (YE; NAGUIB; GOGOTSI, 2004).	24
Figura 4.1 – Gráfico do potencial de Lennard-Jones para o argônio em fase líquida (COUTINHO, 2000).	29
Figura 4.2 – Ilustração da definição de distância interatômica r , ângulo de curvatura θ e ângulo de torção ϕ que descrevem as geometrias moleculares (COUTINHO, 2000).	31
Figura 4.3 – Ilustração do princípio dos ângulos diedrais impróprios. À esquerda, flexão para fora do plano para anéis, no centro, substituintes dos anéis e, à direita, fora do tetraedro (SPOEL et al., 2004).	32
Figura 4.4 – Representação do caminho do algoritmo <i>steepest descent</i> em uma dimensão (PASCUTTI, 2002).	34
Figura 4.5 – Ilustração do emprego das condições periódicas de contorno em duas dimensões (HUNT, 2008).	38
Figura 5.1 – Representação da orientação relativa entre dois grupos <i>-COOH</i> , em A, orientação paralela e, em B, orientação oposta.	55
Figura 5.2 – Configurações estudadas para uma carboxila ligada fora, em A e, em B, no interior do NTC (8,0).	56
Figura 5.3 – Configurações estudadas para dois grupos <i>-COOH</i> em um mesmo anel aromático, o círculo em vermelho indica os átomos de carbono nos quais os grupos estão ligados.	56
Figura 5.4 – Configurações estudadas para duas carboxilas ligadas no lado externo do NTC, em A e, no interior do nanotubo, em B.	56
Figura 5.5 – Configurações estudadas para a interação entre 4 grupos <i>-COOH</i> e NTC (8,0) e (16,0).	57

Figura 5.6 – Configurações para 8 carboxilas ligadas nos nanotubos (8,0) e (16,0). . .	58
Figura 5.7 – Configurações estudadas para diferentes concentrações de carboxilação no NTC (8,0).	58
Figura 5.8 – Ângulos e distância avaliados entre os átomos que compõem o grupo -COOH e o NTC.	59
Figura 5.9 – Estrutura de bandas pra o NTC (8,0) com duas carboxilas em um mesmo anel aromático.	63
Figura 5.10 – Estrutura de bandas pra o NTC (8,0) com quatro carboxilas em torno do nanotubo. São mostradas as densidades de carga com isosuperfícies iguais a $0,0001 eV/\text{Å}^3$, para as duas configurações.	64
Figura 5.11 – Estrutura de bandas pra o NTC (16,0) com quatro carboxilas ligadas em torno do nanotubo.	65
Figura 5.12 – Estrutura de bandas pra o NTC (16,0) com quatro carboxilas ligadas no interior da parede do nanotubo.	65
Figura 5.13 – Estrutura de bandas para o NTC (8,0) com uma e duas carboxilas ligadas no interior e exterior da parede do nanotubo. São mostradas as densidades de carga com isosuperfícies iguais a $0,0005$, $0,0001$ e $0,0001 eV/\text{Å}^3$, para as configurações $1COOH - OUT$, $1COOH - IN$ e $2COOH(1 - 6) - IN$, respectivamente.	67
Figura 5.14 – Estrutura de bandas pra os NTCs (8,0) e (16,0) com oito carboxilas ligadas em suas paredes. São mostradas as densidades de carga com isosuperfícies iguais a $0,0005$ e $0,0001 eV/\text{Å}^3$, para as configurações $8COOH - OUT$ para os nanotubos (8,0) e (16,0), respectivamente. . .	68
Figura 5.15 – Estrutura de bandas para o NTC (8,0) puro, ligado a uma, duas, três, quatro e cinco carboxilas. São mostradas as densidades de carga com isosuperfícies iguais a $0,0001$, $0,0005$, $0,0005$, $0,0001$, $0,0001$ e $0,0005 eV/\text{Å}^3$, para as configurações PURO, $1COOH - OUT$, $2COOH(1-6) - OUT$, $3COOH(anel) - OUT$, $4COOH(anel) - OUT$ e $5COOH(anel) - OUT$, respectivamente.	69
Figura 6.1 – NTCs (16,0) puro, (8,0) puro e (8,0) carboxilado, em A, B e C, imersos em água dentro da célula de simulação. Vistas frontal e lateral.	71

Figura 6.2 – Função de distribuição radial (RDF) das moléculas de água em relação ao NTC (8,0).....	73
Figura 6.3 – Função de distribuição radial (RDF) das moléculas de água em relação ao NTC (8,0) carboxilado.....	74
Figura 6.4 – Função de distribuição radial (RDF) das moléculas de água em relação ao NTC (16,0).....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Parâmetros encontrados para o grupo <i>-COOH</i> e sua interação com os NTC (8,0).....	60
Tabela 5.2 – Parâmetros encontrados para o grupo <i>-COOH</i> e sua interação com os NTC (16,0).....	61
Tabela 5.3 – Valores de energia de ligação e transferência de carga para os NTCs (8,0).....	62
Tabela 5.4 – Valores de energia de ligação e transferência de carga para os NTCs (16,0).....	62
Tabela 6.1 – Tipo de NTC puro, diâmetro e respectivos números de moléculas de água dentro da célula de simulação.	72
Tabela 6.2 – Número de moléculas de água em cada camada de solvatação.	75
Tabela 6.3 – Valores de energia calculados para os sistemas NTC (16,0) puro + água, NTC (8,0) puro + água e NTC (8,0) carboxilado + água.....	76

1. INTRODUÇÃO

Desde que Richard Feynman mencionou à Sociedade Americana de Física sobre a possibilidade de se manipular e controlar os materiais na escala atômica, em 1959 (FEYNMAN, 1960), a ideia de miniaturização passou a estar nos anseios de toda a sociedade científica, e por esta razão, Feynman é considerado um grande fomentador do já difundido termo *Nanotecnologia*. Esta tecnologia, que trata sistemas com dimensões da ordem de um bilionésimo de metro ($10^{-9}m$) já está presente em nosso dia-a-dia, nos alimentos, medicamentos, cosméticos, dispositivos eletrônicos, etc. E, essa gama de aplicações não é por acaso. Nesta escala, a matéria apresenta propriedades diferentes daquelas na macroescala e, muitas vezes surpreendentes.

No entanto, a nanotecnologia somente passou a ser factível a partir de eventos que influenciaram o seu desenvolvimento: surgimento do microscópio de tunelamento, do microscópio de força atômica, a descoberta e o estudo sistematizado de nanoestruturas, tais como os fulerenos, os nanotubos de carbono (NTCs) e outras estruturas químicas, bem como todo o apoio e investimento a essa nova ciência (nanociência) e tecnologia (nanotecnologia), que está na ordem de bilhões de dólares.

No último nível de miniaturização está, justamente, a manipulação dos átomos, um a um, rearranjando-os da forma desejada. Assim, com o crescente aumento na capacidade de processamento dos computadores, a simulação computacional torna-se uma aliada na investigação teórica das propriedades dos materiais nessa escala. Neste contexto, a avaliação da interação de diferentes grupos e estruturas fornece indicativos das reais possibilidades de aplicação dos mais diversos nanomateriais sendo, hoje, os NTCs, um dos principais focos de pesquisa. Estes são amplamente estudados, justamente, por sua vasta gama de aplicação como sensores, dispositivos eletrônicos, carreadores de fármacos, compósitos, protótipos para sistemas biológicos, entre muitas outras possibilidades (BONACIN, 2009; BAUGHMAN; ZAKHIDOV; HEER, 2002; CAPAZ; CHACHAM, 2003).

Assim, considerando que os NTCs são estruturas altamente estáveis e pouco reativas, a sua interação com grupos carboxílicos, os atribui a possibilidade para aplicações biológicas, uma vez que os torna hidrofílicos. E, o entendimento das propriedades destes sistemas, bem como o da sua interação com a água, principal fluido biológico, facilitam o entendimento dos resultados experimentais e fornecem indícios de novas possíveis aplicações.

Para o estudo desse tipo de sistemas, a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory-DFT*), apresenta-se com uma boa escolha para a obtenção de suas propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais. Em adição, a dinâmica molecular clássica, fornece indicativos que contribuem significativamente para a análise do comportamento dos sistemas de interesse na presença da água. É nesta idéia que esta dissertação objetiva estudar, através de cálculos *ab initio*, fazendo uso do programa *SIESTA* (baseado na DFT), a interação de NTCs com grupos *-COOH* e, utilizar estes resultados para cálculos empíricos, com o programa *GROMACS*, onde esses sistemas interajam com a água, fornecendo indicativos para o entendimento da dinâmica destes sistemas.

Este trabalho reflete muito bem o caráter interdisciplinar do curso de Mestrado em Nanociências, pois parte de uma proposta que busca aliar as pesquisas teóricas às experimentais em diversas áreas do conhecimento, como mostra a Figura 1.1. Este esquema ilustra a conexão entre as áreas utilizadas para a realização desta dissertação, trabalhadas juntas e de forma complementar.

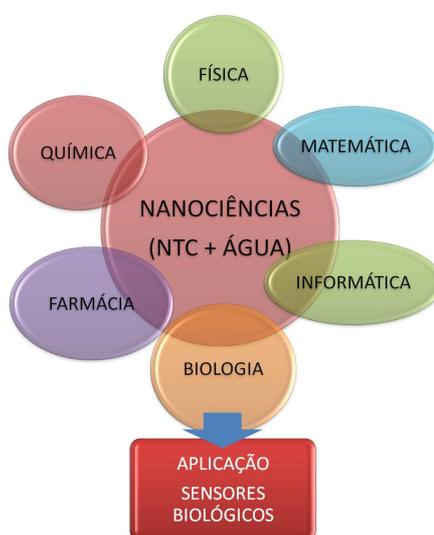


Figura 1.1 – Ilustração da interdisciplinaridade entre as diversas áreas do conhecimento utilizadas para a realização deste trabalho.

Assim, os resultados obtidos a partir da estrutura eletrônica dos NTCs carboxilados facilitam o entendimento de certas propriedades apresentadas por estes sistemas quando estudados experimentalmente, bem como a análise do comportamento da água e fluidos biológicos interagindo com nanotubos fornece fortes indicativos da aplicabilidade dos NTCs em meios biológicos, assunto este de grande relevância e vastamente estudado

experimentalmente, o que lhes confere um vasto campo de aplicações.

Esta dissertação apresentará nos dois próximos capítulos a fundamentação teórica que envolve o carbono e, mais especificamente, os NTCs. Já, no quarto capítulo, é descrita a metodologia adotada nos cálculos, tanto *ab initio* como empíricos. E, para finalizar, os capítulos 5 e 6 reúnem os resultados referentes às duas metodologias citadas acima, respectivamente, os quais são analisados e discutidos, seguidos, na sequência, das principais conclusões deste trabalho.

2. O ELEMENTO CARBONO

Entre todos os elementos químicos existentes, o carbono, além de ser o sexto elemento mais abundante do universo é, certamente, um dos mais importantes para nossa existência, uma vez que todos os seres vivos são constituídos por arranjos moleculares à base de carbono. Em adição, a utilização de compostos à base de carbono na fabricação de vestimentas (peles e tecidos) e de combustíveis (madeira, carvão e petróleo) é rotineira há milhares de anos.

Além de existir associado a outros elementos da tabela periódica, formando moléculas, o carbono também existe naturalmente em sua forma elementar, ou seja, em materiais constituídos apenas de carbono. Há quase vinte anos, se conhecia apenas duas formas ordenadas de carbono elementar: o diamante e o grafite. Hoje, já se conhece outras formas de organização deste, tais como o fulereno, o grafeno e os nanotubos de carbono, por exemplo. É neste contexto que o entendimento da natureza do carbono, bem como a formação de suas ligações se faz necessário, através da análise da estrutura eletrônica deste átomo.

O carbono possui seis elétrons distribuídos em seus mais baixos níveis energéticos. Sua estrutura eletrônica é designada pelos orbitais $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. No orbital s , a distribuição de carga eletrônica é esfericamente simétrica em torno do núcleo (Figura 2.1). Em seu mais baixo nível de energia, $1s$ (sendo $N = 1$), estão contidos dois elétrons com spins anti-paralelos, neste caso, os elétrons não participam das ligações químicas.

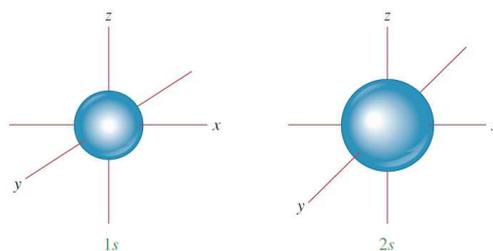


Figura 2.1 – Ilustração das superfícies dos orbitais $1s$ e $2s$. Estas superfícies delimitam o volume no qual há entre 90 a 95% de chance de encontrar um elétron (CAREY, 2000).

Já, os próximos quatro elétrons no nível $N = 2$ de energia, sendo em um orbital s , também esfericamente simétrico, e três nos orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, com distribuições de

carga bastante dirigidas e orientados perpendicularmente uns aos outros (Figura 2.2).

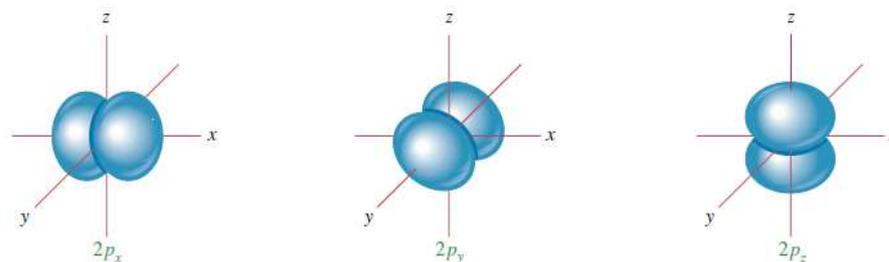


Figura 2.2 – Ilustração das superfícies limitantes dos orbitais $2p$. Aqui, o plano yz é a superfície nodal para o orbital $2p_x$, assim, a probabilidade de encontrar um elétron neste plano é zero. Analogamente, o plano xz é a superfície nodal para o orbital $2p_y$, bem como o plano xy é a superfície nodal para o orbital $2p_z$ (CAREY, 2000).

A distribuição de carga associada a estes orbitais se sobrepõe à distribuição de carga de outro átomo que vier a se ligar ao carbono. Na realidade, é esta carga eletrônica que mantém os átomos ligados e forma diferentes estruturas ou arranjos destes e, a diferença nestas configurações decai sobre o conceito de hibridização. No átomo de carbono, a diferença de energia entre o nível $2s$ e os níveis $2p$ é muito pequena, o que permite uma mistura das funções de onda $2s$ com uma ou mais das $2p_i$ funções de onda. A função de onda ψ não-normalizada em um estado de valência pode ser dada pela expressão

$$\psi = s + \lambda p \quad (2.1)$$

onde p indica a mistura dos orbitais p_i e λ a contribuição de cada estado. Com esta hibridização, as direções dos lobos dos orbitais p e os ângulos entre eles mudam. Estes ângulos dependerão da contribuição λ dos estados p com os estados s nesse processo (POOLE; OWENS, 2003).

Basicamente, podemos citar como tipos de hibridização do carbono as hibridizações sp^3 , sp^2 e sp , como será descrito a seguir (CAREY, 2000):

Hibridização sp^3 : um orbital $2s$ + três orbitais $2p$ \rightarrow quatro orbitais semi-preenchidos com mesma energia. Um arranjo tetraédrico (Figura 2.3) de quatro ligações simples ou sigma (σ) é característico deste tipo de hibridização, um exemplo é o gás metano CH_4 .

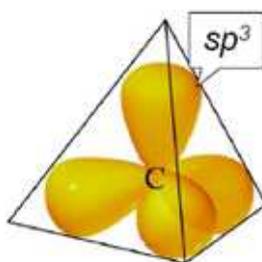


Figura 2.3 – Os orbitais híbridos sp^3 são arranjados de forma tetraédrica em torno do átomo de carbono. Cada orbital contém um elétron e poderá formar uma ligação com outro átomo (FILHO, 2005).

Hibridização sp^2 : um orbital $2s$ + dois orbitais $2p$ → um dos orbitais $2p$ permanece não-hibridizado. A combinação do orbital p não-hibridizado de cada átomo com outro orbital p não-hibridizado resulta na formação de ligações do tipo π (somada à ligação σ , forma uma ligação dupla), mais forte que as ligações σ . Assim, o arranjo trigonal (Figura 2.4) é característico desta hibridização. O gás etileno C_2H_4 é um exemplo de hibridização sp^2 .

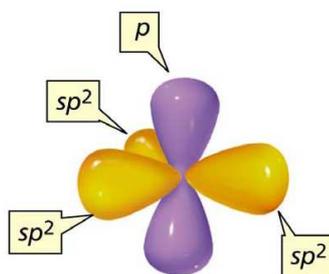


Figura 2.4 – Representação da hibridização sp^2 do carbono em um arranjo trigonal. De uma maneira geral, o carbono com esta hibridização é diretamente ligado a três átomos (FILHO, 2005).

Hibridização sp : um orbital $2s$ + um orbital $2p$ → dois dos orbitais $2p$ permanecem não-hibridizados. A combinação dos dois orbitais p não-hibridizados de cada átomo com outros dois orbitais p não-hibridizados resulta na formação de duas ligações do tipo π , ou seja, juntamente com a ligação σ , há a formação de uma ligação tripla, ainda mais forte que uma ligação dupla. Geralmente, o arranjo resultante desta hibridização é linear (Figura 2.5). Exemplo de hibridização sp : o gás acetileno C_2H_2 .

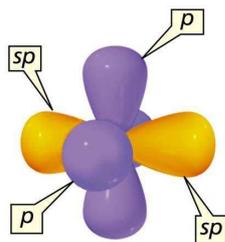


Figura 2.5 – Representação da hibridização sp do carbono. Geralmente, o carbono possui a hibridização sp quando ligado a dois outros átomos (FILHO, 2005).

O carbono em seu estado sólido possui estruturas ditas suas *formas alotrópicas*. No contexto das suas possíveis hibridizações, hoje, pode-se dizer que o carbono exibe algumas formas clássicas nas quais sua rede pode se estruturar:

- tetraedricamente, como no caso do diamante, somente com ligações do tipo sp^3 (Figura 2.6A);
- planarmente, na rede hexagonal do grafeno (plano constituinte do grafite), formando ligações sp^2 (Figura 2.6B);
- na forma de cilindro, sendo exemplo de NTC (Figura 2.6C), cujas ligações são “tipo” sp^2 e não sp^2 puro, uma vez que não estando mais em um plano, os orbitais p perpendiculares a este sofrem distorções em função dos efeitos de curvatura como mostra a Figura 2.7 e, assim, sua hibridização passa a ser $sp^{2+\zeta}$, com $0 < \zeta < 1$ e,
- na forma esférica, um exemplo é o fulereno (Figura 2.6D) formado por anéis pentagonais e hexagonais.

Os fulerenos, descobertos em 1985 por Harold Kroto, da Universidade de Sussex (Reino Unido) juntamente com James Heath, Sean O’Brien, Robert Curl e Richard Smalley (Estados Unidos) (KROTO et al., 1985), bem como os NTCs, demonstrados por Sumio Iijima pouco tempo depois, em 1991, representam somente a ponta do *iceberg*. Mais recentemente, uma ampla variedade de novos alótropos ou nanoestruturas de carbono, tais como fulerenos endoédricos (moléculas de fulereno contendo átomos/íons em seu interior), nanotubos *cup-stacked* (múltiplas camadas de grafeno arranjados em forma de cone), *nanohorns* ou “nanochifres”, nano-cebolas, entre muitas outras, têm emergido como novas formas fascinantes de carbono cujas propriedades químicas e físicas ainda estão

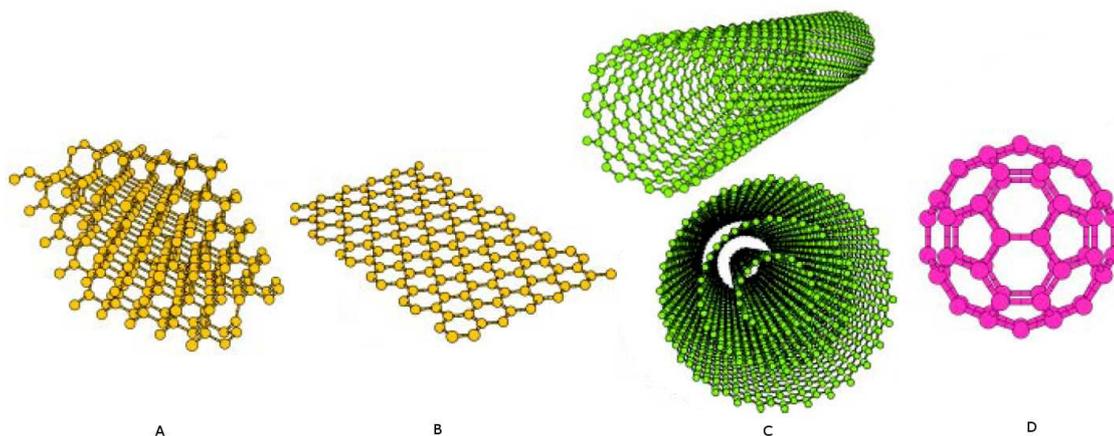


Figura 2.6 – Ilustração de quatro formas alotrópicas do carbono. Em *A*, arranjo dos átomos de carbono em um cristal de diamante, em *B* uma folha de grafite, em *C* (acima) um nanotubo de carbono de parede única e (abaixo) de paredes múltiplas, e, finalmente, em *D* a molécula de C_{60} , o fulereno, que parece uma bola de futebol e, por isso, também chamado de *buckyball*. Adaptado de Capaz e Chacham (2003).

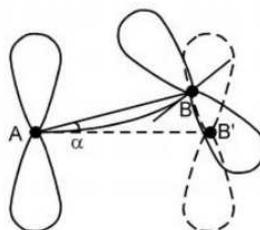


Figura 2.7 – Distorção dos orbitais devido à curvatura da superfície. Adaptado de Ouyang et al. (2001).

sendo reveladas (DELGADO; HERRANZ; MARTÍN, 2008). Já que essas novas propriedades surgem, em sua grande maioria, devido ao efeito da diminuição do tamanho destes compostos carbonáceos, é inevitável a associação das formas alotrópicas do carbono e de outros elementos, em função de suas hibridizações, a conceitos relativos ao confinamento eletrônico ou *confinamento quântico* destes (novos)materiais. Ou seja, uma vez que conceitos relativos a nanoestruturas já são, de certo modo, difundidos pela sociedade em geral, esta analogia naturalmente se faz presente. O esquema da Figura 2.8 representa a dimensionalidade das estruturas em função da contínua redução do tamanho macroscópico (da ordem de m e cm) até, finalmente, dimensões menores que 100 nm .

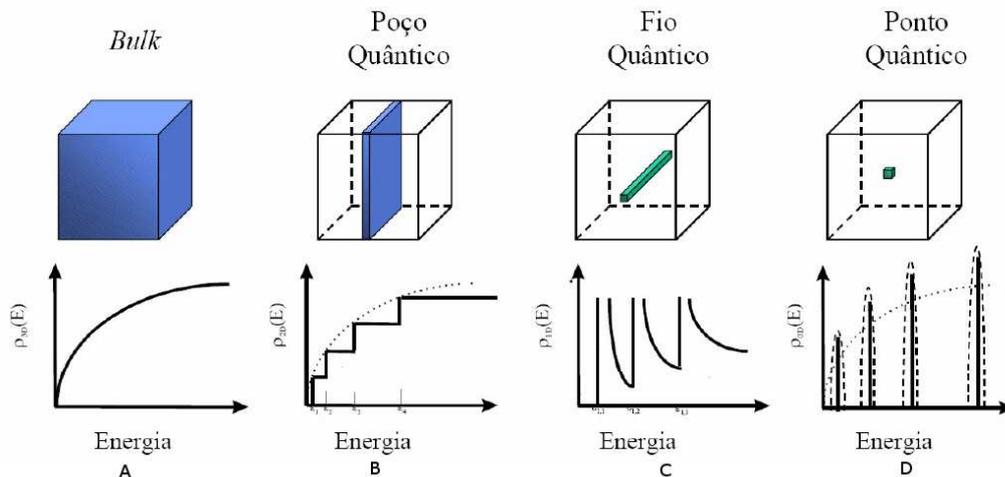


Figura 2.8 – Descrição esquemática das mudanças de densidade de estados em função do confinamento quântico em, da esquerda para a direita, $3D$, $2D$, $1D$ e $0D$ (DINIZ; FANYAO; DANTAS, 2005).

De acordo com a Figura 2.8, podemos descrever o confinamento quântico como segue:

Estruturas *bulk* $\Rightarrow 3D$: Compostas por um grande número de átomos, os elétrons em cada átomo ficam sujeitos a interações com os átomos vizinhos e seus níveis de energia se somam para formar bandas de energia, ou seja, os elétrons têm liberdade para se deslocar nas três direções x , y e z nos estados de energia permitidos, como mostra o gráfico da densidade de estados eletrônicos permitidos (DOS), propriedade que indica o quão confinados estão os níveis eletrônicos, que é contínua, como ilustra a Figura 2.8A. Exemplo: diamante.

Estruturas tipo Poço Quântico $\Rightarrow 2D$: A dimensão em uma direção é reduzida à escala nanométrica, neste caso, forma-se um plano, no qual, os elétrons movem-se com liberdade em estados de energia permitidos nas direções x e y , mas sua DOS se torna quantizada na direção z , apresentando o formato tipo escada (Figura 2.8B). Exemplo: folha de grafeno.

Estruturas tipo Fio Quântico $\Rightarrow 1D$: A dimensão é reduzida em duas direções, apenas na direção x os elétrons se deslocam com liberdade nos estados de energia permitidos e nas direções y e z , sua densidade de estados é quantizada, assim sua DOS apresenta-se com formato tipo serra (Figura 2.8C). Exemplo: NTC.

Estruturas tipo Ponto Quântico $\Rightarrow 0D$: O confinamento é presente nas três direções

espaciais, ou seja, os elétrons são totalmente confinados e as suas energias totalmente quantizadas, o que leva a uma *DOS* totalmente localizada, como mostra a Figura 2.8D. Exemplo: fulerenos.

Assim, fica evidente que esta redução na dimensionalidade dos materiais implica diretamente no seu comportamento eletrônico e, por consequência, mecânico e magnético. Em outras palavras, novas propriedades são observadas de acordo com o tipo de confinamento. E, em função disto, as propriedades dos NTCs (1D), que são de particular interesse, serão abordadas no próximo capítulo.

3. NANOTUBOS DE CARBONO

Segundo Alexiadis e Kassinos (2008), a primeira menção de filamento de carbono foi relatada, em 1889, em uma patente propondo o uso destes filamentos em lâmpadas. Mais tarde, a existência dos chamados *carbone filamenteux* foi mencionada em artigos apresentados na Academia Francesa de Ciências mas não forneciam evidências de sua natureza, uma vez que a resolução dos microscópios disponíveis na época não era suficiente. Em 1952, as primeiras imagens por microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *transmission electron microscopy* - TEM) foram publicadas no *Journal of Physical Chemistry of Russia* (RADUSHKEVICH; LUKYANOVICH, 1952) mostrando a estrutura oca dos filamentos de carbono. No entanto, pesquisadores ocidentais tiveram acesso limitado a estas informações durante a Guerra Fria e este trabalho permaneceu parcialmente desconhecido.

Como já dito, em 1991, os NTCs de camadas múltiplas ou *MWNT* (do inglês, *multi-wall carbon nanotube*), foram finalmente “redescobertos” por Iijima (Figura 3.1A) (IJIMA, 1991) e, desta vez, eles, imediatamente, atraíram o interesse da comunidade científica, tornando-se umas das áreas mais atrativas na física microscópica. Ademais, a existência de NTCs de camada única ou *SWNT* (do inglês, *single-wall carbon nanotube*) foi, na verdade, descoberta dois anos mais tarde por Iijima (Figura 3.1B) (IJIMA; ICHIHASHI, 1993) e Bethune (BETHUNE et al., 1993), concomitantemente. Esta última descoberta é de especial importância pois nanotubos de camada única são fundamentais por representarem a base de estudos teóricos e previsões que precedem observações experimentais.

3.1 Estrutura Atômica dos NTCs

A estrutura dos NTCs tem sido explorada por técnicas de microscopias, as quais confirmam sua natureza cilíndrica derivada da rede hexagonal de uma única camada de grafeno. Desta forma, se assume que, apenas conceitualmente, os nanotubos são formados a partir do enrolamento desta folha (Figura 3.2B), e a maneira com a qual esta é enrolada, irá determinar sua estrutura e propriedades físicas (FILHO; FAGAN, 2007). Convenientemente, a estrutura dos SWNT é descrita em termos da sua célula unitária 1D, definida como o retângulo formado a partir da combinação do vetor translacional \vec{T}

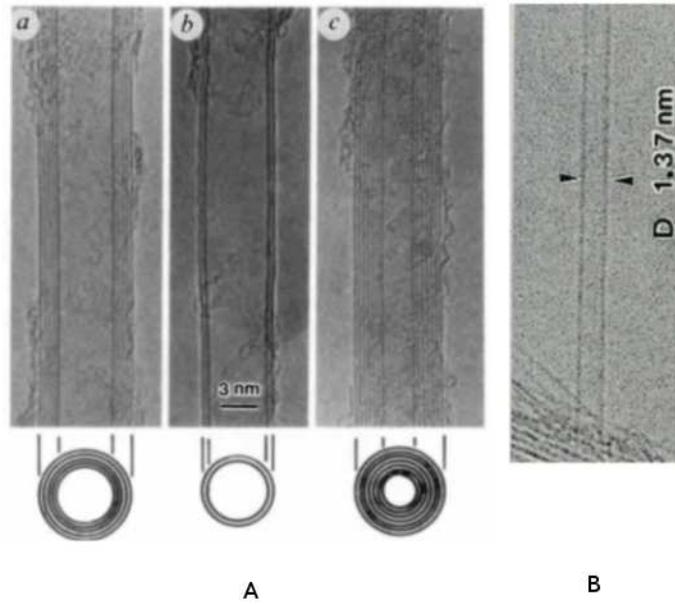


Figura 3.1 – (A) Primeira observação de MWNT coaxiais de diversos diâmetros e número de camadas cilíndricas (IJIMA, 1991) e (B) de NTC de camada única (BETHUNE et al., 1993).

com o vetor quiral \vec{C}_h (Figura 3.2A)

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (3.1)$$

(com n e m inteiros e $n \geq m \geq 0$), que conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes, sendo uma combinação dos vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede do grafeno,

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 3^{\frac{1}{2}}(a_{C-C}) = 3^{\frac{1}{2}}(1,42) = 2,46\text{\AA}, \quad (3.2)$$

considerando a_{C-C} o comprimento de ligação entre os átomos de carbono no grafeno como $1,42\text{\AA}$. A construção desta estrutura depende unicamente dos índices n e m , referidos como (n, m) , que especificam o vetor quiral. Analogamente, o vetor \vec{T} é definido como

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \quad (3.3)$$

com t_1 e t_2 também inteiros. Como os vetores quiral e translacional são perpendiculares, $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$,

$$t_1 = \frac{2m + n}{x} \quad (3.4)$$

e

$$t_2 = -\frac{2n + m}{x} \quad (3.5)$$

onde x é o máximo divisor comum de $2n + m$ e $2m + n$. Portanto, conhecendo-se \vec{C}_h e \vec{T} , o número N de hexágonos contidos no retângulo pode ser determinado,

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm^2)}{x}. \quad (3.6)$$

Assim, levando em conta que cada átomo de carbono é compartilhado por três hexágonos, cada hexágono possui dois átomos de carbono e, por consequência, cada célula unitária possuirá 2 átomos de carbono. O diâmetro do nanotubo é facilmente determinado,

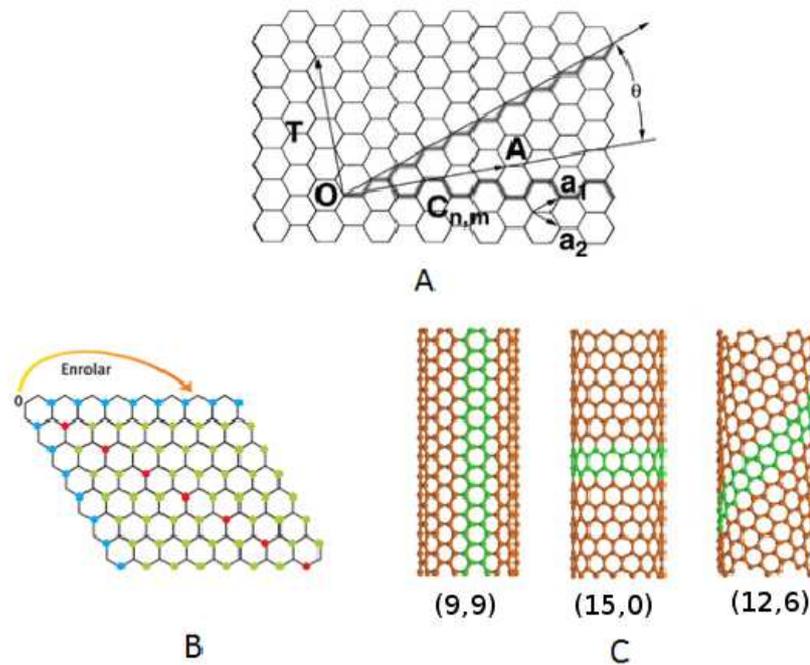


Figura 3.2 – Representação dos vetores \vec{C}_h , \vec{T} e do ângulo θ na rede do grafeno, em A. Em B, enrolamento da folha de grafeno. Em C, vista lateral dos NTCs (9,9), (15,0) e (12,6). Adaptado de Kuzmany et al. (2004), Capaz e Chacham (2003) e Girão (2008).

desprezando os efeitos de curvatura, em termos de a_{C-C} e dos índices n e m :

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a_{C-C}(n^2 + m^2 + nm^2)^{\frac{1}{2}}}{\pi}. \quad (3.7)$$

O ângulo quiral θ , mostrado na Figura 3.2A, é também obtido a partir dos índices n e m , sendo dado por

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{n + \frac{m}{2}}{\sqrt{n^2 + m^2 + nm^2}}\right). \quad (3.8)$$

Três tipos distintos de estruturas para os NTCs podem ser geradas através do enrolamento (3.2B) desta folha bidimensional. Os nanotubos do tipo *zigzag* $[(n,0)]$ e *armchair* $[(n,n)]$ ou braço de cadeira (levam este nomes, justamente, pela forma que apresentam em uma seção perpendicular ao eixo do tubo), respectivamente, correspondem aos ângulos quirais $\theta = 0$ e $\theta = 30^\circ$, já os nanotubos quirais correspondem a $0 < \theta < 30^\circ$. A Figura 3.2C mostra os nanotubos com quiralidades $\theta = 0$ [tubo (15,0)], $\theta = 30^\circ$ [tubo (9,9)] e $\theta = 19^\circ$ [tubo (12,6)].

3.2 Estrutura Eletrônica dos NTCs

Devido ao fato dos NTCs serem concebidos teoricamente como uma folha de grafeno enrolada apropriadamente em um cilindro de diâmetro nanométrico, as propriedades eletrônicas dos nanotubos podem ser determinadas em consideração àquelas do grafeno. Estas propriedades são de especial interesse, já que sua predição pode mostrar NTCs com caráter metálico ou semicondutor, dependendo apenas do seu diâmetro e quiralidade.

Neste contexto, é conveniente que a representação de suas redes seja feita no espaço recíproco, ou espaço de vetores de onda \vec{k} . Isto porque a periodicidade da rede em interesse faz com que as propriedades do sistema eletrônico sejam descritas de forma muito mais simples e concisa neste espaço. A Figura 3.3, em A, ilustra os vetores no espaço real e, em B, no espaço recíproco. Assim, na transformação destes vetores do espaço direto para o recíproco temos que

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right) \quad (3.9)$$

e

$$\vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right) \quad (3.10)$$

passam a ser

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad (3.11)$$

e

$$\vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (3.12)$$

Na rede recíproca, a célula unitária formada na Figura 3.2A é descrita pelos vetores \vec{K}_1 ao longo da circunferência e \vec{K}_2 ao longo do eixo do tubo, através da relação $\vec{R}_i \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$, sendo eles

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad (3.13)$$

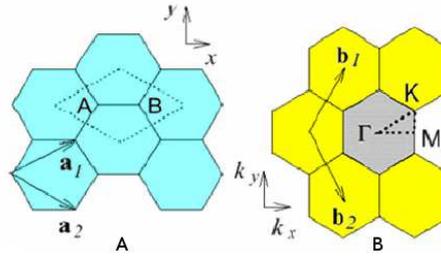


Figura 3.3 – Comparação da representação dos vetores unitários no espaço real indicando a célula unitária, em (A) e, em (B), no espaço recíproco ilustrando a primeira zona de Brillouin (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).

e

$$\vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2), \quad (3.14)$$

assim, um vetor \vec{k} qualquer na rede recíproca pode ser escrito como

$$\vec{k} = q\vec{K}_1 + p\vec{K}_2. \quad (3.15)$$

Considerando que a estrutura eletrônica única do grafeno é fundamentalmente responsável pelas propriedades eletrônicas dos NTCs, é necessário entender primeiro, as relações de dispersão de energia para o caso desta rede bidimensional. Estas relações para o caso do grafeno, na primeira zona de Brillouin*, ao longo dos eixos de alta simetria para a banda π ligante e π^* anti-ligante (a metade superior do *plot* da dispersão da energia descreve a banda de energia anti-ligante π^* , e sua metade inferior descreve a banda de energia ligante π), estão ilustradas na Figura 3.4A. À temperatura de $0K$, todos os elétrons ocupam a banda π (totalmente preenchida), e a banda π^* permanece vazia. Uma vez que a densidade de estados no nível de Fermi é zero, o grafeno é considerado um semiconductor de *gap* nulo (KAXIRAS, 2003).

O cálculo dessas relações é feito usando o modelo de energia *tight-binding*, que não será discutido aqui por não ser o foco deste trabalho, mas seus resultados serão usados para derivar as relações de dispersão de energia para o caso dos NTCs. Sendo assim, a aproximação *tight-binding* para a estrutura eletrônica da rede do grafeno é

$$E_{2D}(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (3.16)$$

*A primeira zona de Brillouin é definida pelo volume no espaço k cujos pontos estão mais próximos de um ponto da rede recíproca escolhido como origem do que qualquer outro ponto desta rede, em outras palavras, é a célula de Wigner-Seitz da rede recíproca.

onde k_x e k_y são os vetores de onda permitidos na primeira zona de Brillouin, t é a integral de transferência e a é a constante de rede do grafeno.

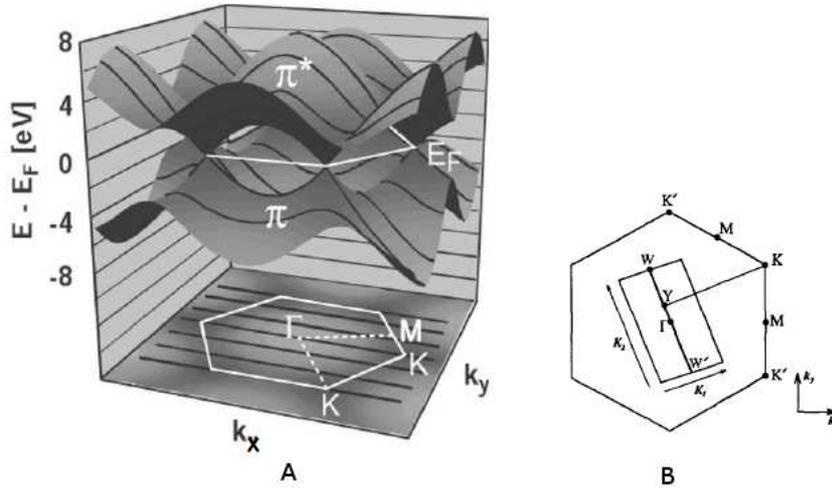


Figura 3.4 – Relações de dispersão de energia para o grafeno na primeira zona de Brillouin e suas linhas de corte, representando os estados permitidos, em (A) (ZHANG, 2009) e, em (B), condição para que uma linha de corte passe no ponto K da zona de Brillouin (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).

Para o caso do NTC, considerado infinitamente comprido, são utilizadas condições periódicas de contorno na direção circunferencial (devido aos efeitos de curvatura de superfície) denotada pelo vetor quiral, o vetor de onda associado a esta direção se torna quantizado, ao passo que o vetor de onda associado ao vetor translacional, ou seja, ao longo do eixo do tubo, permanece contínuo.

Com este confinamento na direção radial do nanotubo, o número de estados permitidos nesta direção será muito mais limitado do que aquele na direção axial. Este número pode ser avaliado em função do número de linhas de corte dentro da primeira zona de Brillouin do grafeno na Figura 3.4A, sendo estes estados linhas paralelas no espaço k contínuas na direção de crescimento do tubo (z) e quantizadas no plano xy . É importante ressaltar que os estados permitidos serão determinados, principalmente, pela quiralidade do nanotubo e pelo seu diâmetro.

Assim, com as condições periódicas de contorno, os valores permitidos para k_x e k_y na direção circunferencial são,

$$k_x^q = \frac{q2\pi}{n\sqrt{3}a} \quad (3.17)$$

e

$$k_y^q = \frac{q2\pi}{na} \quad (3.18)$$

para nanotubos *armchair* e *zigzag*, respectivamente. Assim, suas relações de dispersão são

$$E_q^{armchair} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \quad (3.19)$$

e

$$E_q^{zigzag} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right)}, \quad (3.20)$$

com $-\pi < ka < \pi$.

Se para um determinado nanotubo (n, m) , as linhas de corte passarem sobre o ponto k , definido na primeira zona de Brillouin do grafeno, as bandas de energia terão *gap* nulo e o nanotubo terá caráter metálico. Caso contrário, se as linhas de corte não passarem sobre o ponto k , o nanotubo apresentará caráter semicondutor, com um *gap* de energia finito entre as bandas de valência e de condução.

A condição para que um nanotubo possua caráter metálico é a de que o vetor \overrightarrow{YK} na Figura 3.4B seja um múltiplo inteiro de \vec{K}_1 . Sendo o vetor \overrightarrow{YK} é dado por

$$\overrightarrow{YK} = \frac{2n + m}{3} \vec{K}_1, \quad (3.21)$$

a condição é que $(2n + m)$ ou equivalentemente $(n - m)$ seja um múltiplo de 3. Em particular, os nanotubos *armchair* denotados por (n, n) sempre possuirão caráter metálico, enquanto que nanotubos *zigzag* $(n, 0)$, somente possuirão caráter metálico quando n for um múltiplo de 3. A Figura 3.5 ilustra as relações de dispersão de nanotubos com caráter metálico, semicondutor de *gap* nulo e semicondutor com *gap* não-nulo.

Nos NTCs, a ligação entre as propriedades eletrônicas e estruturais é única (FAGAN, 2003). Esta característica leva a uma riqueza de fenômenos físicos de sistemas associados a estes nanotubos, proporcionando aos pesquisadores experimentais e à indústria um desafio em relação ao controle da quiralidade dos nanotubos, bem como do seu diâmetro, já que, como visto até aqui, suas propriedades são inerentes a estes parâmetros.

Com o objetivo de produzir NTCs de alta qualidade e, normalmente, com a maior pureza possível, diversas técnicas têm sido desenvolvidas. A síntese de NTCs tem se dado em diferentes ambientes: através de laser de alta potência, entre dois eletrodos de grafite, em um forno a alta temperatura contendo gases de hidrocarbonetos, ou até no meio de

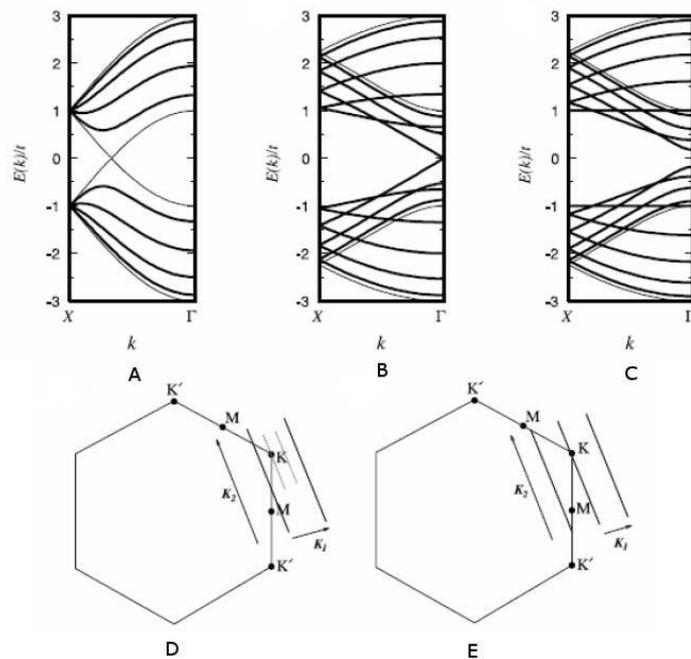


Figura 3.5 – Estruturas de bandas de energia para SWNT (A) *armchair* (5,5) metálico, (B) *zigzag* (9,0) semicondutor de gap quase nulo e (C) *zigzag* (10,0) semicondutor e representação das linhas de corte na primeira zona de Brillouin para nanotubos (D) com caráter semicondutor e (E) metálico (MENEZES, 2008).

uma chama, os nanotubos são formados, sob certas condições. Os pré-requisitos básicos para a formação de SWNT são: o catalisador ativo, a fonte de carbono, bem como a energia adequada (FERREIRA, 2003).

3.3 Funcionalização de Nanotubos de Carbono

Assim como o grafite e o grafeno, estruturas altamente inertes, os NTCs (apesar de apresentarem efeitos de curvatura que os tornam um pouco mais reativos em função do desemparelhamento dos orbitais π entre os carbonos adjacentes da superfície) também são estruturas bastante estáveis. Em adição, seu caráter apolar os atribui uma de suas principais desvantagens, sua insolubilidade especialmente em solventes polares, dificultando, por exemplo, suas aplicações biológicas. Contudo o processo de funcionalização desses nanotubos é a estratégia mais promissora para superar essas dificuldades, sendo um campo de pesquisa bastante rico e que está em rápido

desenvolvimento. Este processo cria uma nova classe de materiais, cujas propriedades podem ser exploradas através de seu uso em sensores, dispositivos eletrônicos, dispositivos de armazenamento de gás, tendo maior facilidade de interação com moléculas orgânicas e biológicas, fármacos e, até mesmo, com vírus e bactérias (SUN et al., 2002; BAUGHMAN; ZAKHIDOV; HEER, 2002).

O processo de funcionalização, normalmente, ocorre através das pontas e da superfície externa dos nanotubos (DELGADO; HERRANZ; MARTÍN, 2008). Uma alternativa de funcionalização é através de reações de substituição, onde átomos de carbono são substituídos por outros átomos. Em princípio, a funcionalização também deve ser possível na superfície interna dos NTCs. Neste sentido, progressos têm sido obtidos a partir de experimentos que estudam reações químicas dentro dos nanotubos (KUZMANY et al., 2004). O desafio é encontrar rotas químicas seguras, limpas e factíveis para alterar de diversas formas esses nanotubos (ZHANG et al., 2009).

A funcionalização química dos NTCs pode ser realizada através de interações não-covalentes e covalentes (FILHO; FAGAN, 2007):

Interações não-covalentes Neste caso, os sistemas interagem fracamente com os NTCs.

Sua interação é analisada através do comportamento da transferência de carga entre o SWNT e o sistema adsorvido. Uma de suas principais vantagens é que as propriedades eletrônicas dos nanotubos são mantidas, já que a estrutura “tipo” sp^2 e a conjugação dos átomos de carbono do tubo são conservadas. Um exemplo disto é a interação entre os anéis da dioxina, que é um poluente, com os anéis do NTC. A Figura 3.6 mostra resultado de cálculos *ab initio* desta interação (FAGAN et al., 2007). Aqui o nanotubo se mostra capaz de remover moléculas de dioxina do ambiente e, nessa interação, a molécula que era originalmente plana, sofre distorções.

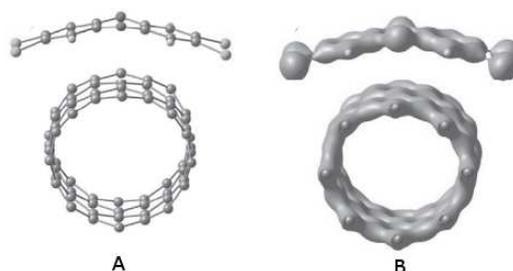


Figura 3.6 – Configuração estrutural mais estável (A) e o *contourplot* da densidade de carga eletrônica do sistema (B) (FAGAN et al., 2007).

Interações Covalentes Devido à estabilidade química dos NTCs, poucas moléculas podem interagir diretamente com suas paredes, os metais de transição são exemplos desta possibilidade. O processo de anexar à superfície do NTC grupos químicos através de ligações covalentes, gera modificações drásticas em suas propriedades e, entre os vários grupos usados para a funcionalização, destaca-se o grupo carboxílico ($-COOH$), tido como padrão para este tipo de proposta (ver Figura 3.7). Isto se deve ao fato de que o átomo de carbono do grupo $-COOH$ liga-se covalentemente ao átomo de carbono do nanotubo, tornando fácil a remoção do grupo $-OH$ através de um agente acoplador. Assim, outras moléculas podem ser anexadas à parede do tubo. Uma outra forma de funcionalização covalente é através da dopagem substitucional de átomos, tais como B , N , ou ambos, aumentando significativamente a reatividade dos nanotubos.

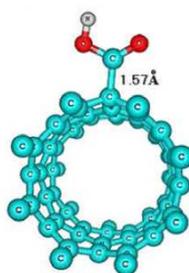


Figura 3.7 – Configuração estrutural da funcionalização com o grupo $-COOH$ na parede de um SWNT (VELOSO et al., 2006).

Uma rota química utilizada experimentalmente para a incorporação de moléculas de NH_2 , por exemplo, em NTCs é através de reações com grupos $-COOH$, a Figura 3.8 ilustra este processo.

3.4 Aplicações de Nanotubos de Carbono Funcionalizados

A funcionalização adiciona uma nova perspectiva para a possibilidade de transporte e armazenamento de fluidos em NTCs (SOUZA et al., 2006). Grupos funcionais localizados na entrada do tubo podem atuar como uma “porta” seletiva que pode abrir, permitindo o trânsito de certas espécies, e fechar, bloqueando a entrada de outras. Este tipo de interação abre possibilidades muito interessantes tanto para se conseguir aportar moléculas

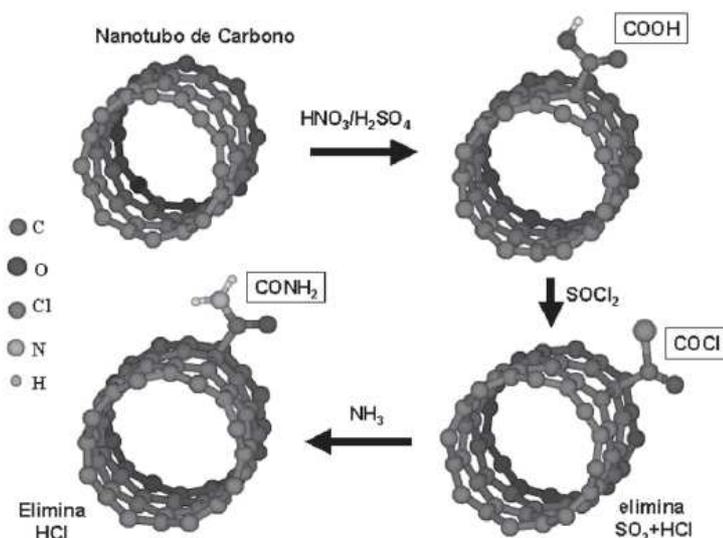


Figura 3.8 – Esquema da rota química utilizada para anexar grupos $-\text{COOH}$ em NTCs e torná-los ligados covalentemente ao grupo de interesse (FILHO; FAGAN, 2007).

biológicas quanto para tornar os NTCs solúveis em solventes polares, como a água, atribuindo-os a propriedade de biocompatibilidade (ALEXIADIS; KASSINOS, 2008b).

Quando NTCs do tipo MWNTs, de camada dupla (do inglês, *Double-wall Carbon Nanotube - DWNTs*) e SWNTs são funcionalizados, tanto covalentemente como não-covalentemente. Suas novas propriedades físico-químicas passam a ser estudadas e, posteriormente, empregadas em diferentes mecanismos, no sentido de reproduzir ou até, substituir, sistemas nanoestruturados nas mais diversas áreas de aplicação (MAJUMDER et al., 2005).

Considerando que o encapsulamento de moléculas no ambiente restrito de um nanotubo muda as propriedades destas moléculas, ou seja, a matéria confinada na nanoescala difere significativamente da matéria na macroescala (*bulk*), pode-se considerar que o ambiente do nanotubo facilita reações químicas, embora a interação química entre a molécula e o tubo seja fraca (YUMURA; KERTESZ; IJIMA, 2007).

A noção dos NTCs atuando como *nanocontainers* existe desde a sua descoberta. Há anos, muitos grupos de pesquisa tem sido bem sucedidos no preenchimento dos nanotubos com átomos metálicos (SEN; GOVINDARAJ; RAO, 1997). Mais recentemente, tanto trabalhos experimentais como teóricos, por outro lado, tem considerado a água como uma excelente possibilidade para esta proposta. Neste contexto, estudos referentes a NTCs interagindo com moléculas de água são realizados sob dois aspectos:

- NTCs em aplicações biológicas: Estudos experimentais mostram que os NTCs atuando como transportadores moleculares podem lançar várias cargas através da membrana celular, abrindo assim, uma nova rota para a entrega de fármacos e criando um novo mecanismo para a terapia do câncer (ALEXIADIS; KASSINOS, 2008b). Estas e outras aplicações biológicas, como no tratamento e diagnóstico de doenças, sugeridas pela literatura (YANG et al., 2007), fazem com que a atenção esteja voltada para a capacidade que os NTCs possuem de armazenar ou transmitir fluidos, e em particular soluções aquosas, com precisão na nanoescala.
- NTCs como protótipo para nanocanais: A avaliação da interação, confinamento e difusão da água e fluidos biológicos em nanoporos, ou seja, nos poros reais, que são canais biológicos ou membranas poliméricas é bastante complicado. Como estes canais possuem uma superfície irregular e uma distribuição de carga altamente não homogênea (SHAO et al., 2007), a investigação do efeito do tamanho do canal biológico em relação ao fluido se torna difícil. Então, a estratégia para evitar a complexidade destes sistemas é empregar os NTCs como modelo para esses canais, já que estudos teóricos (HUMMER; RASAIHAH; NOWORYTA, 2001; WALTHER et al., 2004; MANN; HALLS, 2003; ZHU; SCHULTEN, 2003; LIU et al., 2009) sugerem essas estruturas de carbono como protótipos para os complicados nanoporos de uma dimensão (1D). Como pouco se sabe sobre o comportamento da água na escala molecular, a avaliação da interação das moléculas de água com NTC é uma ferramenta capaz de fornecer indicativos sobre o comportamento e o fluxo de fluidos nos canais biológicos.

Estudos sobre a dinâmica de moléculas de água confinadas estão voltados, principalmente, para as modificações na estrutura da água líquida dentro dos NTCs. Além da sua estrutura, também, a dinâmica da água dentro dos NTCs é criticamente influenciada pelo tamanho do espaço confinante, ou seja, o diâmetro do tubo (SOUZA et al., 2006). Já se sabe que se o diâmetro do NTC é comparável ao tamanho das moléculas de água, só há espaço suficiente para, no máximo, uma única corrente molecular, assim, as moléculas somente poderão se mover em um único “filo” (Figura 3.9) (ALEXIADIS; KASSINOS, 2008b). A estrutura da água em nanotubos maiores, no entanto, difere de trabalho para trabalho. Bai (BAI; WANG; ZENG, 2006) observou uma estrutura como a da dupla-hélice do DNA, Koga e colaboradores (KOGA et al., 2001) (Figura 3.10) encontraram a formação de anéis *n-gonais* de água, sob alta pressão, já outros

pesquisadores (NOON et al., 2002; MASHL et al., 2003) observaram que estas moléculas podem também formar estruturas como a do gelo, sob condições ambiente, sugerindo que a água, quando confinada, apresenta um estado intermediário com propriedades de sólido e de líquido. Através de cálculos *ab initio*, Cícero e colaboradores (2008) indicam que esta “perturbação” induzida pela presença do meio confinante é extremamente local na água líquida e propõem que muitos dos efeitos atribuídos às novas fases sob confinamento são determinadas pelo rearranjo da estrutura eletrônica que ocorre na interface com o meio confinante, ou seja, a parede do nanotubo.

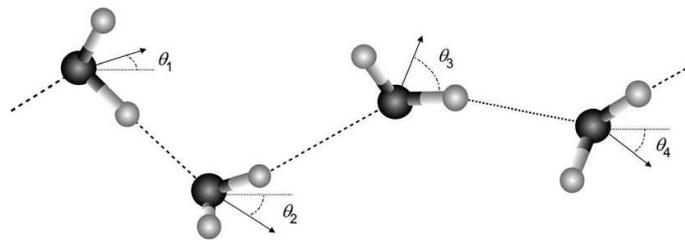


Figura 3.9 – Representação esquemática da corrente de água em pequenos NTCs. Os ângulos θ_1 , θ_2 , θ_3 e θ_4 representam a orientação do dipolo (ALEXIADIS; KASSINOS, 2008b)

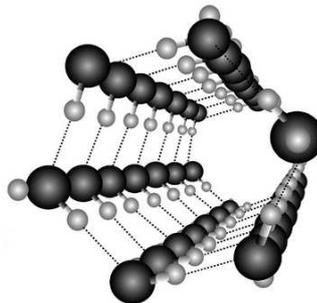


Figura 3.10 – Representação esquemática da estrutura hexagonal, como exemplo da estrutura *n-gonal* da água em um NTC, sob altas pressões. Adaptado de (ALEXIADIS; KASSINOS, 2008b).

Experimentalmente, a primeira observação do comportamento único da água em “capilares” nanométricos, em imagens de microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *Transmission Electron Microscopy* - TEM), se deu pelo grupo de Ye (YE; NAGUIB; GOGOTSI, 2004) quando MWNT foram preenchidos por água supercrítica[†] através de um

[†]Água supercrítica é capaz de dissolver, além de substâncias polares e iônicas, praticamente todos os

tratamento hidrotérmico (sob alta temperatura e pressão). Desta maneira os nanotubos foram parcialmente preenchidos por água, como mostra a Figura 3.11, indicando a possibilidade do preenchimento de NTCs por água.

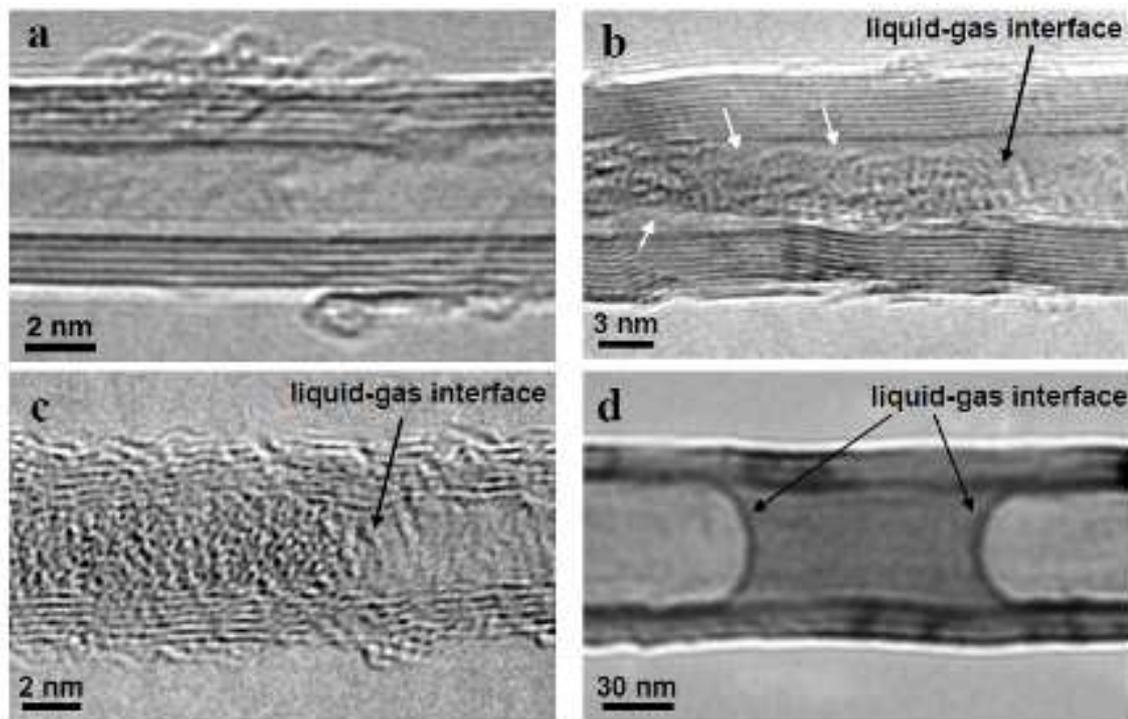


Figura 3.11 – (a) Imagem de TEM de um MWNT vazio. (b) Água em um NTC hidrofóbico após tratamento hidrotérmico. (c) Água dentro de um NTC com defeitos em suas paredes. (d) Água dentro de um NTC com diâmetro maior, evidenciando o menisco na interface líquido-gás (YE; NAGUIB; GOGOTSI, 2004).

De qualquer maneira, todas as simulações, independentemente do modelo para a molécula de água utilizado, são unânimes ao mostrar que a água confinada na nanoescala apresenta características diferentes daquelas na sua estrutura *bulk*. Para se quantificar estas mudanças físico-químicas, pode-se avaliar, por exemplo, o número de ligações de hidrogênio, a distribuição espacial das moléculas de água, juntamente com a probabilidade de se encontrar átomos de hidrogênio e oxigênio ou a molécula como um todo em uma particular distância do centro do tubo, entre outros focos de análise. Para o melhor entendimento destas variações em relação ao caso da estrutura *bulk* da água, simulações de diferentes tipos de NTCs devem ser realizadas, sendo que já é assumido que o

compostos apolares.

comportamento de muitas propriedades da água em NTCs depende do diâmetro do tubo e não da sua quiralidade (ALEXIADIS; KASSINOS, 2008b).

Desta forma, o objetivo deste trabalho é, justamente, analisar estruturas de nanotubos de carbono carboxilados obtidos a partir de cálculos *ab initio* através da dinâmica molecular a fim de se obter indícios de como a água se comporta na presença destas estruturas e como é o confinamento da água frente a nanotubos de carbono carboxilados em comparação a este confinamento em nanotubos puros.

4. METODOLOGIA

A simulação ou modelagem computacional é uma ferramenta poderosa para a compreensão de fenômenos químicos, físicos e biológicos, já que possibilita uma estrita relação entre teoria e experimento. Deve-se reconhecer, no entanto, que ela não substitui a experiência, mas contribui enormemente para o avanço de ambas. Assim, considera-se a simulação como uma forma de investigação onde o movimento e a interação de certo número de átomos “virtuais” ou moléculas são estudados e, por essa razão, torna-se um método barato para a explicação, comparação, predição e reprodução de experimentos. Além das ciências básicas, esta metodologia ganhou popularidade em muitas áreas de pesquisa, mas, provavelmente, o casamento com a nanotecnologia é a aplicação mais promissora de todas.

As propriedades dos materiais têm sido investigadas através de três métodos de simulação distintos: *ab initio* (do Latim “do início”), semi-empírico e empírico. Os métodos *ab initio* são puramente teóricos e descrevem a natureza quântica dos elétrons requerendo, por isso, um alto esforço computacional. Contudo, fornecem resultados bastante acurados e realísticos para sistemas de até algumas centenas de átomos.

Como muitos dos problemas que gostaríamos de tratar com simulações apresentam, infelizmente, um custo computacional muito elevado, uma alternativa é recorrer à metodologia semi-empírica, que trata sistemas com um número maior de átomos em relação à metodologia acima citada, já que utiliza parâmetros retirados de experimentos em adição aos cálculos.

E, por fim, os métodos empíricos, que apresentam custo computacional bastante baixo, se baseiam nos conceitos da física clássica e apresentam forte dependência com parâmetros experimentais. Entretanto, estes cálculos não tratam explicitamente a estrutura eletrônica dos sistemas. Desta forma, o comportamento de um número razoavelmente grande de átomos e moléculas é tratado classicamente ao longo do tempo, através da dinâmica molecular, ou estatisticamente, com a dinâmica estocástica.

Nas próximas seções serão descritas duas metodologias, a dinâmica molecular clássica, a fim de avaliar a interação de NTCs com água e, em seguida, a metodologia *ab initio*, a partir da qual se estudará o comportamento da estrutura eletrônica de NTCs carboxilados. Considerando, neste trabalho, as duas metodologias complementares, espera-se que as propriedades obtidas para os sistemas de interesse sejam bastante acuradas.

4.1 Dinâmica Molecular Clássica

O método da Dinâmica Molecular (DM) clássica consiste em calcular a dinâmica “real” do sistema e, por consequência, as médias temporais das propriedades deste. Esse tipo de simulação considera que o conjunto das posições atômicas é obtido, em sequência, através da resolução das equações de movimento de Newton:

$$\frac{\partial \vec{F}_i}{\partial t} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} = \vec{v}_i \quad (4.1)$$

$$\vec{F}_i = m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = - \frac{\partial V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i}, \quad (4.2)$$

com $i = 1, 2, \dots, N$, onde m_i é a massa do átomo i , r_i sua posição e V , a energia potencial total que depende de todas as posições atômicas. Este é um método determinístico, onde o estado de um determinado sistema em qualquer tempo futuro pode ser predito a partir do estado corrente. Assim, as equações de movimento devem ser integradas dentro de passos de tempo bastante pequenos, onde, em cada passo da simulação, as forças nos átomos são calculadas e combinadas com a posição e velocidade corrente para gerar novas posições e velocidades. Quando os átomos são movidos a novas posições, um novo conjunto de forças é calculado e, assim, sucessivamente. Desta forma, uma simulação de DM gera uma trajetória que descreve como as variáveis dinâmicas mudam com o tempo.

Médias termodinâmicas são obtidas a partir da DM, como médias temporais usando integração numérica da equação

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(\vec{p}^N, \vec{r}^N), \quad (4.3)$$

onde, M é o número de passos de tempo, A é o observável termodinâmico e \vec{p}^N e \vec{r}^N , o momento e posição generalizados das N partículas (LEACH, 2001).

Um importante conceito neste tipo de simulação é o de espaço de fase. Para um sistema que contém N átomos são necessários $6N$ valores para definir o estado do sistema, três coordenadas para cada átomo, mais três componentes do momento. Cada combinação das coordenadas relativas à posição com aquelas relativas ao momento define um ponto no espaço de fase. Desta forma, o hamiltoniano do sistema, composto pela energia cinética $T(\vec{p}_i)$ mais a energia potencial $V(\vec{r}_i)$ do sistema

$$H(\vec{r}_i, \vec{p}_i) = T(\vec{p}_i) + V(\vec{r}_i) \quad (4.4)$$

governará a maneira na qual o sistema irá se mover nesse espaço, sendo

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \quad (4.5)$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \quad (4.6)$$

onde, i varia de 1 até N . Com essas equações, a DM gera uma sequência de pontos no espaço de fase conectados no tempo.

A energia cinética assume a forma,

$$T(\vec{p}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i \vec{v}_i^2}{2}, \quad (4.7)$$

já a energia potencial, deve ter uma forma relativamente simples para representar sistemas com um elevado número de átomos e moléculas bem como descrever de forma clássica a interação entre seus constituintes.

Para tratar o potencial desses sistemas, são introduzidas funções potenciais empíricas, calibradas por informações experimentais e cálculos quânticos sobre pequenas moléculas. A esse conjunto de parâmetros, juntamente com as respectivas funções, damos o nome de Campo de Força. Como estes campos de força são conservativos (se baseiam somente nas posições atômicas (inicial e final)), os movimentos eletrônicos não são considerados e, assim, quando as posições atômicas mudam, os elétrons se ajustam instantaneamente em relação a estes e permanecem no estado fundamental. Esta consideração (LEACH, 2001) se baseia na aproximação de Born-Oppenheimer, melhor descrita na seção 4.2.1.

Neste processo, a energia potencial deve ser complexa o suficiente para uma análise realística de estrutura e dinâmica do sistema e, ao mesmo tempo, simples para que os cálculos sejam efetuados com rapidez, possibilitando que a evolução temporal do sistema seja longa o bastante para uma significativa amostragem do espaço de configurações. As forças que atuam sobre os átomos são divididas em forças atômicas não-ligadas ou intermoleculares e forças ligadas ou intramoleculares.

4.1.1 Forças intermoleculares

Como mostrado na equação 4.2, o potencial intermolecular pode ser expandido e agrupado em termos de partículas únicas, pares, trios, etc.,

$$V = \sum_1 V_i(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (4.8)$$

onde os potenciais V_i são dependentes das i partículas. Este potencial pode ser decomposto como uma soma de potenciais de pares. Nos casos onde não há campo externo, o primeiro termo desaparece e o terceiro e o quarto termos são, geralmente, usados em potenciais para átomos ligados, descrito na seção 4.1.2. Uma aproximação fundamental em cálculos de DM, que ignora explicitamente os efeitos quânticos se dá através de potenciais intermoleculares que originem aos cálculos uma boa aproximação para esses efeitos.

Assim, interações entre átomos não ligados covalentemente podem ser tratadas por potenciais efetivos, compostos por forças eletrostáticas atrativas de longo alcance (forças de van der Waals) e repulsivas de curto alcance, resultado da impenetrabilidade das nuvens eletrônicas (repulsão de Pauli). O potencial de Lennard-Jones (L-J) (LENNARD-JONES, 1924), como mostra o exemplo do argônio na Figura 4.1, é um modelo matemático simples que combina a atração de van der Waals com a repulsão de Pauli,

$$V_{L-J}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right], \quad (4.9)$$

onde ϵ é a profundidade do poço de potencial e σ é a distância na qual o potencial é zero, ou seja, o diâmetro do poço. Devido à sua simplicidade, o potencial de L-J é o mais utilizado em simulações de DM. O rápido decaimento deste potencial, usualmente permite que este seja truncado a uma certa distância de corte.

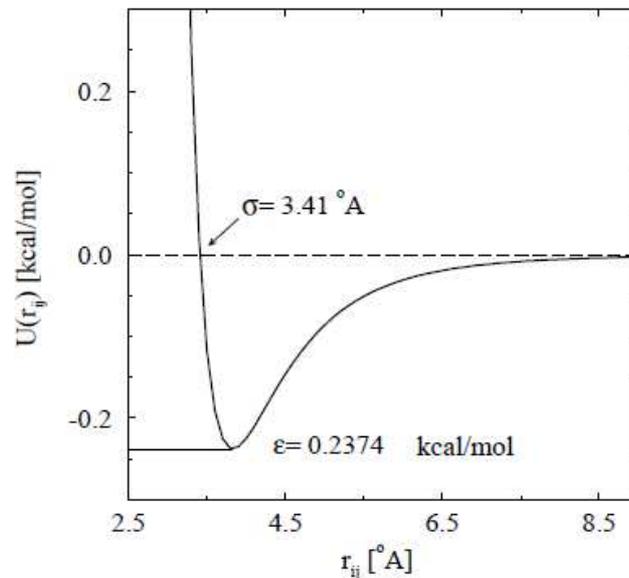


Figura 4.1 – Gráfico do potencial de Lennard-Jones para o argônio em fase líquida (COUTINHO, 2000).

O potencial eletrostático segue a conhecida equação de Coulomb:

$$V_{Coulomb}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad (4.10)$$

onde, q_i e q_j são as cargas eletrostáticas dos átomos i e j , r_{ij} é a distância entre eles e ϵ_o é a constante dielétrica. Estes parâmetros são ajustados experimentalmente e por cálculos teóricos. Alternativamente, as regras de Lorentz-Betelot podem ser utilizadas para esses ajustes, sendo uma média aritmética dos valores de sigma (σ) e uma média geométrica para os espilons (ϵ) (SPOEL et al., 2004),

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{ij}) \quad (4.11)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{ij})^{\frac{1}{2}} \quad (4.12)$$

4.1.2 Forças intramoleculares

As interações ditas de átomos ligados não são exclusivamente interações de pares, mas incluem também interações de três e quatro átomos. Estas interações descrevem o estiramento das ligações químicas (dois corpos), o ângulo entre estas ligações (três corpos) e o ângulo diedral das interações (quatro corpos), que pode ser próprio ou impróprio. Assim, temos (PASCUTTI, 2002):

- *Potencial de estiramento*: O potencial de estiramento $V_{estiramento}$ entre dois átomos covalentemente ligados de uma posição r_0 para uma nova posição r obedece à uma função aproximada à de Hooke para um sistema de massas unidas por molas (Figura 4.2A) e é representado pelo potencial harmônico

$$V_{estiramento} = k_{lig}(r - r_0)^2 \quad (4.13)$$

onde k_{lig} representa a constante de Hooke.

- *Potencial harmônico angular*: A vibração do ângulo θ de ligação entre três átomos (Figura 4.2B) também é representada por um potencial harmônico $V_{angular}$, assim, sua representação tem forma análoga à representação do estiramento,

$$V_{angular} = k_{ang}(\theta - \theta_0)^2 \quad (4.14)$$

sendo k_{ang} a constante de Hooke para a restituição ao ângulo de equilíbrio θ_0 .

- *Potencial torcional*: A rotação em torno das ligações químicas (Figura 4.2C) é considerada através do termo torcional. O potencial diedral próprio descreve a simetria rotacional pelas barreiras e mínimos de energia para a torção de cada ligação química com liberdade de rotação.

$$V_{diedral-prop.} = k_{died}(1 + \cos(n\phi - \phi_0))^2, \quad (4.15)$$

sendo, k_{died} a constante que define a altura da barreira de rotação, n o número de mínimos para a torção da ligação e ϕ o ângulo diedral para a ligação central em uma sequência de quatro átomos, sendo ϕ_0 correspondente à configuração *cis*. Já, o potencial torcional impróprio, ou diedro impróprio, mantém grupos de átomos vizinhos dentro de uma configuração espacial determinada, por exemplo, manter átomos em um plano no caso de um anel aromático, evitando sua distorção. Este potencial é descrito por

$$V_{diedral-improp.} = k_{died.imp.}(\xi_{ijkl} - \xi_0)^2 \quad (4.16)$$

sendo, ξ o ângulo diedral impróprio, definido como o ângulo entre os planos (i, j, k) e (j, k, l) , na Figura 4.3 e $k_{died.imp.}$ é a constante de mola para a restituição ao ângulo de equilíbrio ξ_0 entre esses dois planos.

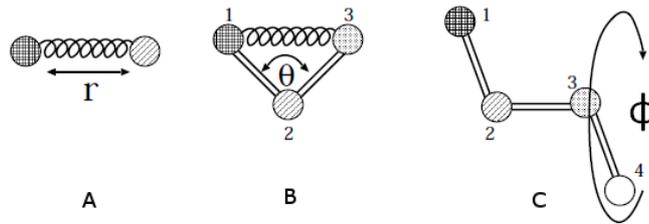


Figura 4.2 – Ilustração da definição de distância interatômica r , ângulo de curvatura θ e ângulo de torção ϕ que descrevem as geometrias moleculares (COUTINHO, 2000).

Portanto, a energia potencial total do sistema $V(r)$, calculada a partir da sua estrutura tridimensional, nos leva a um típico campo de força (SPOEL et al., 2004), sendo este a soma de todos os potenciais que descrevem a interação entre átomos ligados e não-ligados, ou seja (PASCUTTI, 2002):

$$V(r) = V_{L-J} + V_{Coulomb} + V_{estiramento} + V_{angular} + V_{diedral-prop.} + V_{diedral-imp.} \quad (4.17)$$

ou

$$V(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}} \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + k_{lig}(r - r_0)^2 + k_{ang}(\theta - \theta_0)^2 + k_{died}(1 + \cos(n\phi - \phi_0))^2 + k_{died.imp.}(\xi_{ijkl} - \xi_0)^2 \quad (4.18)$$

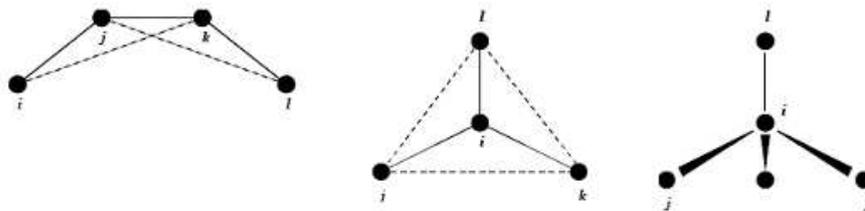


Figura 4.3 – Ilustração do princípio dos ângulos diedrais impróprios. À esquerda, flexão para fora do plano para anéis, no centro, substituintes dos anéis e, à direita, fora do tetraedro (SPOEL et al., 2004).

A confiabilidade dos resultados é baseada na elaboração de um campo de força com parâmetros bem definidos. Existem diversos *softwares* que realizam simulações de DM baseados em campos de força como: AMBER (do inglês, *Assisted Model Building and Energy Refinement* (CORNELL et al., 1995)), GROMOS (do inglês, *GROningen MOlecular Simulation package* (GUNSTEREN; BERENDSEN, 1987)), CHARMM (do inglês, *Chemistry at HARvard Molecular Mechanics* (BROOKS et al., 1983)), OPLS (do inglês, *Optimized Potential for Liquid Simulations* (JORGENSEN; TIRADO-RIVES, 1988)), entre muitos outros, que têm sido estudados para as mais diversas aplicações. A escolha do campo de força, no entanto, dependerá do sistema a ser estudado e das propriedades que serão investigadas. Embora uma descrição refinada das vibrações seja relevante, as conformações das moléculas dependem mais das torções, repulsões e atrações de van der Waals, bem como das interações eletrostáticas.

4.1.3 Otimização da geometria molecular

O potencial que descreve a interação entre todos os átomos de um sistema de interesse, mostrado na equação 4.18, para diversas coordenadas, resulta em uma hipersuperfície de energia potencial que apresenta um grande número de mínimos locais de energia e, por isso, a exploração de toda essa superfície é praticamente impossível. Neste ponto de

vista, a minimização da energia potencial se faz necessária, sendo importante, também, por remover a energia cinética do sistema, reduzindo o ruído térmico nas estruturas. Neste processo, a configuração final não difere muito da inicial. Porém, pelos ajustes nas posições atômicas, ela relaxa as distorções nas ligações químicas, nos ângulos entre ligações e nos contatos de van der Waals (PASCUTTI, 2002).

Existem diferentes maneiras de otimizar a geometria de um determinado sistema, os métodos mais comuns empregam a primeira derivada da função energia potencial, enquanto métodos mais sofisticados usam também a segunda derivada para melhorar a taxa de convergência. Exemplos de métodos de minimização da energia: *steepest descent*, gradientes conjugados e l-bfgs (do inglês, “*limited memory Broyden Fletcher Goldfarb Shanno quasi Newtonian minimizer*”). Será discutido aqui somente o método *steepest descent*, adotado neste trabalho.

Steepest Descent

Certamente *steepest descent* (WIBERG, 1965) não é o algoritmo mais eficiente para a busca do mínimo de energia, mas na prática, se mostra mais efetivo e rápido nos passos iniciais (quando se está muito longe do mínimo), sendo robusto e fácil de implementar e, por isso, muito utilizado. Os cálculos são realizados iterativamente da seguinte maneira (SPOEL et al., 2004):

- define-se um vetor \vec{r} como o vetor das $3N$ coordenadas;
- inicialmente, um deslocamento máximo h_n deve ser dado;
- as forças e a energia potencial são calculadas e, assim, novas posições são determinadas a partir de:

$$r_{n+1} = r_n + \frac{\vec{F}_n}{\max(|\vec{F}_n|)} h_n, \quad (4.19)$$

onde h_n é o deslocamento máximo e \vec{F}_n a força (ou o gradiente negativo da energia potencial V). A notação $\max(|\vec{F}_n|)$ remete ao maior dos valores absolutos das componentes da força, assim, $\frac{\vec{F}_n}{\max(|\vec{F}_n|)}$ é o vetor unitário na direção e sentido da força resultante sobre o átomo no passo n ;

- as forças e energias são novamente computadas nas novas posições

- se $V_{n+1} < V_n$, as novas posições são aceitas e $h_{n+1} = 1, 2h_n$;
- se $V_{n+1} \geq V_n$, as novas posições são rejeitadas e $h_n = 0, 2h_n$.

O algoritmo para quando a diferença dos valores de energia entre dois passos é menor que um determinado fator de convergência estipulado. A Figura 4.4 ilustra o caminho deste algoritmo em uma dimensão:

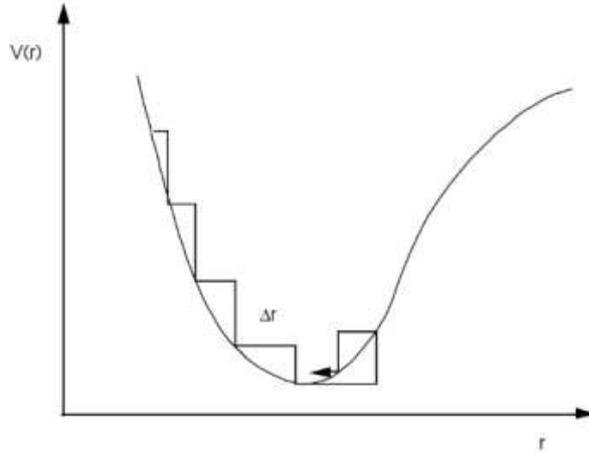


Figura 4.4 – Representação do caminho do algoritmo *steepest descent* em uma dimensão (PASCUTTI, 2002).

4.1.4 O algoritmo de dinâmica molecular

Na simulação de DM, propriamente dita, a força sobre cada partícula muda sempre que esta muda sua posição ou quando a outra partícula que interage com ela muda de posição. Sob a influência de um potencial, os movimentos de todas as partículas são acoplados, originando um problema de muitos corpos que não pode ser resolvido analiticamente. Assim, as equações de movimento são integradas através do método de diferenças finitas. Com este método, as equações de Newton são resolvidas numericamente através de algoritmos, sendo os algoritmos de *Verlet* (VERLET, 1967) e *summed Verlet* ou *Leap – Frog* (HOCKNEY; GOEL; EASTWOOD, 1974), que é uma modificação do algoritmo básico de *Verlet*, os mais conhecidos.

A partir do conhecimento das variáveis dinâmicas (posição, velocidade, etc) em um instante t dos átomos, estas variáveis podem ser conhecidas, com suficiente grau de precisão, no instante $t + \Delta t$. Com isto, as equações diferenciais são resolvidas passo a passo, levando-se em conta que Δt tem que ser muito menor que a oscilação do átomo.

O algoritmo de *Verlet* utiliza a posição \vec{r} e a velocidade \vec{v} no tempo t , bem como a posição do passo anterior para o cálculo das novas posições em $t + \Delta t$, ou seja, a posição do átomo é expandida para dois instantes $t + \Delta t$ e $t - \Delta t$. Já o algoritmo *Leap - Frog* utiliza as posições no tempo t e as velocidades no tempo $t - \frac{\Delta t}{2}$, o que atualiza as posições e velocidades através das forças determinadas pelas posições no tempo t :

$$\vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\vec{F}(t)}{m} \Delta t \quad (4.20)$$

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) \Delta t. \quad (4.21)$$

No caso das velocidades atômicas iniciais (\vec{v}_i) serem desconhecidas, o programa de DM pode gerá-las através de uma distribuição de Maxwell-Boltzmann em uma dada temperatura absoluta T :

$$p(\vec{v}_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi kT}} \exp -\frac{m_i \vec{v}_i^2}{2kT} \quad (4.22)$$

onde, k é a constante de Boltzmann. Esta equação fornece a probabilidade de que um átomo i , de massa m_i tenha uma velocidade \vec{v}_i a uma temperatura T . Esta distribuição pode ser obtida através de um gerador de números aleatórios.

O algoritmo *Leap - Frog* é um algoritmo de terceira ordem em \vec{r} e é reversível no tempo. Nele, as equações de movimento são modificadas para o acoplamento de temperatura e pressão, como descrito na sequência.

4.1.5 Termalização

Durante a simulação, alguns parâmetros macroscópicos podem ser mantidos constantes em conjuntos como NPT, NVT, NVE, μVT , por exemplo, onde N , P , T , V , E e μ representam o número de partículas, a pressão, a temperatura, o volume, a energia e o potencial químico constantes. Cada conjunto destes caracteriza *ensembles** diferentes. No caso do *ensemble* isotérmico-isobárico, por exemplo, surge a necessidade de se adotar termostatos e barostatos a fim de se fixar estas variáveis termodinâmicas.

A temperatura T de um sistema pode ser aproximada em termos da energia cinética média sobre o número de passos N_{passos} :

$$\frac{3}{2} N k T = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{m_i \vec{v}_i^2}{2} \right\rangle_{N_{passos}} \quad (4.23)$$

*Um *ensemble* é o conjunto de todos os estados permitidos de um sistema, junto com um peso estatístico associado a cada estado.

Existem diversos métodos para o controle da temperatura do sistema em estudo, um deles, que é bastante simples, é o algoritmo de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984), este algoritmo submete o sistema a um banho térmico com uma dada temperatura desejada T_0 , ou seja, este banho se dá pela comparação da temperatura cinética instantânea T a cada ciclo de N_{passos} . Um efeito disto é que um desvio na temperatura do sistema a partir de T_0 é vagarosamente corrigido, de acordo com

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (4.24)$$

o que significa que este desvio decai exponencialmente com uma constante de tempo predeterminada τ (SPOEL et al., 2004). Este método de acoplamento tem a vantagem de que a força de acoplamento pode ser variada e adaptada à necessidade do usuário.

O fluxo de calor para dentro ou fora do sistema é efetuado escalando as velocidades de cada partícula a cada passo com um fator dependente do tempo λ , dado por

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left\{ \frac{T_0}{T(t - \frac{\Delta t}{2})} - 1 \right\} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.25)$$

Na mesma idéia do acoplamento de temperatura, o sistema pode, também, ser acoplado a um “banho de pressão”, ou seja, a um barostato. O algoritmo de Berendsen escala as coordenadas e os vetores da célula (o conceito de célula é discutido na próxima subseção) a cada passo, e pode ser combinado com o método de acoplamento térmico explanado acima.

Este algoritmo reescala as coordenadas e os vetores da célula a cada passo com uma matriz μ , que tem o efeito de uma relaxação da pressão em torno de uma pressão referência P_0 :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_p} \quad (4.26)$$

aqui, novamente, τ_p é o tempo de acoplamento para a pressão. Desta forma, a cada passo, as coordenadas de cada átomo são multiplicadas pela matriz μ , dada por

$$\mu = \delta - \frac{\Delta t}{3\tau_p} \beta \{P_0 - P(t)\} \quad (4.27)$$

onde, β representa a compressibilidade isotérmica do sistema (SPOEL et al., 2004).

4.1.6 Condições periódicas de contorno

Nas simulações computacionais, de uma maneira geral, o número de partículas considerado nos cálculos é insignificante em comparação ao número de partículas ou

átomos contidos em sistemas macroscópicos (frações do número de Avogrado). Neste caso, a relação entre o número total de partículas e o número de partículas na superfície do sistema é muito maior do que nos sistemas reais, o que leva a efeitos de superfície indesejáveis. A fim de minimizar estes efeitos e obter as propriedades macroscópicas do sistema, são adotadas as chamadas *condições periódicas de contorno*. Desta maneira, as partículas são consideradas dentro dos limites de uma caixa ou célula de simulação e, nesta célula, independente da posição, interagem com o resto do sistema como se sempre estivessem no interior deste. No emprego desta técnica, a célula original é replicada em todas as direções do espaço e, quando um átomo move-se, sua imagem periódica move-se da mesma maneira. No caso de um átomo sair da célula, sua imagem entra pela face oposta com a mesma velocidade, conservando o número de átomos considerados na simulação.

Na Figura 4.1.6, a célula central destacada é a célula primária e as células que a circundam são suas imagens periódicas. Quando as partículas se movem para fora da célula de simulação, uma “partícula imagem” se move para substituí-la. No cálculo da interação entre as partículas dentro de um raio de corte, tanto a partícula real, quanto sua imagem são incluídas.

Para a implementação destas condições as interações entre as partículas da célula original com aquelas das células imagem devem ser avaliadas. No entanto, isso resulta em um custo computacional grande e que, na prática, é dispensável. Assim, para estes cálculos são feitas aproximações para o tratamento das interações de curto alcance (do tipo van der Waals), adotando-se a chamada *convenção da imagem mínima*. Aqui, o potencial é truncado em um determinado raio de corte esférico (Figura 4.1.6), normalmente a metade do comprimento L da célula de simulação, e apenas uma (a mais próxima) imagem de cada partícula é considerada, evitando a interação desta com a mesma partícula duas vezes. Assim, evitam-se gastos de recursos computacionais e cálculos de interações de partículas muito distantes que não contribuam significativamente para a simulação.

4.2 Métodos *ab initio*

O estudo da estrutura de moléculas e sólidos, bem como sua descrição microscópica, estão baseados na mecânica quântica. Isto porque, em 1926, o físico austríaco Erwin Schroedinger propôs uma equação capaz de descrever o comportamento dos

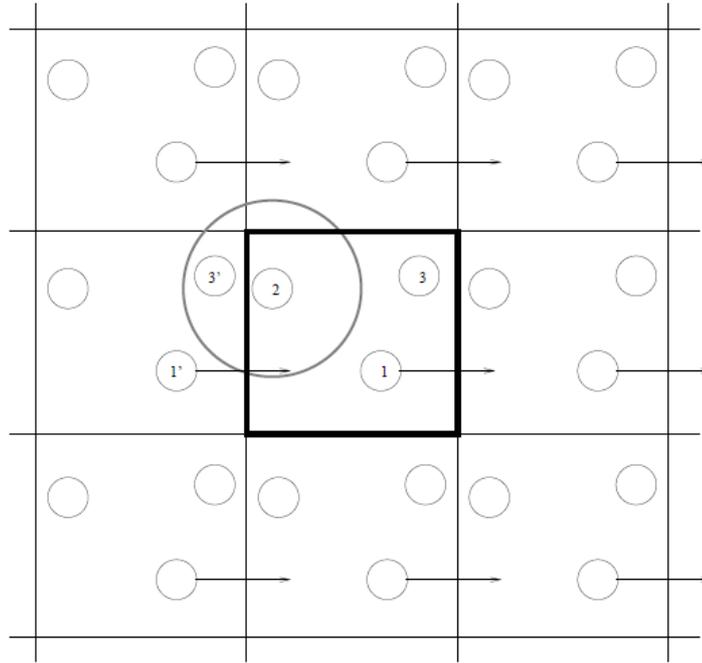


Figura 4.5 – Ilustração do emprego das condições periódicas de contorno em duas dimensões (HUNT, 2008).

elétrons nos átomos e, desta forma, possibilitou a resolução de uma vasta gama de problemas antes não entendidos em sua totalidade. Portanto, a equação de Schroedinger (SCHROEDINGER, 1926) é amplamente utilizada em cálculos de estrutura eletrônica, descrevendo o comportamento microscópico da matéria nas mais diversas áreas. A equação de Schroedinger independente do tempo e não-relativística para um sistema composto de M núcleos e N elétrons é:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (4.28)$$

onde o \hat{H} é o operador hamiltoniano do sistema, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$, a função de onda do sistema e $\vec{r} = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ e $\vec{R} = (R_1, R_2, \dots, R_M)$ são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Desta forma, pode-se escrever o hamiltoniano de um determinado sistema, em unidades atômicas, como sendo:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}. \quad (4.29)$$

Neste caso, os índices A e B representam os M núcleos, Z_A e Z_B seus respectivos números atômicos, M_A a massa do núcleo A e, i e j representam os N elétrons do sistema. Resumidamente, podemos escrever a equação 4.29 como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (4.30)$$

assim, temos que T_e representa o operador energia cinética dos elétrons, T_n é o operador energia cinética dos núcleos e V_{en} , V_{ee} e V_{nn} são os operadores de energia potencial de atração elétron-núcleo, repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo.

Quase que invariavelmente, muitos dos problemas baseados nos conceitos da mecânica quântica estudados requerem uma primeira simplificação que consiste em assumir que a equação de Schroedinger é igual a uma contribuição correspondente às informações dos elétrons e, outra, correspondente às informações nucleares. Desta forma, na próxima seção, trataremos desta simplificação, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer.

4.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Considerando o fato de que as massas dos núcleos são 10^4 a 10^5 vezes maiores que as massas dos elétrons e, em função disso, a velocidade destes é muito superior à dos núcleos, os núcleos não acompanham a rápida mudança do movimento dos elétrons e podem ser considerados fixos. Justamente neste ponto, a separação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) surge, efetivamente, para desacoplar o movimento eletrônico do nuclear e, pode-se dizer que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos. Esta é, certamente, a primeira aproximação utilizada em simulações computacionais dos diversos tipos e, em estrutura eletrônica, representa a primeira simplificação para a equação de Schroedinger. Assim, um problema de muitos corpos é reduzido somente à resolução do problema eletrônico.

Nesta aproximação, sob o ponto de vista *ab initio*, o termo de energia cinética nuclear T_n , na equação 4.30, pode ser desprezado e o termo da energia potencial de repulsão entre os núcleos, V_{nn} , é meramente uma constante (vale ressaltar que, sob o ponto de vista clássico, na DM, são justamente estes termos que são estudados). Assim, os termos restantes da equação 4.30 formam o hamiltoniano eletrônico do sistema, sendo ela:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}, \quad (4.31)$$

e a solução para a equação de Schroedinger envolvendo a hamiltoniana eletrônica,

$$\hat{H}_e \psi_e = \varepsilon_e \psi_e, \quad (4.32)$$

portanto, podemos escrever,

$$\psi_e = \psi_e[\vec{r}; \vec{R}], \quad (4.33)$$

onde, ψ_e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e, parametricamente, das coordenadas nucleares. Para uma determinada configuração nuclear, a energia total ε_{total} é dada por

$$\varepsilon_{total}(\vec{R}) = \varepsilon_e + V_{nn}, \quad (4.34)$$

constituindo o problema eletrônico. Para o problema do movimento nuclear, podemos escrever seu hamiltoniano como:

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + (\hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}) + \hat{V}_{nn} = \hat{T}_n + \varepsilon_e + \hat{V}_{nn} = \hat{T}_n + \varepsilon_{total}. \quad (4.35)$$

Como ε_{total} depende explicitamente do movimento nuclear, podemos dizer que na aproximação de Born-Oppenheimer, o núcleo se move em um potencial obtido com a resolução do problema eletrônico. Assim, envolvendo o hamiltoniano nuclear, a solução da equação de Schrödinger fica:

$$\hat{H}_n \phi_n = E \phi_n, \quad (4.36)$$

sendo que ϕ_n dependente das coordenadas nucleares, somente, a função de onda total do sistema é desacoplada, representando um produto das funções de onda eletrônica e nuclear

$$\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \phi_n(\vec{R}). \quad (4.37)$$

Assim, a partir de agora, o problema rotacional-vibracional (nuclear) será desconsiderado e nos concentraremos em resolver o problema eletrônico. Contudo, a solução analítica para este problema, a partir da equação de Schrödinger, somente é possível para sistemas monoelétrônicos (o átomo de hidrogênio). Como os sistemas de interesse são multieletrônicos, e o hamiltoniano eletrônico destes é de difícil tratamento, surgem alternativas para o cálculo da sua energia total. Métodos como os de *Hartree* e *Hartree – Fock* tratam o problema de N corpos como N problemas de um corpo, o que já representa uma boa simplificação para os cálculos. No entanto, estes métodos não consideram a troca e nem a correlação entre os elétrons (no caso de Hartree-Fock,

não considera somente a correlação). Isto fez com que métodos mais eficientes fossem desenvolvidos, um deles é a DFT, que inclui a troca e correlação eletrônica. Na próxima seção, será feita a explanação desta teoria.

4.2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT é uma teoria para obtenção das propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos. Sua aplicabilidade vem crescendo muito nos últimos anos e, seu sucesso levou à concessão do Prêmio Nobel em Química, em 1998, a Walter Kohn.

Na DFT, o objeto fundamental tratado é a função de onda total Ψ , a qual deve ser normalizada e antissimétrica, já que estamos tratando com elétrons, ou seja, férmions. Conhecendo-se esta Ψ , tem-se acesso a toda a informação que pode ser conhecida sobre determinado estado do sistema. O problema de se trabalhar com a função de onda é que esta depende de $3N$ variáveis (considera as coordenadas de cada partícula), o que aumenta muito o tratamento computacional. Ao contrário de Ψ , a densidade eletrônica do sistema $\rho(\vec{r})$ é um observável e é adotada pela DFT como objeto fundamental, reduzindo o problema anterior em um problema de 3 variáveis que leva a equações no espaço tridimensional notavelmente mais fáceis de serem resolvidas, quando comparadas à equação de Schrödinger.

A DFT é, em princípio, uma teoria exata, no entanto, na prática, algumas aproximações são necessárias. Na sequência, serão apresentados modelos e teoremas que deram origem e contribuíram para o avanço e a aplicabilidade desta teoria, bem como algumas aproximações para funcionais da densidade.

O modelo de Thomas-Fermi

O modelo de Thomas-Fermi é um dos mais antigos na área da estrutura eletrônica e é chamado de protótipo da DFT, pois remete ao conceito de densidade eletrônica como variável básica, sendo decisivo para as formulações posteriores da DFT. Independentemente, Thomas (THOMAS, 1927) e Fermi (FERMI, 1927), publicaram, em 1927, trabalhos originando a formulação conhecida como aproximação de Thomas-Fermi. O trabalho de Thomas era baseado em quatro hipóteses:

- correções relativísticas são desprezíveis;

- no átomo há um campo efetivo dado por um potencial v , dependendo somente da distância r dos núcleos de carga nuclear Ze , tal que

$$v \rightarrow 0 \text{ quando } r \rightarrow \infty \quad (4.38)$$

$$vr \rightarrow Ze \text{ quando } r \rightarrow 0; \quad (4.39)$$

- os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de dimensão seis. Cada par de elétrons ocupa um volume de h^3 , sendo h a constante de Planck;
- o potencial v é por si mesmo determinado pela carga nuclear e sua distribuição eletrônica.

Nesta aproximação, Thomas e Fermi descreveram a energia cinética dos elétrons tomando como base o modelo de um gás uniforme de partículas não interagentes (gás de elétrons livres) e com densidade constante, no entanto, não levaram em conta cálculos variacionais e, ainda, as interações núcleo-elétron e elétron-elétron foram tratadas classicamente. Em outras palavras, a correlação eletrônica não é considerada e, em adição, a contribuição de troca ou *exchange* devido aos spins destes, foi considerada por Dirac, somente em 1930 (DIRAC, 1930). Mesmo com o tratamento de Dirac, essa formulação não é, ainda, adequada para cálculos de energia total, justamente por não levar em conta o uso da autoconsistência em seus cálculos.

De qualquer maneira, é importante salientar que, apesar das idéias de Thomas e Fermi se basearem em conceitos um tanto superficiais e que não levam em conta aspectos importantes da estrutura eletrônica, este modelo introduziu a idéia de adotar o funcional[†] da densidade eletrônica como ferramenta básica para os cálculos de propriedades de sistemas.

A formulação de Hohenberg-Kohn

Levando em conta que o modelo de Thomas-Fermi não gera bons resultados, pois assumiram uma forma muito simplificada para a energia cinética e o termo de troca e correlação não são considerados, Walter Kohn e seu aluno Pierre Hohenberg (HOHENBERG; KOHN, 1964), em 1964, postularam dois teoremas, mostrando que a

[†]Funcional é uma função cuja variável é, também, uma função, ou seja, o funcional gera um número a partir de uma função.

energia no estado fundamental e as outras propriedades do sistema são univocamente definidas pela densidade eletrônica. O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn postula a utilização da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ como variável básica da DFT.

1º Teorema: Para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo $v(\vec{r})$, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental determina, univocamente, $v(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva.

Para provar o primeiro teorema, se usa o método da contradição (não mostrado aqui), onde dois potenciais externos que diferem apenas por mais de uma constante, geram a mesma $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental. Devido à contradição matemática obtida por este método, se sabe que não podem existir dois potenciais diferentes capazes de gerar a mesma $\rho(\vec{r})$. Assim, $\rho(\vec{r})$ determina N , $v(\vec{r})$ e todas as outras propriedades do sistema, como segue:

$$\rho_0 \Rightarrow \{N, Z_A, \vec{R}_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \quad (4.40)$$

onde o número de partículas é

$$N[\rho] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (4.41)$$

Voltando ao hamiltoniano eletrônico (equação 4.31), é conveniente separarmos nesta equação os termos que dependem do sistema em estudo, $V_{en}[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}$, daqueles que são universais e independam de N, Z_A, R_A , ou seja, as energias $T_e[\rho(\vec{r})]$ e $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$.

$$E[\rho] = \underbrace{T_e[\rho] + V_{ee}[\rho]}_{\text{universal}} + \underbrace{\int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}}_{\text{dependente}} \quad (4.42)$$

ou ainda,

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}. \quad (4.43)$$

O funcional universal representado na equação 4.43, chamado de funcional de Hohenberg-Kohn, vale para qualquer sistema coulombiano e, se fosse conhecido exatamente, a equação de Schroedinger seria resolvida, não aproximadamente, mas exatamente. Ainda não se conhece a forma explícita de F_{HK} , $T_e[\rho]$ e $V_{ee}[\rho]$ exatamente, porém, a forma exata da parte clássica do potencial de interação elétron-elétron é conhecida, a chamada energia de Hartree $J[\rho]$, ou interação coulombiana:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{ncls}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{ncls}[\rho] \quad (4.44)$$

aqui, $E_{ncls}[\rho]$ representa a contribuição não-clássica do potencial $V_{ee}[\rho]$ e contém todos os efeitos de *exchange*, correlação e correção de auto-interação. O desafio é justamente encontrar expressões explícitas para esses funcionais, dentro da DFT.

2º Teorema: O valor mínimo o funcional da energia $E[\rho]$ é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental.

Em outras palavras, o funcional da energia nunca irá apresentar um valor menor que a energia do estado fundamental (E_0) e, por consequência, todas as observáveis desse sistema são funcionais únicos da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.

Até aqui, vimos que Hohenberg e Kohn postularam a existência de uma densidade eletrônica do estado fundamental que leva a todas as propriedades eletrônicas deste, no entanto, eles não explicam como o funcional que gera a energia total do estado fundamental deve ser construído. Ou seja, esta formulação descreve a maneira como os funcionais desconhecidos ($T_e[\rho]$ e $E_{ncls}[\rho]$) devem ser aproximados. É por este problema que, em 1965, novamente Kohn, mas agora juntamente com Lu Sham (KOHN; SHAM, 1965) sugeriram uma forma de aproximar estes funcionais. A implementação proposta por estes pesquisadores, que alia uma extrema simplicidade a uma precisão notável, se dá através das chamadas equações de Kohn-Sham. Sendo estas tratadas na próxima subseção.

O formalismo de Kohn-Sham

A idéia de Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) foi construir um sistema de elétrons “fictícios”, onde estes não interagem uns com os outros, mas com densidade igual à densidade do sistema original. Isto leva a equações de partículas independentes, que podem ser resolvidas exatamente. Por este método uma quantidade maior de termos é calculada exatamente, restando apenas uma pequena parte da energia total para ser determinada por um funcional aproximado.

A energia total do estado fundamental é obtida, minimizando-se o funcional da energia na equação 4.43, com

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + J[\rho] + E_{ncls}[\rho], \quad (4.45)$$

sendo que, destes termos, somente $J[\rho]$ é conhecido.

Como a energia cinética de um sistema não interagente, tratado aqui como um sistema de referência ($T_{ref}[\rho]$), não é a mesma daquela de um sistema interagente $T_e[\rho]$, Kohn e Sham introduziram uma separação no funcional de Hohenberg-Kohn, chamando $E_{ncls}[\rho]$ de $E_{XC}[\rho]$:

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (4.46)$$

sendo $E_{XC}[\rho]$, a energia de troca e correlação, definida como:

$$E_{XC}[\rho] = (T_e[\rho] - T_{ref}[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]). \quad (4.47)$$

Neste funcional, está tudo o que é desconhecido e não sabemos expressar exatamente como um funcional da densidade. Desta forma o problema de determinar $E_0[\rho]$ é resolvido através do método variacional. Assim, $\delta E[\rho] = 0$ quando são feitas pequenas variações arbitrárias em $\rho(\vec{r})$, sujeitas à restrição de que a carga eletrônica total seja fixa (equação 4.41). Da condição de extremo e incluindo o vínculo, ou seja,

$$\delta(E[\rho] - \mu[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N]) = 0, \quad (4.48)$$

temos-que,

$$\int \delta\rho(\vec{r})\left\{\frac{\delta T_{ref}}{\delta\rho} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d\vec{r}' + v_{XC}[\rho] - \mu\right\}d\vec{r} = 0, \quad (4.49)$$

neste caso, μ , que é o multiplicador de Lagrange, garante a conservação do número de partículas, representando o potencial químico do sistema (nestes cálculos, este potencial representa a energia de Fermi do sistema). Na equação 4.49, v_{XC} é o potencial de *exchange-correlação* ou troca e correlação, dado por

$$v_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho}. \quad (4.50)$$

Assim, baseando-se nos teoremas de Hohenberg-Kohn já apresentados, a densidade de carga $\rho(\vec{r})$, é representada por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (4.51)$$

onde as funções $\psi_i(\vec{r})$ são as autofunções da equação de Kohn-Sham e, assim, a solução da equação 4.49, satisfazendo 4.41 e 4.51 é obtida com a resolução da equação do tipo Schrödinger

$$\hat{H}^{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}[\rho]\right)\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}), \quad (4.52)$$

sendo v_{ef} , o potencial efetivo de Kohn-Sham, dado por

$$v_{ef} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}[\rho]. \quad (4.53)$$

Aqui, $v(\vec{r})$ representa o potencial criado pelo núcleos, $\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$ leva em conta a interação eletrostática clássica entre os elétrons, ou seja, a interação entre o elétron e a densidade de carga média de todos os outros elétrons do sistema e, por fim, v_{XC} , como já comentado, inclui todos os termos não triviais da interação.

As equações 4.52 e 4.53 são conhecidas como equações de Kohn-Sham. Elas devem ser resolvidas de forma autoconsistente, até que a densidade de saída seja igual a de entrada, dentro de um determinado critério. Attingido o critério, a solução encontrada é dita autoconsistente e o ciclo é interrompido. Uma vez encontrada a solução de 4.52 para o estado fundamental, sua energia pode ser calculada como

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[\rho] - \int v_{XC}\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{NN}, \quad (4.54)$$

onde foi incluído novamente o termo associado à interação núcleo-núcleo e a contagem dupla devido à interação elétron-elétron do hamiltoniano de Kohn-Sham é corrigida.

Desta forma, a solução destas equações se caracteriza como um método prático de resolver o problema eletrônico, onde, o problema real de muitos corpos é resolvido como um problema autoconsistente de um corpo sujeito a um potencial efetivo devido aos outros elétrons. Então, para um dado potencial externo, pode-se encontrar a densidade eletrônica, a energia e qualquer outra propriedade do sistema no estado fundamental, no entanto, surge a necessidade de encontrar equações práticas para o funcional de *exchange-correlação*, que é o objeto da próxima subseção.

Aproximações para o potencial de *exchange-correlação*

A aproximação mais simples utilizada para a descrição da E_{XC} é a aproximação da Densidade Local (do inglês, *Local Density Approximation* - LDA), apresentada pela primeira vez no modelo de Thomas-Fermi, como uma idéia preliminar a respeito da DFT. Na LDA, é feita uma aproximação local da densidade de *exchange-correlação* de um gás de elétrons não-homogêneo, pela densidade correspondente de um gás de elétrons homogêneo, mas com a mesma densidade. Nesta aproximação, o termo E_{XC} é descrito como

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (4.55)$$

onde ϵ_{xc} é a energia de *exchange-correlação* por elétron de um gás de elétrons homogêneo. Neste contexto, a contribuição de *exchange* é fácil de ser calculada, contudo, a contribuição de correlação não pode ser determinada exatamente. Ceperley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980), entretanto, obtiveram a energia de correlação com alta precisão, através de simulações com Monte Carlo Quântico. Para tornar o cálculo destas energias mais simples, estas são parametrizadas e um exemplo é a parametrização de Perdew e Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981), uma das mais utilizadas.

Pode-se dizer, de uma maneira geral, que se a densidade for fortemente não uniforme, esta não é uma boa aproximação, no entanto, surpreendentemente, ela, também, pode descrever bem sistemas onde a densidade eletrônica varia abruptamente com a posição. Um refinamento do método LDA é expressar E_{XC} , não somente em termos da densidade, mas também em termos do gradiente da densidade eletrônica, ou seja, são considerados aspectos da segunda ordem da densidade no cálculo da energia de *exchange-correlação*. Este refinamento é adotado na aproximação dos Gradientes Generalizados (do inglês, *Generalized Gradient Approximation* - GGA), que tem a forma

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (4.56)$$

Existem várias propostas para o funcional de f_{XC} , atualmente as mais utilizadas são aquelas baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), Lee-Yang-Parr-Becke (LEE; YANG; PARR, 1988)(BECKE, 1988), Perdew-Wang (PERDEW; WANG, 1992), entre outros, sendo que o primeiro modelo foi criado pelos últimos autores citados.

Em comparação a dados empíricos, estas aproximações apresentam algumas características como:

- LDA tende a superestimar a energia de ligação em moléculas e sólidos, energias de ionização de átomos e o valor da constante de rede;
- GGA é bastante precisa na determinação de geometrias e comprimentos de ligação;
- GGA e LDA tendem a subestimar o *gap* de banda em semicondutores e isolantes em cerca de 30%.

Como já citado, a aproximação GGA tende a corrigir alguns dos problemas da LDA (em função de utilizar, também, o gradiente da densidade eletrônica), no entanto, não

necessariamente o fará, assim, as correções dependerão do sistema a ser estudado e da escolha da aproximação mais adequada para este.

A interação elétron-núcleo - Pseudopotenciais

A solução das equações 4.52 e 4.53 remete à questão de como representar a interação entre os elétrons do sistema e o núcleo (Equação 4.29). Do ponto de vista do custo computacional, um artifício é a adoção de *pseudopotenciais*, que se baseiam na distinção de duas classes de elétrons:

- *elétrons de valência*: participam efetivamente das ligações químicas e, por isso, determinam a maior parte das propriedades físicas do sistema em estudo e,
- *elétrons de caroço*: são mais fortemente ligados ao núcleo. A principal característica de suas funções de onda é forçar as funções de onda dos elétrons de valência a serem ortogonais aos autoestados de caroço.

Partindo da idéia de que estes últimos não participam efetivamente das ligações químicas, podemos redefinir o problema antes núcleo-elétron para um problema *núcleo efetivo-elétron*, assim, o núcleo efetivo não é mais apenas o núcleo e, sim, núcleo + *elétrons de caroço*. De maneira que o potencial V_{en} , da equação 4.30, deve ser substituído por outro que leve em conta a correta interação entre esses núcleos efetivos e os elétrons de valência (SOLER et al., 2002).

Se considerarmos um raio de corte r_c que delimite a região de caroço daquela de valência, e que uma descrição detalhada da função de onda dentro da região de caroço possa ser desnecessária, a adoção de uma pseudofunção de onda mais suave e sem nodos que substitua esta função de onda não resultará em numa perda crucial de informações, além do mais, esta pseudofunção de onda é mais fácil de ser representada. Em suma, a utilização de pseudopotenciais elimina os estados de caroço e substitui sua ação por um potencial efetivo, o que reduz o número de elétrons tratados explicitamente, o número de orbitais e, também, o tamanho da base requerida.

Os pseudopotenciais podem ser construídos empiricamente ou através de métodos *ab initio*. Hoje, o segundo enfoque é mais utilizado, particularmente nos desenvolvimentos de Bachelet, Hamann e Schluter (BHS) (BACHELET; HAMANN; SCHLUTER, 1982) e de Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991). Estes são chamados de potenciais de

norma conservada (mais utilizados nos cálculos com a DFT) e seguem um procedimento proposto por Zunger e Cohen (ZUNGER; COHEN, 1978), no qual os pseudopotenciais são obtidos invertendo-se diretamente o problema exato de autovalores para as pseudofunções, assim a equação de Schroedinger é invertida para achar o pseudopotencial o qual produzirá as pseudofunções.

A maioria dos pseudopotenciais são gerados a partir do cálculo da função de onda atômica de todos os elétrons, assim, consideramos que a blindagem eletrônica pode ser tratada como simetricamente esférica. Tomando como base a parte radial da equação de Kohn-Sham, os cálculos serão realizados autoconsistentemente:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v(\rho, r) \right] rR_{nl(r)} = \epsilon_{nl} rR_{nl(r)}, \quad (4.57)$$

na qual, $R_{nl(r)}$ é a função de onda atômica radial de todos os elétrons de valência (*all electron*), n e l são, respectivamente, os números quânticos principal e de momento angular e $v(\rho, r)$, o potencial autoconsistente de um elétron, igual é a soma dos potenciais iônico, de Hartree e de *exchange-correlação*.

Desta forma, pelo procedimento de Kerker (KERKER, 1980), onde é possível gerar e parametrizar um conjunto de pseudopotenciais de norma conservada, os pseudopotenciais são obtidos a partir da substituição da parte oscilatória da função de onda radial na região de caroço por uma função $F(r)$. Assim, a formulação consiste em encontrar uma pseudofunção apropriada que seja idêntica à função efetiva para um r maior que o r_c , sendo que este r_c deve ser especificado para cada função de onda atômica radial. Segue a forma de $F(r)$:

$$F(r) = rR_l^{ps}(r) = r[r^l f(r)], \quad (4.58)$$

onde, $R_l^{ps}(r)$ é a pseudofunção de onda radial na região do caroço e $f(r)$, uma função exponencial dada por $e^{p(r)}$, sendo $p(r)$ um polinômio. Agora, com o hamiltoniano modificado, a equação de Kohn-Sham torna-se:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v^{ps}(r) \right] rR_l^{ps}(r) = \epsilon_l^{ps} rR_l^{ps}(r). \quad (4.59)$$

Invertendo a equação acima, temos que $v^{ps}(r)$ é

$$v^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} (rR_l^{ps}(r)). \quad (4.60)$$

Assim, R_l^{ps} é determinado a partir destas quatro condições essenciais:

- os autovalores da pseudofunção de onda e da função de onda real devem ser iguais;
- a pseudofunção de onda e a função real, normalizadas, devem ser iguais acima de r_c e, as derivadas de $F(r)$ e $rR_l(r)$ devem ser iguais em $r = r_c$. Desta forma, a pseudofunção de onda “encontra” a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em r_c .

- se impõe que

$$\int_0^{r_c} |R^{ps}_l(r)|^2 r^2 d(\vec{r}) = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 r^2 d(\vec{r}), \quad (4.61)$$

ou seja, a carga contida na esfera dentro do r_c é igual para as duas funções de onda (conservação da norma), assim, o potencial eletrostático produzido acima de r_c é o mesmo para a distribuição de carga real e pseudo;

- a derivada logarítmica da pseudofunção de onda deve convergir para a da função de onda real para $r > r_c$.

Assumindo as condições acima, pseudopotenciais de norma conservada podem ser construídos (BACHELET; HAMANN; SCHLUTER, 1982). A fim de permitir uma rápida convergência nos cálculos, Troullier e Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991) sugeriram, em 1991, a seguinte forma para o polinômio $p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}$, que leva a pseudopotenciais suaves.

A determinação dos coeficientes $c_0, c_2, c_4, c_6, c_8, c_{10}$ e c_{12} se dá a partir das condições acima citadas: norma conservada, continuidade da pseudofunção de onda e de suas quatro primeiras derivadas em r_c . A última condição vem do critério para a suavidade de pseudopotenciais; segundo Troullier-Martins, a derivada segunda de v_s^p no ponto $r = 0$ deve ser nula. Desta forma, se obtém o pseudopotencial atômico suave e de norma conservada para cada l .

Funções de base

A resolução das equações de Kohn-Sham (4.52 e 4.53) requer a utilização de uma base para descrever a função de onda eletrônica $\psi_i(r)$. Dentre as várias possibilidades, os orbitais podem ser expandidos em termos de um conjunto de ondas planas, que levam a ótimos resultados, entretanto, requerem um alto custo computacional, pela necessidade de um grande número de funções para a descrição de cada orbital. Uma alternativa em

relação a este alto tempo computacional e que, atualmente, é vastamente aplicada nos cálculos de estrutura eletrônica, é o uso de funções de base localizadas para a descrição destas funções de onda. Nesta descrição, a eficiência dos cálculos dependerá do número de funções de base por átomo e do tamanho no qual estas funções se estendem, ou seja, quando a convergência é atingida com o menor número de funções de base possível (SOLER et al., 2002).

Como cada função de base é constituída como o produto de uma função radial com outra angular, sendo esta dependente de l , a liberdade variacional da base irá se concentrar na parte radial da função de onda. Neste contexto, os orbitais atômicos numéricos (OANs) são os mais eficientes, pois permitem boa liberdade variacional com um número extremamente pequeno de funções sem perder a localidade, que torna os cálculos práticos. A obtenção dos OANs se dá a partir das autofunções dos átomos sujeitos a uma potencial esfericamente simétrico, considerando a substituição do potencial atômico pelo pseudopotencial adotado no cálculo. A escolha das funções e seu confinamento caracterizam a base construída, como segue:

- *Tamanho*: o caso mais simples é a zeta (ζ) simples (ZS), neste caso, o orbital de momento angular l , $\phi_{nl}^1(r)$, é a única função de base correspondente. Adicionando mais uma função de base, que leva à ζ dupla (ZD), aumenta-se a flexibilidade variacional em relação à coordenada radial. Para números maiores de bases, as ζ múltiplas, a construção é análoga. Já, a liberdade variacional angular é aumentada através da adição de um momento angular maior (levando a um aumento no custo computacional), devido à presença de uma polarização perturbativa (um leve campo elétrico externo), resultando nas bases SZP, DZP, etc. Esta polarização é responsável por um aumento na flexibilidade dos orbitais dos elétrons de valência na formação de ligações químicas.
- *Alcance*: o alcance dos OANs é determinado por um raio de corte (r_c) determinado indiretamente pelo parâmetro chamado *energy shift*, este parâmetro corresponde a um incremento na energia de cada orbital quando sujeito ao r_c . A utilização do *energy shift* define todos os raios de corte ao mesmo tempo, de uma forma balanceada.
- *Forma*: a forma funcional dos orbitais é determinada pelo confinamento e o

alcance destes. Uma das primeiras propostas a respeito do confinamento (SANKEY; NIKLEWSKI, 1989) é através do modelo do poço de potencial infinito. Contudo, este modelo gera orbitais com uma descontinuidade primeira derivada no r_c . Assim, uma forma de potencial que evita esses problemas (ARTACHO et al., 2003) é dada por

$$v(r) = v_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r}, \quad (4.62)$$

que possui valores desprezíveis na região de caroço, cresce rapidamente para um raio interno r_i e diverge para o raio de corte r_c , assegurando uma localização suave (ARTACHO et al., 2003)

4.3 Procedimentos de Simulação

Resumidamente, os cálculos realizados neste trabalho se basearam nos seguintes aspectos:

- Cálculos *ab initio*: estes cálculos prevêm o arranjo mais estável dos átomos de um material nanoestruturado (neste caso), determinando, assim, suas propriedades eletrônicas e estruturais. Esta solução quântica somente é praticável até poucas centenas de átomos. A partir destes resultados, pode-se recorrer à DM.
- DM: como estes cálculos tratam classicamente o movimento dos átomos (com os potenciais calculados quanticamente, onde pequenos fragmentos do sistema nanoestruturado são examinados quanticamente), consegue-se reproduzir a dinâmica do sistema de interesse, em função de suas coordenadas moleculares, comprimentos e ângulos de ligação, ..., através de expressões empíricas, com parâmetros ajustáveis. Assim, um número muito maior de átomos pode ser estudado. Este método fornece, entre outras propriedades, propriedades mecânicas, térmicas e de transporte.

No momento em que são realizadas as simulações de DM, a adoção do método de cálculos *ab initio* é fundamental para tornar a descrição eletrônica do sistema o mais próximo possível da realidade. Assim, a DM consegue, de maneira clássica, mas não menos interessante, mostrar a interação e dinâmica de sistemas com um número bastante grande de átomos, com boa acuracidade.

Nos dois próximos capítulos, serão apresentados, primeiramente, resultados referentes aos cálculos *ab initio*, das propriedades eletrônicas e estruturais resultantes da interação de grupos carboxílicos ($-COOH$) com nanotubos de carbono e, em seguida, no capítulo 6, fazendo uso destes cálculos, serão apresentados os resultados envolvendo a dinâmica molecular clássica da interação destes nanotubos carboxilados com a água em comparação a esta interação envolvendo nanotubos puros.

5. NANOTUBOS DE CARBONO CARBOXILADOS: UMA ABORDAGEM *AB INITIO*

A avaliação da influência de grupos $-COOH$ em nanotubos de carbono foi estudada através do programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) (ARTACHO et al., 2003), que implementa a teoria *ab initio*, baseada na DFT, para realizar cálculos de estrutura eletrônica. Em todos os cálculos *ab initio* foi utilizada a aproximação LDA para a descrição do potencial de *exchange-correlação* que, apesar de apresentar empiricamente a tendência de superestimar valores para a energia de ligação, é considerada uma boa escolha para o estudo deste sistema, já que envolve apenas compostos orgânicos e não metais de transição. A interação entre o caroço iônico e os elétrons de valência foi descrita através de pseudopotenciais de Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991), ao passo que os orbitais moleculares foram descritos através de uma base localizada DZP e o alcance destas funções de base foi limitado através da adoção de um raio de corte, sendo este definido através de um *energy shift* igual a 0,05 eV. Com o objetivo de encontrar a estrutura periódica mais estável, que represente os sistemas de interesse, as geometrias atômicas foram otimizadas através do cálculo das forças sobre cada átomo, de forma que as estruturas foram relaxadas até o momento em que o maior valor de força remanescente no sistema fosse menor que 0,05 eV/Å.

Os cálculos foram realizados considerando-se NTCs *zig-zag* (8,0) e (16,0), apresentando 6,36 e 12,53 Å de diâmetro, respectivamente. Em todas as configurações estudadas, as dimensões da célula de simulação são iguais a 40 X 40 X 8,68 Å³ nas direções x , y e z , sendo este, também, chamado de método da supercélula. Assim, cada célula é composta de duas células unitárias, tanto para NTC do tipo (8,0), como (16,0). Para cada estrutura foram utilizados 9 pontos- k (gerados através do esquema de Monkhorst-Pack) (MONKHORST; PACK, 1976) no espaço recíproco para as integrações ao longo da primeira zona de Brillouin, nos quais serão calculados valores de energia. Vale ressaltar que o tempo computacional desses cálculos é um fator determinante para a possibilidade de se atingir resultados e que, geralmente, é alto. Ou seja, cálculos de estrutura eletrônica, como os realizados neste trabalho, requerem elevado tempo de processamento. Um exemplo para ilustrar este custo é o tempo necessário para se calcular a energia total de um sistema contendo cerca de 70 átomos (entre eles, carbono, hidrogênio e oxigênio). Neste caso, são necessários entre 40 e 60 dias para que o cálculo seja realizado. Assim, pode-se afirmar que

este tipo de cálculo não é trivial e necessita de cuidado em sua realização a fim otimizar o tempo de cálculo da melhor maneira possível.

5.1 Configurações Estudadas

O grupo $-COOH$ foi ligado aos nanotubos sob diferentes configurações, de maneira que fossem variadas as posições destes grupos, bem como a concentração da carboxilação. Primeiramente, se avaliou a orientação relativa das carboxilas, quando próximas umas das outras. Assim, cálculos prévios indicaram que a orientação oposta entre os grupos $-OH$ das carboxilas (Figura 5.1B) é mais favorável em comparação a estes grupos paralelos um ao outro (Figura 5.1A). Desta forma, em todos os cálculos a orientação oposta entre as carboxilas foi considerada.

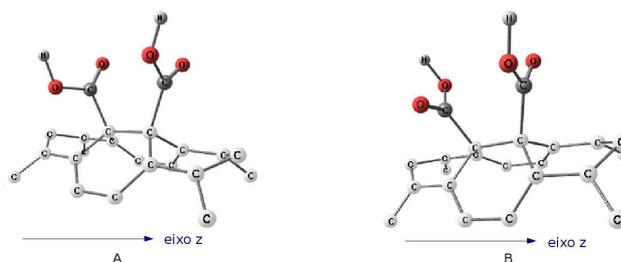


Figura 5.1 – Representação da orientação relativa entre dois grupos $-COOH$, em A, orientação paralela e, em B, orientação oposta.

A fim de facilitar a compreensão das configurações e de suas respectivas nomenclaturas, adotou-se um esquema no qual o nome das configurações será tratado como

$$nCOOH(v) - loc, \quad (5.1)$$

onde n representa o número de carboxilas, v , a posição das carboxilas na parede do NTC, podendo ser: $1 - x$ (com x de 1 a 6, para as configurações com duas carboxilas, nestas, uma carboxila fica fixa sobre um átomo de carbono e a segunda liga-se aos átomos de carbono consecutivos) ou A, B, C e D , quando as carboxilas são ligadas, duas a duas, ao longo da circunferência do NTC ou, ainda, *anel*, quando as carboxilas são concentradas em torno de um único anel do nanotubo. Por fim, *loc* indica se a carboxila está ligada no interior ou exterior do NTC.

Primeiramente, se avaliou a interação do NTC (8,0) com uma única carboxila, com esta ligada a sua parede externamente e, também, em seu interior, como mostra a Figura

5.2.

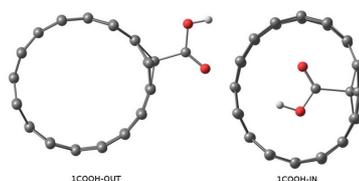


Figura 5.2 – Configurações estudadas para uma carboxila ligada fora, em A e, em B, no interior do NTC (8,0).

A interação entre dois grupos $-COOH$ em posições relativas foi realizada entre dois grupos em um mesmo anel aromático do NTC (8,0), de forma que uma carboxila permanecesse ligada a um único átomo de carbono (carbono número 1) e a segunda, ligada, sequencialmente, aos átomos de carbono subsequentes do anel. O esquema da Figura 5.3 ilustra este procedimento.

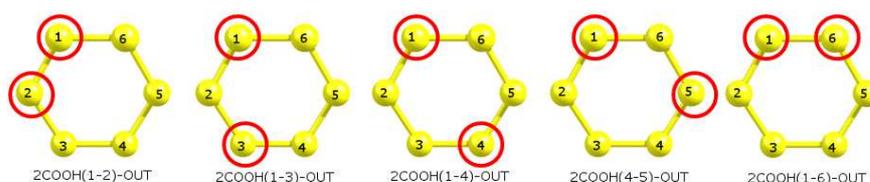


Figura 5.3 – Configurações estudadas para dois grupos $-COOH$ em um mesmo anel aromático, o círculo em vermelho indica os átomos de carbono nos quais os grupos estão ligados.

Conhecendo-se a posição relativa entre duas carboxilas, foram, então, feitos cálculos para duas carboxilas, também no interior do NTC, ilustradas na Figura 5.4.

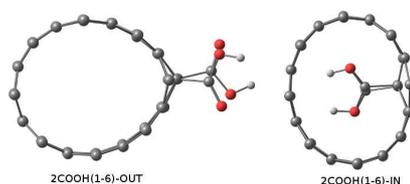
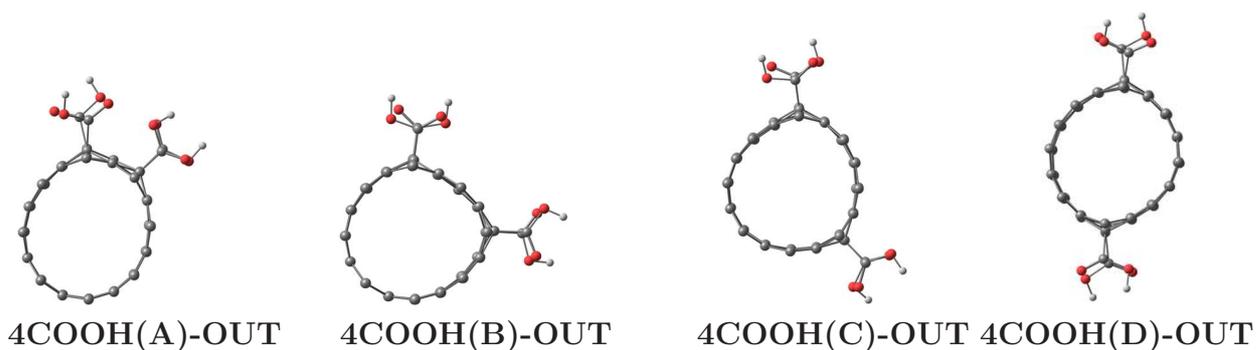


Figura 5.4 – Configurações estudadas para duas carboxilas ligadas no lado externo do NTC, em A e, no interior do nanotubo, em B.

Ainda, continuando com a consideração da posição relativa entre duas carboxilas, foram realizados cálculos para 4 carboxilas. Nas configurações $4COOH(A) - OUT$,

$4COOH(B) - OUT$, $4COOH(C) - OUT$ e $4COOH(D) - OUT$, os grupos são ligados, dois a dois, na parede de NTC (8,0) e (16,0), sendo que, neste último tipo, as carboxilas também são ligadas em seu interior, com as configurações $4COOH(A) - IN$, $4COOH(B) - IN$, $4COOH(C) - IN$ e $4COOH(D) - IN$. A Figura 5.5 ilustra esse esquema.

(8,0)



(16,0)

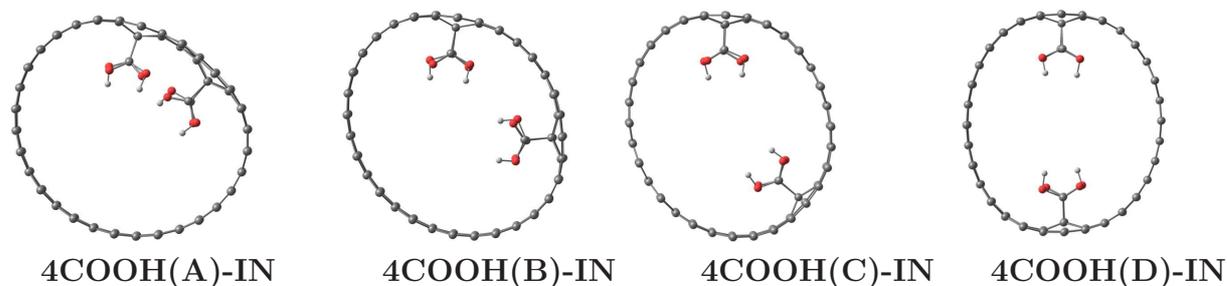
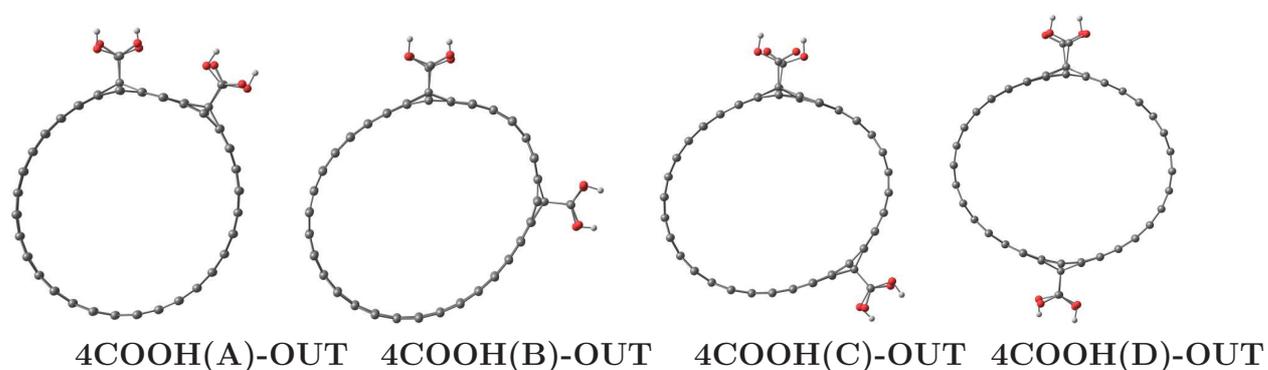


Figura 5.5 – Configurações estudadas para a interação entre 4 grupos $-COOH$ e NTC (8,0) e (16,0).

Nas configurações $8COOH - OUT$, tanto para os nanotubos (8,0), como (16,0), oito carboxilas são ligadas em suas paredes, novamente, duas a duas, como mostra a Figura 5.6. E, por fim, as configurações $1COOH - OUT$, $2COOH(1 - 6) - OUT$, $3COOH(anel) - OUT$, $4COOH(anel) - OUT$ e $5COOH(anel) - OUT$ representam a interação de diferentes concentrações de carboxilação em um mesmo anel do NTC, sendo estas com 1, 2, 3, 4 e 5 $-COOH$ (Figura 5.7).

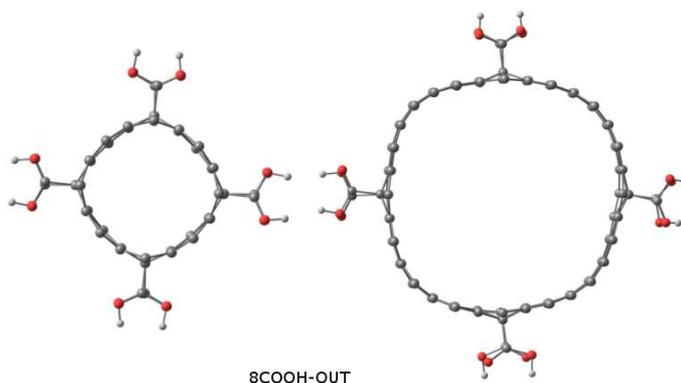


Figura 5.6 – Configurações para 8 carboxilas ligadas nos nanotubos (8,0) e (16,0).

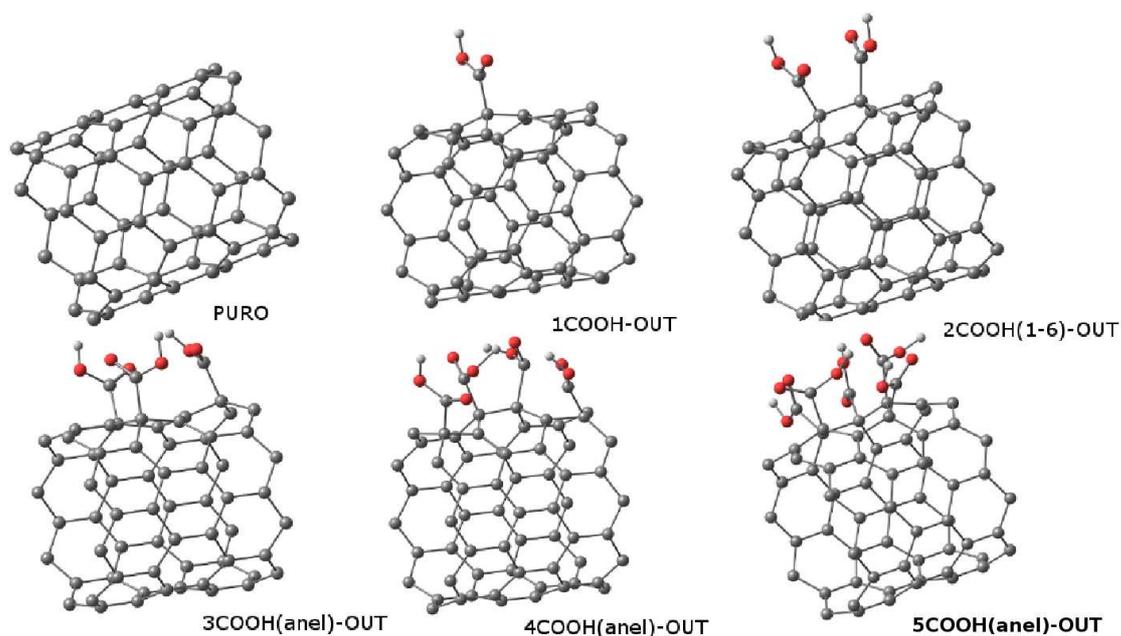


Figura 5.7 – Configurações estudadas para diferentes concentrações de carboxilação no NTC (8,0).

Os sistemas em estudo neste capítulo serão analisados, através de cálculos *ab initio* de suas propriedades estruturais, eletrônicas e, por fim, energéticas.

5.2 Propriedades Estruturais

Os cálculos realizados mostram que o grupo $-COOH$ apresenta algumas variações estruturais quando ligado aos NTC. Define-se aqui, θ_{HOC} como o ângulo entre os átomos $H - O - C$, θ_{OCO} como o ângulo entre os átomos $O - C - O$ da carboxila, θ_{CCC} como o ângulo entre os átomos de carbono que compõem a carboxila e o nanotubo e, ainda, d_{CC} como a distância de ligação entre o átomo de carbono da carboxila e aquele do NTC ligado diretamente a ela, como mostra o exemplo da Figura 5.8. Para o grupo $-COOH$ isolado, θ_{HOC} é igual a $99,79^\circ$ e θ_{OCO} é igual a $127,70^\circ$.

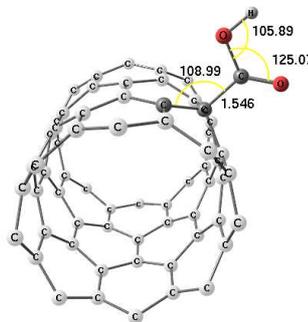


Figura 5.8 – Ângulos e distância avaliados entre os átomos que compõem o grupo $-COOH$ e o NTC.

Analisando as Tabelas 5.1 e 5.2, que apresentam as médias dos valores encontrados para os parâmetros estruturais referentes a cada configuração estudada, é possível observar que a estrutura das carboxilas, quando ligadas aos NTCs, é afetada em uma variação de, no máximo, $13,04^\circ$ a mais no ângulo θ_{HOC} e uma diminuição máxima de $11,94^\circ$ no ângulo θ_{OCO} (em relação à sua estrutura quando isolada), sendo a variação entre os maiores e menores ângulos encontrados é de $\Delta\theta_{HOC} = 7,68^\circ$ e $\Delta\theta_{OCO} = 13,09^\circ$. A distância entre os átomos de carbono d_{CC} apresenta uma variação máxima de $0,13\text{\AA}$, merecendo atenção aquelas configurações onde as carboxilas se encontram no interior do nanotubo. Nestes casos, as distâncias d_{CC} são maiores em relação à sua posição nas suas paredes externas e, também, os ângulos θ_{OCO} variam em maior grau. Isto se deve justamente ao efeito de confinamento que estes grupos sofrem dentro dos NTCs.

As Tabelas 5.1 e 5.2 também mostram que os ângulos θ_{CCC} variam de $98,29^\circ$ a $115,64^\circ$, apresentando um valor médio igual $106,93^\circ$, bastante próximo de $109,5^\circ$, ângulo θ_{CCC} do diamante. Vale considerar, ainda, que o valor médio encontrado para o comprimento

Tabela 5.1 – Parâmetros encontrados para o grupo $-COOH$ e sua interação com os NTC (8,0).

Configurações	$\theta_{HOC}(\circ)$	$\theta_{OCO}(\circ)$	$\theta_{CCC}(\circ)$	d_{CC}
$1COOH - IN$	106,21	115,76	103,18	1,63
$2COOH(1 - 6) - IN$	106,90	120,29	98,29	1,60
$1COOH - OUT$	105,89	125,07	108,99	1,55
$2COOH(1 - 6) - OUT$	105,64	125,88	110,21	1,55
$3COOH(anel) - OUT$	107,74	123,65	111,60	1,57
$4COOH(anel) - OUT$	108,93	121,89	115,64	1,58
$5COOH(anel) - OUT$	112,83	124,66	107,75	1,57
$4COOH(A) - OUT$	105,35	124,57	109,67	1,55
$4COOH(B) - OUT$	106,94	127,03	108,24	1,53
$4COOH(C) - OUT$	106,42	126,75	108,00	1,53
$4COOH(D) - OUT$	106,25	125,45	110,62	1,53
$8COOH - OUT$	107,08	126,12	107,54	1,50
$2COOH(1 - 2) - OUT$	105,26	123,38	109,32	1,55
$2COOH(1 - 3) - OUT$	106,20	124,82	108,78	1,54
$2COOH(1 - 4) - OUT$	105,49	124,60	113,41	1,55
$2COOH(1 - 5) - OUT$	105,76	128,85	111,04	1,55

das ligações d_{CC} é igual a $1,55\text{\AA}$, também, próximo deste comprimento para o caso do diamante ($1,54\text{\AA}$), o que já sugere que os grupos estão ligados ao NTC através de ligações covalentes, formando uma hibridização do tipo sp^3 , ou seja, há uma rehibridização do átomo de carbono do nanotubo com o átomo de carbono da carboxila. Este rearranjo leva a modificações na estrutura eletrônica dos sistemas, o que será discutido na próxima seção, bem como suas propriedades energéticas. Vale ressaltar, ainda, que em todas as configurações, os NTCs (8,0) não se deformam tanto quanto os NTCs (16,0), sendo que estes últimos, se deformam, em especial, nos pontos onde as carboxilas estão ligadas. Estas análises estão de acordo com o fato de que nanotubos com diâmetros menores são mais rígidos que aqueles com maiores diâmetros.

Tabela 5.2 – Parâmetros encontrados para o grupo $-COOH$ e sua interação com os NTC (16,0).

Configurações	$\theta_{HOC}(\text{°})$	$\theta_{OCO}(\text{°})$	$\theta_{CCC}(\text{°})$	d_{CC}
$4COOH(A) - OUT$	106,64	125,64	106,89	1,56
$4COOH(B) - OUT$	106,96	127,74	106,17	1,54
$4COOH(C) - OUT$	106,19	124,31	104,23	1,54
$4COOH(D) - OUT$	106,76	125,93	107,21	1,55
$4COOH(A) - IN$	105,36	121,27	102,13	1,59
$4COOH(B) - IN$	106,48	122,95	101,32	1,58
$4COOH(C) - IN$	105,25	121,44	100,71	1,58
$4COOH(D) - IN$	105,15	122,93	101,06	1,58
$8COOH - OUT$	107,05	127,32	103,90	1,52

5.3 Propriedades Eletrônicas e Energéticas

A fim de caracterizar o quanto estes sistemas estão interagindo, quantificou-se a energia de ligação entre as carboxilas e os nanotubos. Esta energia de ligação consiste, basicamente, na diferença da energia total do sistema considerado (E_{total}) com a soma das energias do nanotubo puro ($E_{nanotubo}$) e n vezes a energia de uma carboxila isolada (E_{cooh}), onde n é o número de carboxilas considerado, como mostra a seguinte equação:

$$E_{lig} = E_{total} - E_{nanotubo} - nE_{cooh} \quad (5.2)$$

Com esta equação, foram calculadas as energias de ligação para todos os sistemas, com o objetivo de conhecer quais as configurações são as mais estáveis. Foram calculados também, os valores de transferência de carga entre os nanotubos e as carboxilas. As Tabelas 5.3 e 5.4 mostram os valores calculados para a energia de ligação e transferência de carga para os NTCs (8,0) e (16,0), respectivamente.

Assim, a análise energética e eletrônica será apresentada simultaneamente. Analisando a estrutura de bandas de energia da Figura 5.9 para duas carboxilas em um mesmo anel, pode-se observar que as configurações $2COOH(1 - 2) - OUT$, $2COOH(1 - 4) - OUT$ e $2COOH(1 - 6) - OUT$ na Figura 5.3 apresentam padrões de dispersão bastante semelhantes, assim como valores para a energia de ligação razoavelmente próximos. No entanto, a última configuração apresenta um *gap* de energia e um valor para o nível

Tabela 5.3 – Valores de energia de ligação e transferência de carga para os NTCs (8,0).

Configurações	E_{lig} (eV)	Transferência de carga (e)
$1COOH - IN$	-0,73	0,17
$2COOH(1 - 6) - IN$	-1,22	0,23
$1COOH - OUT$	-2,79	0,13
$2COOH(1 - 6) - OUT$	-3,39	0,13
$3COOH(anel) - OUT$	-2,68	0,12
$4COOH(anel) - OUT$	-2,68	0,20
$5COOH(anel) - OUT$	-2,74	0,10
$4COOH(A) - OUT$	-2,91	0,12
$4COOH(B) - OUT$	-3,09	0,13
$4COOH(C) - OUT$	-3,28	0,13
$4COOH(D) - OUT$	-3,24	0,14
$8COOH - OUT$	-3,17	0,14
$2COOH(1 - 2) - OUT$	-3,18	0,11
$2COOH(1 - 3) - OUT$	-2,68	0,11
$2COOH(1 - 4) - OUT$	-3,07	0,12
$2COOH(1 - 5) - OUT$	-2,56	0,12

Tabela 5.4 – Valores de energia de ligação e transferência de carga para os NTCs (16,0).

Configurações	E_{lig} (eV)	Transferência de carga (e)
$4COOH(A) - IN$	-1,88	0,07
$4COOH(B) - IN$	-1,83	0,10
$4COOH(C) - IN$	-1,61	0,10
$4COOH(D) - IN$	-1,69	0,09
$4COOH(A) - OUT$	-2,73	0,13
$4COOH(B) - OUT$	-2,30	0,13
$4COOH(C) - OUT$	-2,54	0,13
$4COOH(D) - OUT$	-2,64	0,13
$8COOH - OUT$	-2,10	0,18

de Fermi (linhas tracejadas) inferiores aos seus dois análogos, sendo esta configuração ($2COOH(1 - 6) - OUT$) a mais estável, com $E_{lig} = -3,39$ eV.

Para as configurações $2COOH(1-3) - OUT$ e $2COOH(1-5) - OUT$, perceba-se que dois níveis menos dispersos se localizam na região entre $-4,85$ e $-4,50$ eV e $-4,72$ e $-4,51$ eV. Este mesmo padrão para os níveis se justifica por estas configurações serem similares, ou seja, as carboxilas ligadas nos carbonos (1-3) e (1-5), apresentam estrutura eletrônica bastante próxima uma da outra, assim como os valores para a energia de ligação. Nestas duas configurações, considera-se que estes níveis mais localizados sejam característicos das duas carboxilas ligadas ao nanotubo, o que não se observa para as configurações $2COOH(1-2) - OUT$, $2COOH(1-4) - OUT$ e $2COOH(1-6) - OUT$, onde os níveis mais dispersos caracterizam os sistemas mais hibridizados. Em todas as configurações, a transferência de carga fica entre 0,11 e 0,13 elétrons e seu caráter é sempre semicondutor.

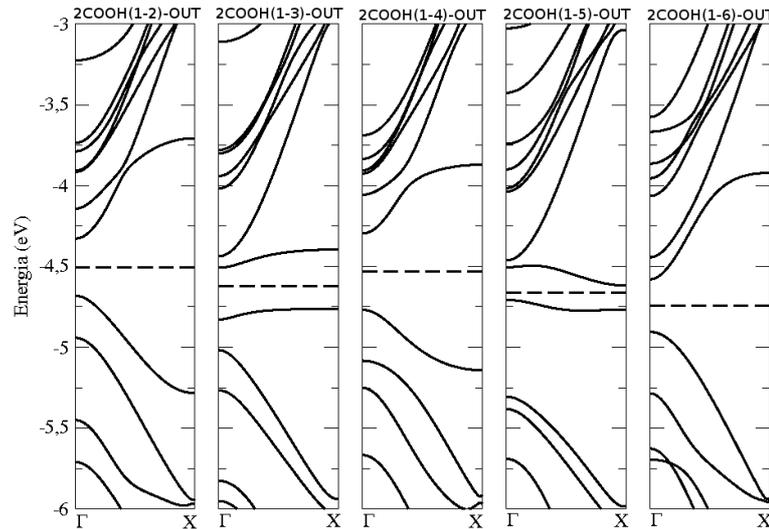


Figura 5.9 – Estrutura de bandas para o NTC (8,0) com duas carboxilas em um mesmo anel aromático.

Já, para o caso dos sistemas contendo 4 grupos $-COOH$, começando pelo NTC (8,0) na Figura 5.10, é visível a diferença de *gap* de energia entre as quatro configurações. Primeiramente, a configuração $4COOH(A) - OUT$, na qual as carboxilas se encontram mais próximas, apresenta um pequeno *gap* de $0,07$ eV, já para as duas configurações seguintes, este aumenta para $0,43$ eV e $0,49$ eV, respectivamente, finalizando com a configuração $4COOH(D) - OUT$, onde as carboxilas se encontram em posições totalmente opostas na parede do nanotubo, com o menor *gap* de $0,05$ eV. Neste último caso, estão apresentados os *plots* de carga referentes ao último nível ocupado e o primeiro nível desocupado depois do nível de Fermi. Pode-se ver que, em ambos a carga está localizada

em sua grande maioria, no nanotubo e muito pouco nas carboxilas, sendo a média de transferências de carga do nanotubo para as carboxilas igual a 0,14 elétrons. Vale ressaltar que, no caso dos NTCs (8,0), com exceção dos nanotubos com uma e duas carboxilas dentro, para cada conjunto de configurações analisado, de uma maneira geral, os maiores valores para a transferência de carga se referem, justamente, às aquelas estruturas com menor energia de ligação, ou seja, às configurações mais estáveis. Todas as estruturas apresentam caráter semiconductor.

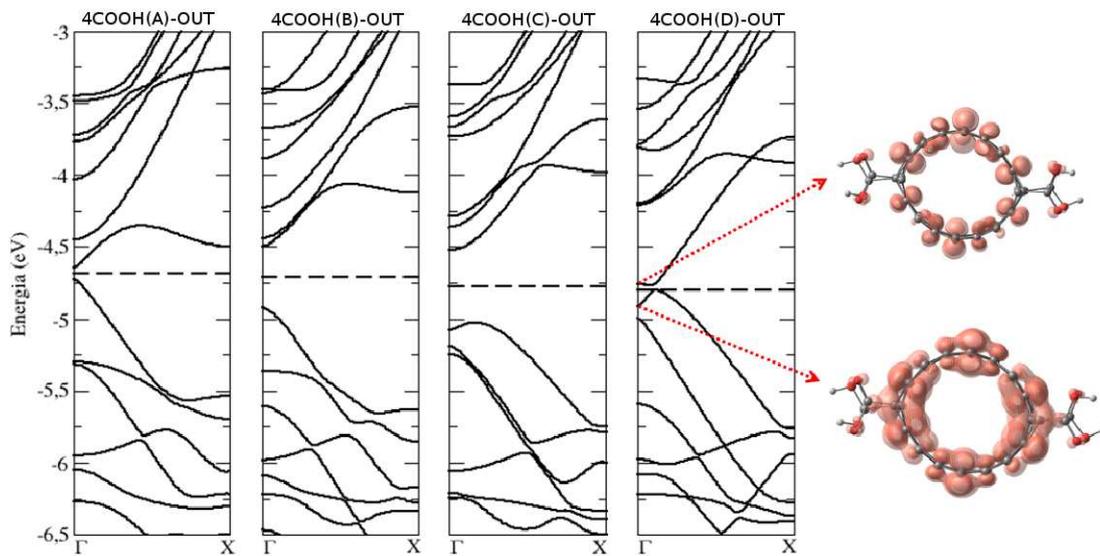


Figura 5.10 – Estrutura de bandas para o NTC (8,0) com quatro carboxilas em torno do nanotubo. São mostradas as densidades de carga com isosuperfícies iguais a $0,0001 \text{ eV}/\text{\AA}^3$, para as duas configurações.

Na sequência são apresentadas, nas Figuras 5.11 e 5.12, as estruturas de bandas para os NTCs (16,0) interagindo com quatro carboxilas fora e em seu interior, respectivamente. É possível ver que as configurações $4COOH(A) - OUT$, $4COOH(B) - OUT$, $4COOH(C) - OUT$ e $4COOH(D) - OUT$, têm seu *gap* variado, sendo que este é maior na configuração $4COOH(A) - OUT$, com $0,35 \text{ eV}$, justamente a mais estável, com $E_{lig} = -2,73 \text{ eV}$. A transferência de carga se manteve a mesma para todas as configurações e seu caráter é semiconductor. O mesmo tipo de comportamento é observado para o caso das carboxilas ligadas ao interior do nanotubo. No entanto, a transferência de carga para estas carboxilas é menor em relação a quando estas estão ligadas na parede externa do nanotubo, bem como a energia de ligação também é menor (em cerca de 1 eV por carboxila), indicando

uma interação mais fraca destas quando confinadas.

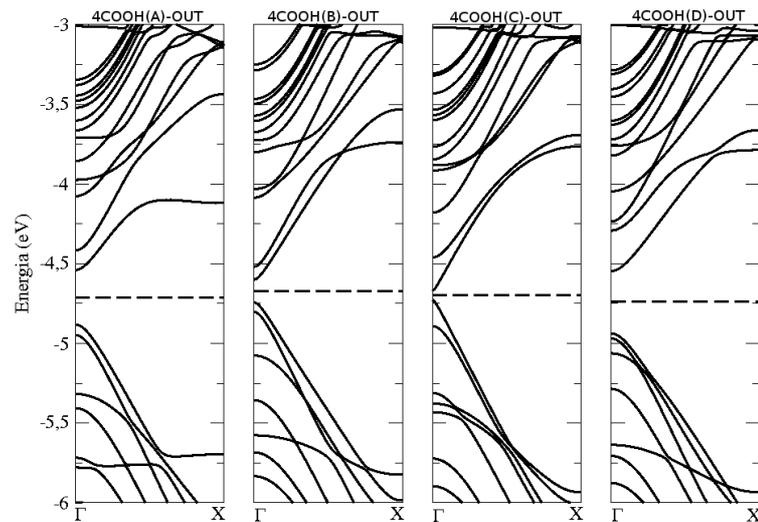


Figura 5.11 – Estrutura de bandas pra o NTC (16,0) com quatro carboxilas ligadas em torno do nanotubo.

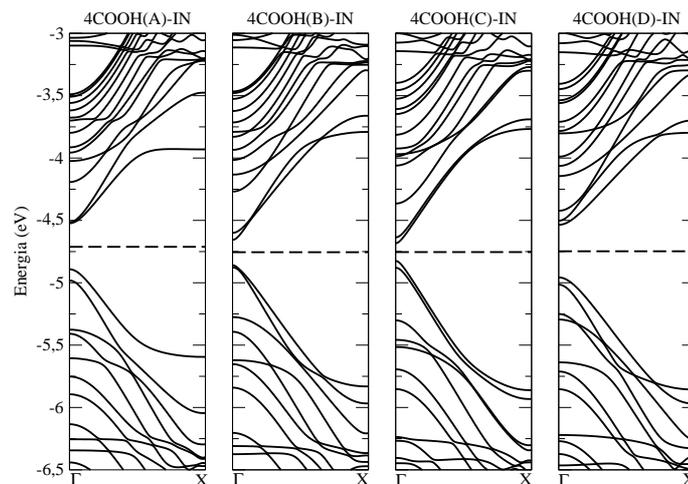


Figura 5.12 – Estrutura de bandas pra o NTC (16,0) com quatro carboxilas ligadas no interior da parede do nanotubo.

Em função do seu pequeno diâmetro, avaliou-se o comportamento de uma e duas carboxilas no interior do NTC (8,0), comparadas quando em suas paredes externas. A Figura 5.13 apresenta a estrutura de bandas e os *plots* de carga destes sistemas, na qual pode-se verificar que, tanto dentro como fora do nanotubo, as configurações com uma carboxila apresentam um nível semi-preenchido sobre o nível de Fermi, este nível é característico da carboxila, levando a um sistema menos hibridizado, sendo este comportamento já conhecido por Veloso e colaboradores (2006), que também

demonstraram o aparecimento de um nível semi-preenchido na região do nível de Fermi, assim como (ZHAO et al., 2004).

Na configuração $1COOH - OUT$ da Figura 5.13 estão representados os níveis de polarização de spin *up* nas linhas preenchidas e *down* nas linhas pontilhadas, sendo sua polarização de spin igual a $0,7 \mu B$. Os *plots* de carga mostram que quando a carboxila é ligada ao nanotubo por fora, a carga se redistribui basicamente no sítio onde a carboxila está ligada. Já quando ela está ligada no interior do nanotubo, a carga é distribuída entre o nanotubo e a carboxila, com uma concentração ligeiramente maior na região onde ela está ligada, apresentando transferência de carga igual a $0,17$ elétrons, maior que quando fora do nanotubo, com $E_{lig} = -0,73 eV$, quase quatro vezes inferior à da configuração $1COOH - OUT$, indicando o confinamento que a carboxila sofre no interior do nanotubo e confirmando a fraca ligação dos grupos $-COOH$ quando no interior dos NTC. Os dois sistemas apresentam caráter metálico.

Para o caso do tubo interagindo com duas carboxilas, tanto internamente como externamente, os níveis apresentam perfis de dispersão bastante próximos uns dos outros, exibindo caráter semiconductor. O *plot* de carga do último nível ocupado da configuração $2COOH(1-6) - IN$ mostra que a carga se encontra tanto no nanotubo como na carboxila, mas em pontos localizados. Os perfis de transferência de carga e energia de ligação são bastante similares para os casos com uma carboxila.

A Figura 5.14 ilustra a estrutura de bandas para os sistemas onde oito carboxilas são ligadas a NTCs (8,0) e (16,0). Observa-se que ambos apresentam caráter semiconductor. Segundo Ferreira (2003), para NTC semicondutores, o *gap* de energia apresenta uma dependência com o inverso do diâmetro do nanotubo, o que está de acordo com o que se observa com o *gap* de energia do nanotubo (8,0), muito maior àquele do nanotubo (16,0), sendo eles $1,01 eV$ e $0,21 eV$, respectivamente. Os *plots* de carga mostram que, basicamente, a carga se distribui de maneira homogênea no nanotubo. A energia de ligação é maior para o caso do NTC (8,0), no entanto, sua transferência de carga é menor.

Por fim, analisando o comportamento da estrutura eletrônica de um número crescente de carboxilas em um mesmo anel aromático do nanotubo, tem-se a Figura 5.15, que mostra as estruturas de bandas para o NTC (8,0) puro, ligado a 1, 2, 3, 4 e 5 carboxilas. Nesta análise, é evidente o comportamento dual destes sistemas, ou seja, um nanotubo puro apresenta caráter semiconductor, mas na presença de 1 carboxila, passa a ter um nível

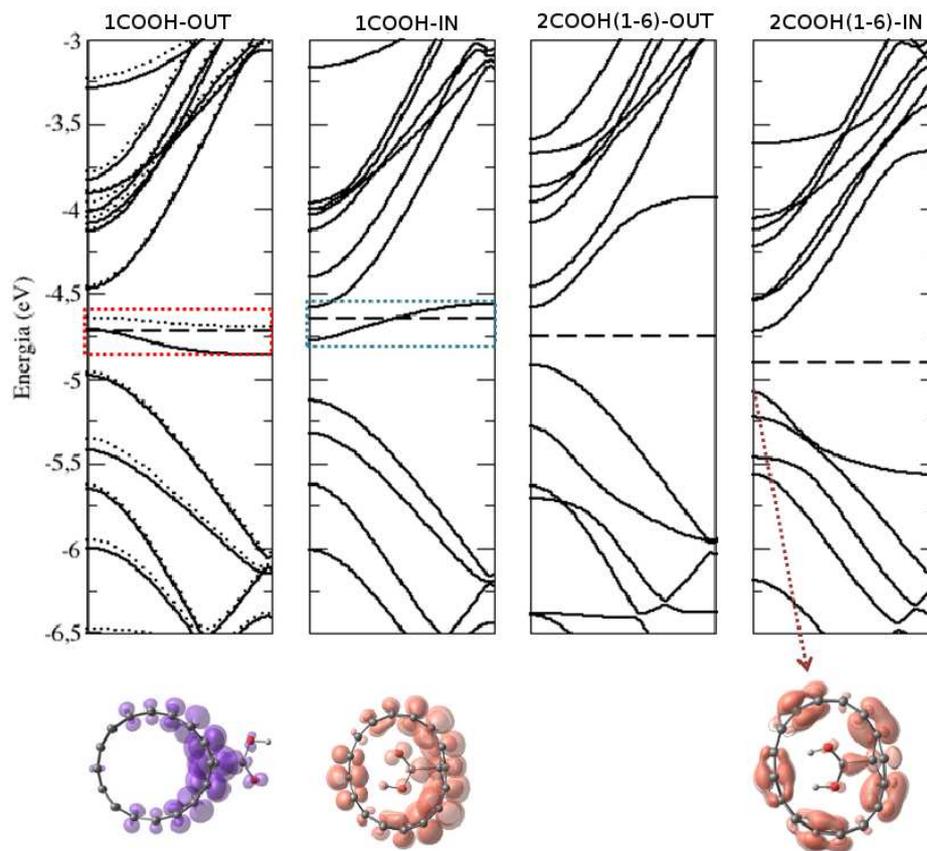


Figura 5.13 – Estrutura de bandas para o NTC (8,0) com uma e duas carboxilas ligadas no interior e exterior da parede do nanotubo. São mostradas as densidades de carga com isosuperfícies iguais a 0,0005, 0,0001 e 0,0001 $eV/\text{\AA}^3$, para as configurações 1COOH – OUT, 1COOH – IN e 2COOH(1 – 6) – IN, respectivamente.

semipreenchido na região do nível de Fermi. Quando está ligado a 2 carboxilas, volta a ter caráter semicondutor, mas com 3, passa a ter, novamente, um nível semipreenchido na região do nível de Fermi. E este comportamento se repete para o caso do nanotubo ligado a 4 e 5 carboxilas. Assim, de maneira interessante, é possível que, em função da concentração de grupos -COOH ligados ao nanotubo, se consiga modular o seu caráter de semicondutor para um caráter com tendência a ser metálico. É importante salientar que este fato, também, deve alterar significativamente os resultados experimentais, fornecendo indicativos para a compreensão destes, sendo este comportamento nunca relatado antes na literatura, para configurações com mais de uma carboxila.

Os *plots* de cargas mostram que com um número par de carboxilas ligadas ao

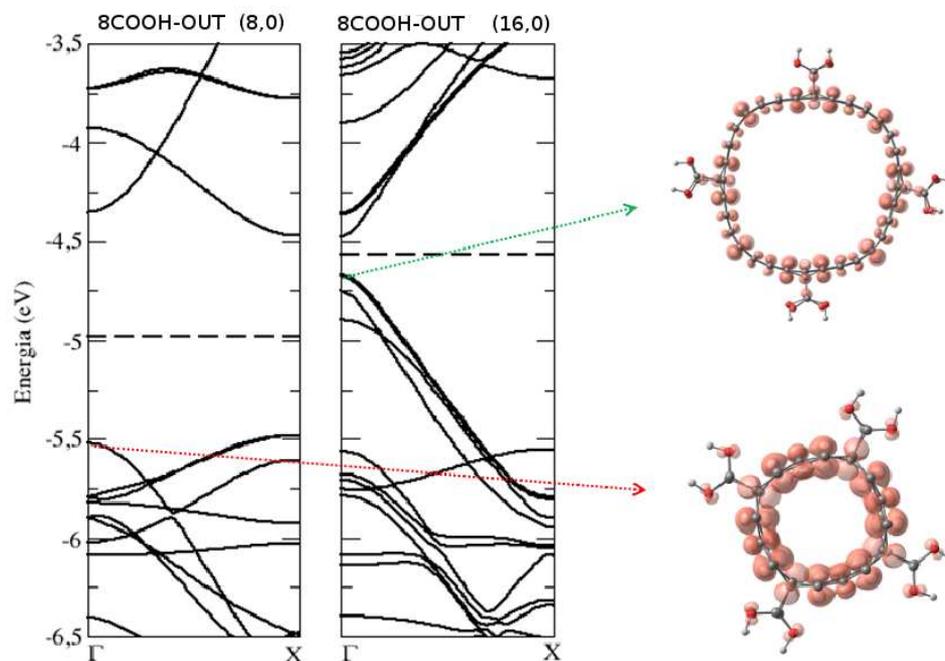


Figura 5.14 – Estrutura de bandas pra os NTCs (8,0) e (16,0) com oito carboxilas ligadas em suas paredes. São mostradas as densidades de carga com isosuperfícies iguais a 0,0005 e 0,0001 $eV/\text{Å}^3$, para as configurações 8COOH – OUT para os nanotubos (8,0) e (16,0), respectivamente.

nanotubo, a carga é mais distribuída no nanotubo, já para um número ímpar, elas se concentram mais nas regiões onde as carboxilas estão ligadas, com ênfase para as configurações 3COOH(anel) – OUT e 5COOH(anel) – OUT, nas quais nem todas as carboxilas apresentam concentração de carga. Pelos valores de energia de ligação, entre todas estas configurações, a mais estável continua sendo a configuração 2COOH(1 – 6) – OUT, com $E_{lig} = -3,39 eV$.

Estas análises, que mostram as configurações com carboxilas ligadas no exterior do nanotubo como as mais estáveis e, portanto, mais prováveis, confirmam as evidências científicas e observações experimentais, de uma maneira geral. Já que, em função do diâmetro dos NTCs ser reduzido, é mais provável que estes grupos se liguem em seu exterior.

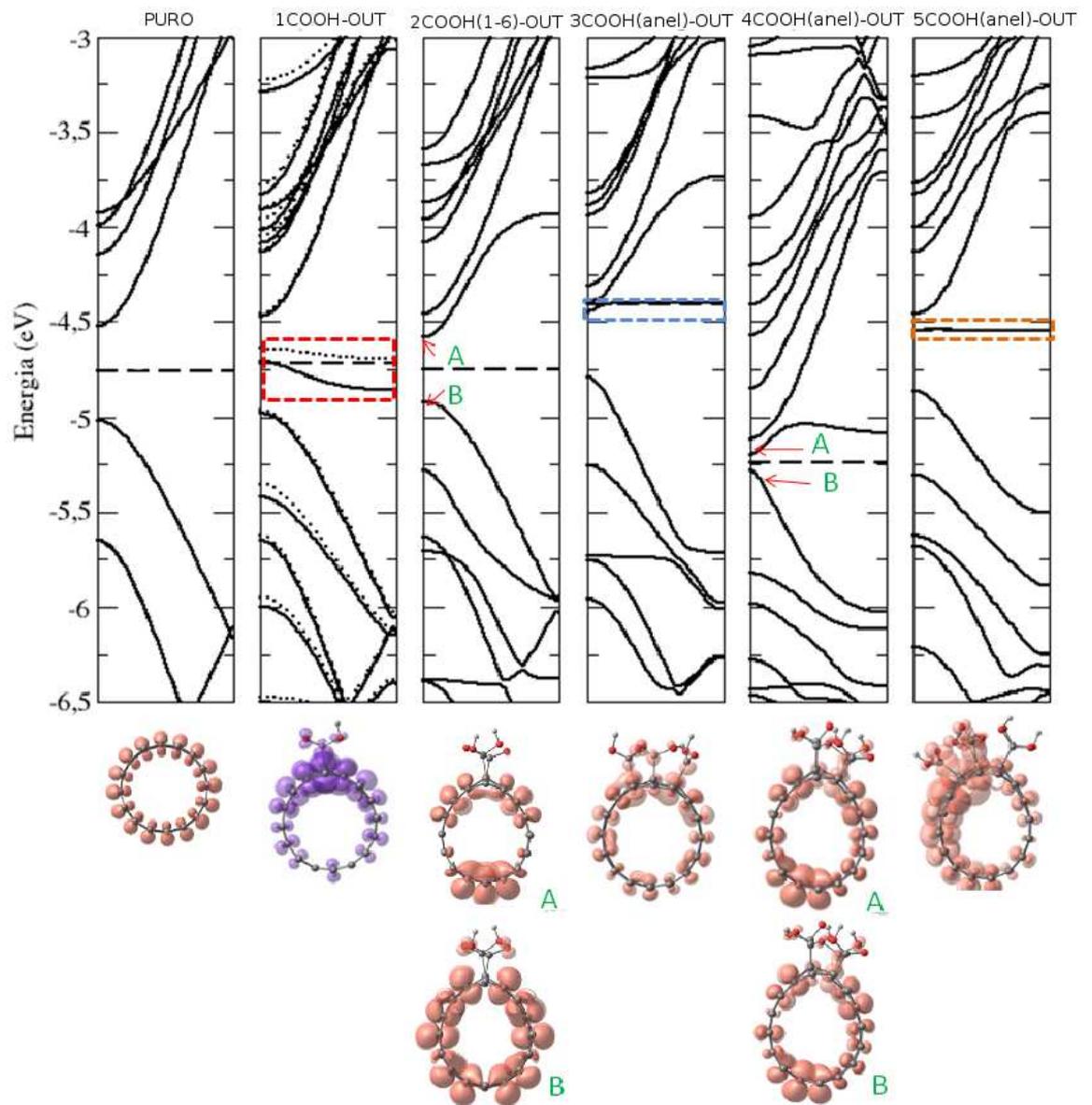


Figura 5.15 – Estrutura de bandas para o NTC (8,0) puro, ligado a uma, duas, três, quatro e cinco carboxilas. São mostradas as densidades de carga com isosuperfícies iguais a 0,0001, 0,0005, 0,0005, 0,0001, 0,0001 e 0,0005 $eV/\text{\AA}^3$, para as configurações PURO, 1COOH – OUT, 2COOH(1 – 6) – OUT, 3COOH(anel) – OUT, 4COOH(anel) – OUT e 5COOH(anel) – OUT, respectivamente.

6. NANOTUBOS DE CARBONO INTERAGINDO COM ÁGUA: UMA ABORDAGEM EMPÍRICA

Para analisar o comportamento dos nanotubos considerados em interação com o meio, foram realizadas simulações atomísticas de DM, onde foram consideradas a hidratação de três NTCs distintos, sendo dois puros e um funcionalizado. Através de cálculos *ab initio* (descritos no capítulo anterior), foram obtidas as configurações mais estáveis (relaxadas) para os NTCs (8,0) e (16,0) puros, bem como para o NTC (8,0) carboxilado (foi estudada a dinâmica para a configuração *8COOH-OUT*). A avaliação da termodinâmica destes NTCs imersos em água tem como principal objetivo comparar a estabilização de ambos os tipos de nanotubos (puros e funcionalizados) em meio aquoso. Além disso, informações sobre a estrutura do solvente e torno dos nanotubos pôde ser obtida através da análise das suas distribuições de pares.

6.1 Detalhes Computacionais

Três NTCs infinitos foram considerados para estudo em meio aquoso: (16,0) e (8,0) puros e (8,0) funcionalizado. Para isso, simulações de DM em meio aquoso foram realizadas para os NTCs no *ensemble* NPT, com $T = 300\text{ K}$ e $P = 1\text{ atm}$. Os sistemas consistiram de uma caixa (ou célula de simulação) de dimensões $40 \times 40 \times Z_i \text{ \AA}^3$, preenchida com água, onde Z_i é igual a 17,3, 17,2 e 17,3 \AA para os nanotubos (16,0), (8,0) e (8,0) funcionalizado, como mostra a Figura 6.1. O número de moléculas de água dentro de cada caixa de simulação, bem como os diâmetros dos nanotubos se encontram na Tabela 6.1. Condições periódicas de contorno foram empregadas usando a convenção da imagem mínima. Para a modelagem do líquido de água foi utilizado o potencial SPC (*Simple Point Charge*) (BERENDSEN et al., 1981), já para os nanotubos puros, foi adotado um potencial onde cada carbono foi tratado como uma partícula sem carga e com diâmetro de colisão $\epsilon = 3,55\text{ nm}$ e um poço de potencial $\sigma = 0,293 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ e, por fim, para o nanotubo funcionalizado, foi construído um potencial baseado no campo de força OPLS (JORGENSEN; TIRADO-RIVES, 1988), onde para as carboxilas, os valores dos parâmetros de oxigênio e hidrogênio foram tomados a partir da molécula de ácido acético (JORGENSEN; TIRADO-RIVES, 1988). As cargas parciais para as interações eletrostáticas no nanotubo funcionalizado foram determinadas usando o método ChelpG (*CHarges from Electrostatic*

Potentials using a Grid based method) (BRENNEMAN; WIBERG, 1990) como implementado no programa *Gaussian 03* (FRISCH et al., 2003). A parede dos NTCs foi mantida rígida durante as simulações. Esta aproximação tem se mostrado válida uma vez que a inclusão da flexibilidade do nanotubo não afeta, particularmente, o arranjo das moléculas de água interagentes com este (ALEXIADIS; KASSINOS, 2008a).

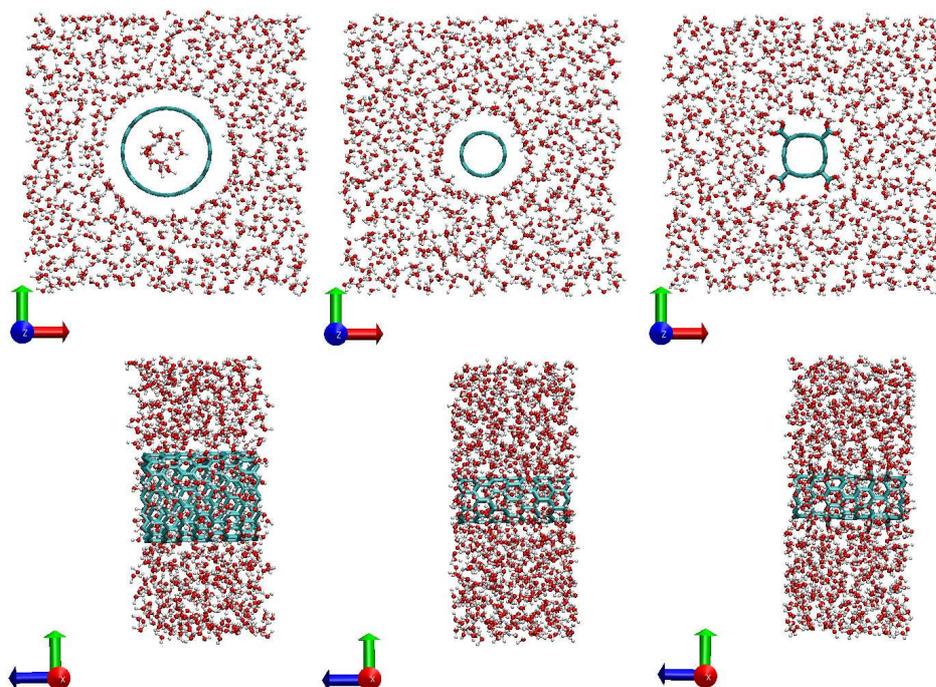


Figura 6.1 – NTCs (16,0) puro, (8,0) puro e (8,0) carboxilado, em A, B e C, imersos em água dentro da célula de simulação. Vistas frontal e lateral.

As interações soluto-solvente foram expressas como uma combinação do potencial de LJ e o potencial de Coulomb. As propriedades foram calculadas considerando um *time-step* de 2 *fs* com dados coletados a cada 0,01 *ps*. As células cúbicas foram equilibradas por 2,5 *ps*, dando uma densidade média 1053,28, 1026,56 e 1036,16 $\frac{kg}{m^3}$ para as caixas com os nanotubos (16,0) e (8,0) puros e (8,0) funcionalizado, respectivamente. Após o processo de equilíbrio, foi realizada uma simulação de 1 *ns*. Para tanto, foi utilizado o algoritmo *steepest-descent* para a minimização da energia e o algoritmo *leapfrog* para a dinâmica. Os sistemas foram mantidos à pressão e temperatura apropriadas através do termostato e barostato de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984), com uma constante de acoplamento de 0,1 e 0,5, respectivamente. As interações de LJ e de Coulomb foram calculadas dentro de um raio de corte de 0,9 *nm* para os nanotubos puros e 0,85 *nm* para o carboxilado. Todas as simulações foram realizadas com o programa GROMACS, versão

3.3.3-2 (SPOEL et al., 2004).

Tabela 6.1 – Tipo de NTC puro, diâmetro e respectivos números de moléculas de água dentro da célula de simulação.

(n, m)	Diâmetro (Å)	Moléculas de água
(8, 0)	6,36	848
(16, 0)	12,53	791
(8, 0) carboxilado	6,36	836

6.2 Propriedades Estruturais

A maneira mais convencional de descrever a estrutura de hidratação dos NTCs é através de sua função de distribuição radial $g(r)$ (do inglês, *Radial Distribution Function* - RDF). Aqui, as RDFs para todos os nanotubos foram calculadas a fim de mapear a distribuição radial de moléculas de água em torno do eixo z do NTC de interesse, ou seja, utilizando somente as componentes x e y da distância em relação ao centro de massa do nanotubo.

As Figuras 6.2, 6.3 e 6.4 apresentam, respectivamente, as RDFs entre a distância do centro de massa das moléculas de água e o eixo do nanotubo, para os NTCs (8,0) puro, (8,0) carboxilado e (16,0) puro. Pode-se observar que, para todos os sistemas, existem picos bem definidos que caracterizam as camadas de solvatação do sistema. Quanto mais estreito e alto é este pico, mais ordenadas estão as moléculas de água. Para o caso do nanotubo (8,0) puro (Figura 6.2), observa-se um pico bastante pronunciado, com altura de 2,27 à 0,64 nm de distância do centro do nanotubo, caracterizando a primeira camada de solvatação, seguido por um segundo pico com altura relativamente menor (1,24) à 0,84 nm do centro do nanotubo, relativo à segunda camada de solvatação. A partir deste pico, outra camada de solvatação é pronunciada de maneira muito sutil, tendendo a uma densidade constante (a $g(r)$ é normalizada). Ou seja, não apresentando mais picos, a distribuição das moléculas de água é tal qual aquela onde essas moléculas não estão sob confinamento algum (água *bulk*), já que a esta distância, elas não estão mais interagindo diretamente com o nanotubo e se dispersam.

No entanto, quando compara-se a estrutura das moléculas de água interagindo com o nanotubo puro e com o nanotubo funcionalizado (Figura 6.3) observa-se que, para o caso

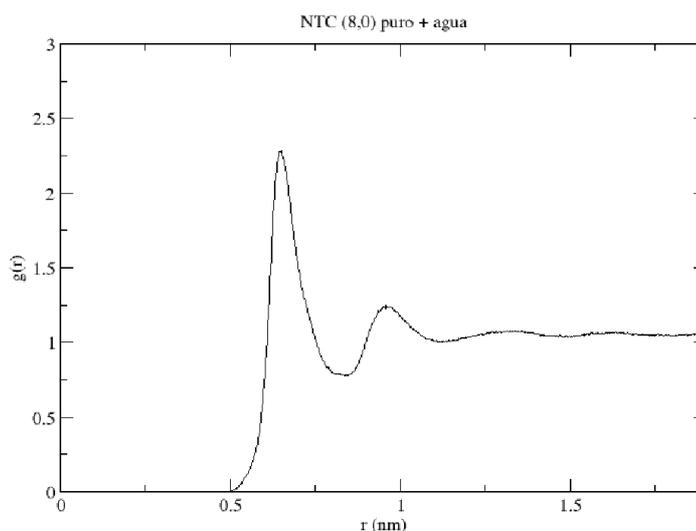


Figura 6.2 – Função de distribuição radial (RDF) das moléculas de água em relação ao NTC (8,0).

do funcionalizado, há um desdobramento no primeiro pico da RDF que, agora, apresenta um pico em $0,65 \text{ nm}$ e um segundo pico um pouco mais pronunciado em $0,86 \text{ nm}$. Além disso, convém notar que o ombro que surge próximo a $0,5 \text{ nm}$ deve estar associado às ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e as carboxilas. Estas interações conferem ao sistema um caráter mais hidrofílico, ou melhor, caracteriza um sistema onde o nanotubo está interagindo fortemente com as moléculas de água através das interações eletrostáticas devidas aos grupos funcionais ligados à superfície do nanotubo. O contrário ocorre para o nanotubo puro, onde o caráter hidrofóbico é dominante e, as interações entre o nanotubo e o solvente são devidas, somente, às forças de van der Waals.

Ao contrário dos casos discutidos para os nanotubos (8,0), o NTC (16,0), em função de seu maior diâmetro, apresenta moléculas de água em seu interior, estas moléculas são indicadas em sua RDF (Figura 6.4), por um pico bem definido no interior do nanotubo (com um pequeno ombro em sua base), resultado do confinamento das moléculas de água pelo nanotubo. Este pico, em $0,26 \text{ nm}$, indica que a água, dentro do NTC, apresenta uma típica estrutura em camada, que cobre a parede interna do nanotubo, formando uma espécie de “nanotubo de água”, como já referido em diversos trabalhos ((KOLESNIKOV et al., 2006), (KOGA et al., 2001), (SOUZA et al., 2006)). Estes estudos sugerem, também, que a estrutura das moléculas de água dentro dos NTCs se assemelha àquela da água na fase sólida. Esse fenômeno de confinamento foi referido como congelamento da água à

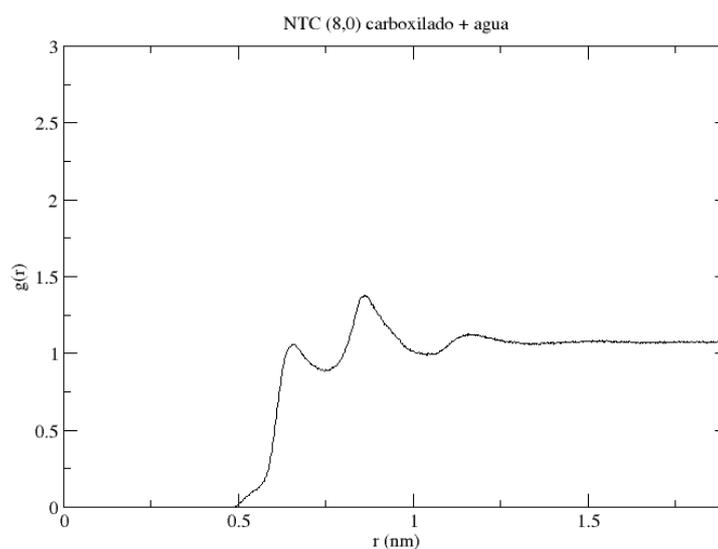


Figura 6.3 – Função de distribuição radial (RDF) das moléculas de água em relação ao NTC (8,0) carboxilado.

temperatura ambiente (MASHL et al., 2003).

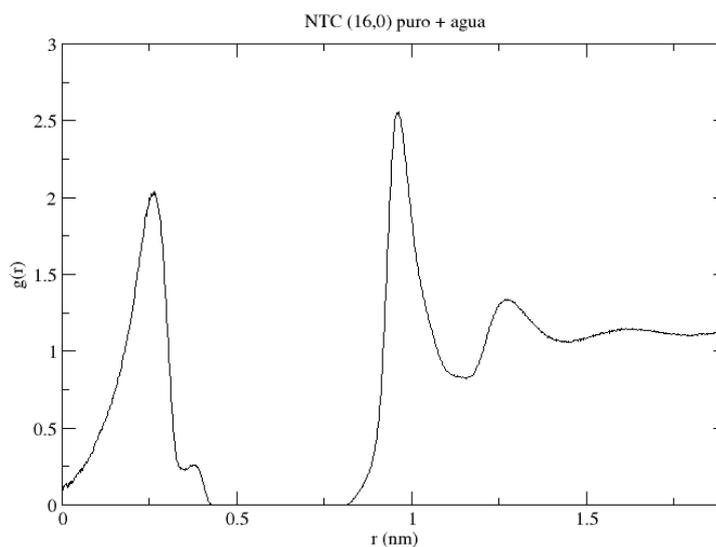


Figura 6.4 – Função de distribuição radial (RDF) das moléculas de água em relação ao NTC (16,0).

O número de moléculas de água contidas nas camadas de solvatação é obtido a partir da integração esférica das RDFs. Os valores referentes a este número, bem como para o caso do interior do NTC (16,0) se encontram na Tabela 6.2. Tanto esta tabela, como as RDFs mostram que há um menor número de moléculas na primeira camada de solvatação

do nanotubo carboxilado em relação ao nanotubo (8,0) puro, o que significa que elas estão apresentando uma maior interação com a parede do nanotubo funcionalizado, justamente em função das carboxilas. E, também, o número de moléculas de água nas camadas de solvatação, nos três casos, é crescente à medida que se afasta da parede dos nanotubos, o que já é esperado, já que estas estão cada vez menos sob a influência do confinamento exercido pelo nanotubo. Vale destacar que, para o caso do nanotubo carboxilado, o número de moléculas de água na primeira camada de solvatação é cerca de três vezes menor que o da segunda, refletindo a maior capacidade de solvatação deste solvente na presença das carboxilas, o que sugere que, nesta camada, as moléculas de água estão interagindo menos entre si e mais com o soluto (NTC).

Tabela 6.2 – Número de moléculas de água em cada camada de solvatação.

sistema	camada de solvatação	moléculas de água
(16,0)	interior do NTC	66
(16,0)	primeira	343
(16,0)	segunda	401
(8,0)	interior do NTC	0
(8,0)	primeira	230
(8,0)	segunda	303
(8,0) carboxilado	interior do NTC	0
(8,0) carboxilado	primeira	100
(8,0) carboxilado	segunda	285

6.3 Propriedades Energéticas

A análise energética da interação entre os nanotubos e as moléculas de água quantifica os efeitos observados, fornecendo indicativos sobre os comportamentos hidrofóbico e hidrofílico desses sistemas. Para isso, foram calculadas as energias de interação para os três sistemas acima citados, da seguinte forma:

$$E_{int} = E_{solu} - (E_{solv} + E_{nt}) \quad (6.1)$$

onde, E_{int} é a energia de interação do sistema, E_{solu} é a energia referente à solução (nanotubo + água), E_{solv} é a energia referente à água e E_{nt} , a energia referente ao nanotubo em estudo. Os valores calculados são apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Valores de energia calculados para os sistemas NTC (16,0) puro + água, NTC (8,0) puro + água e NTC (8,0) carboxilado + água.

sistema	E_{int} (eV)	E_{solu} (eV)	E_{solv} (eV)	E_{nt} (eV)
(16, 0) puro + água	-34,15	-280,32	-346,09	99,92
(8, 0) puro + água	-9,21	-344,74	-371,06	35,55
(8, 0) carboxilado + água	-21,41	-374,99	-351,77	-1,81

Aqui, fica claro que a energia de interação para o sistema com o nanotubo (8,0) carboxilado é muito maior que aquela para o sistema com o nanotubo (8,0) puro (cerca de duas vezes). Assim, a intensidade dessa interação, no caso do nanotubo funcionalizado (usando somente o critério energético), caracteriza este sistema como hidrofílico. Verifica-se, ainda, que o valor de energia para o sistema com o NTC (16,0) puro é, também, bastante negativo ($-34,15$ eV), o que se deve ao maior número de átomos de carbono dos quais é constituído (256 átomos, o dobro em relação ao nanotubo (8,0) puro). Como estamos trabalhando com nanotubos infinitos, é razoável dividir os valores de energia para os nanotubos puros por seus, respectivos, comprimentos. Como o comprimento para ambos os casos é igual a $1,59$ nm, os valores de energia ficam: $-21,48$ eV/nm para o NTC (16,0) e $-5,79$ eV/nm para o NTC(8,0). Nota-se que esta razão energia/comprimento ainda indica uma energia mais negativa para o caso do NTC (16,0), o qual apresenta uma superfície acessível à água maior que o NTC(8,0).

Assim, uma forma mais imparcial de comparar as energias relativas aos nanotubos puros é através da razão entre os valores de energia dos sistemas e suas, respectivas, áreas superficiais. Considerando tal fato, as energias por unidade de área serão iguais a $-5,43$ eV/nm² e $-2,89$ eV/nm² para o nanotubo (16,0) e (8,0), respectivamente. Esta análise mostra que a o NTC (8,0) apresenta maior caráter hidrofóbico que aquele do NTC (16,0), justamente, em função de sua menor área superficial e, também, pelo fato do NTC (16,0) estar interagindo com as moléculas de água tanto interiormente como exteriormente (neste caso, cada átomo de carbono do NTC (16,0) está interagindo com um maior número de moléculas de água do que aquele para o caso do NTC (8,0)), fornecendo indícios de que a hidrofobicidade dos nanotubos de carbono por solvente polares é influenciada por diversos fatores (um exemplo é o ângulo de contato entre o NTC e o líquido) (HONG et al., 2006) mas, também, por sua área superficial.

7. CONCLUSÕES

Na presente dissertação foram realizados cálculos *ab initio*, baseados na DFT, a fim de verificar a influência da interação de grupos $-COOH$, em diferentes posições e concentrações, com NTCs de parede simples. Foram realizadas, também, simulações de DM para algumas das configurações obtidas a partir da metodologia *ab initio* com o objetivo de avaliar a interação das moléculas de água com os NTCs. Observa-se que as carboxilas sofreram relativa mudança estrutural quando ligadas às paredes dos nanotubos, com uma variação máxima de $13,04^\circ$ em seus ângulos. Já, para o caso dos NTCs, percebe-se que sua estrutura é mais afetada pelas carboxilas no caso dos nanotubos (16,0), que apresentam diâmetro cerca de duas vezes ao dos nanotubos (8,0), confirmando a maior rigidez destes últimos.

Em todos os casos, as distâncias de ligação entre as carboxilas e o átomo de carbono do nanotubo caracterizam ligações covalentes, sendo que quando no interior do nanotubo, estas distâncias são maiores, mostrando o efeito de confinamento do nanotubo sobre as carboxilas. Este confinamento é confirmado através dos valores para as energias de ligação, que também são menores em relação àquelas das carboxilas ligadas ao exterior dos NTCs. Em todas as configurações, os altos valores para as energias de ligação mostram que as carboxilas se ligam fortemente aos NTCs atuando como pontes na ligação entre esses sistemas carboxilados e outras moléculas que venham a ser aportadas em suas paredes.

Em termos de propriedades eletrônicas, as estruturas de bandas mostram que um nanotubo de caráter semicondutor, quando ligado a um número par de carboxilas concentradas em uma mesma região, continua apresentando este mesmo caráter, no entanto, quando este é ligado a um número ímpar de carboxilas, o sistema passa a ter uma tendência a ser metálico em função de um nível semipreenchido na região do nível de Fermi, ou seja, pode-se modular o caráter eletrônico dos sistemas, apenas em função da concentração da carboxilação na parede dos NTCs.

Para o caso das simulações envolvendo a DM, pôde-se observar o caráter hidrofóbico das paredes dos NTCs puros, nos quais as moléculas de água formam camadas de solvatação (tanto dentro como fora para o NTC (16,0)) a uma distância maior que aquela para as camadas de solvatação no caso do nanotubo carboxilado, indicando seu caráter hidrofílico, o que já era esperado. Este comportamento também é mostrado através dos valores para a energia de interação entre a água e os NTCs, onde essa energia para o caso

do nanotubo carboxilado é cerca de duas vezes maior que aquela para o NTC puro, já que, no caso do NTC puro há apenas interações de van der Waals, enquanto que no caso do carboxilado, adicionalmente, surgirão interações de Coulomb.

Assim, os resultados apresentados nesse trabalho, além de fornecer informações bastante pertinentes à compreensão de observações experimentais sobre a estrutura eletrônica desses sistemas, confirmam o comportamento de hidrofobicidade dos NTCs, e sua capacidade de se tornar hidrofílico em função da funcionalização, amplamente observado nos laboratórios, mas que ainda não é totalmente compreendido. Com estes resultados, a perspectiva futura é avaliar a interação das moléculas de água com NTCs puros e carboxilados através de cálculos *ab initio* a fim de conhecer a estrutura eletrônica e as propriedades energéticas e estruturais desses sistemas. Em função de estudos como esse, que aliam duas metodologias, utilizadas aqui como complementares, pequenas contribuições vão se somando e formando os conceitos, cada vez mais concretos, principalmente na área de nanociências, que engloba o conhecimento científico das mais diversas áreas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXIADIS, A.; KASSINOS, S. Influence of water model and nanotube rigidity on the density of water in carbon nanotubes. *Chem. Eng. Sci.*, p. 2793–2797, 2008.

ALEXIADIS, A.; KASSINOS, S. Molecular simulation of water in carbon nanotubes. *Chem. Rev.*, v. 108, n. 12, p. 5014–5034, November 2008.

ARTACHO, E. et al. *SIESTA 1.3*. <http://www.uam.es/siesta>, 2003.

BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLUTER, M. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Phys. Rev. B*, v. 26, p. 4199–4228, 1982.

BAI, J.; WANG, J.; ZENG, X. C. Multiwalled ice helices and ice nanotubes. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, v. 130, p. 19664–19667, 2006.

BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; HEER, W. A. de. Carbon nanotubes – the route toward applications. *Science*, v. 297, n. 5582, p. 787–792, 2002.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, v. 38, p. 3098–3100, 1988.

BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, v. 81, p. 3684–3690, 1984.

BERENDSEN, H. J. C. et al. *Intermolecular Forces*. [S.l.]: Reidel: Dordrecht, 1981.

BETHUNE, D. S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with singleatomic-layer walls. *Nature*, v. 363, p. 605–607, 1993.

BONACIN, J. A. Nanotecnologia como inovação a fármacos e medicamentos. *Farm. Med.*, n. 58, p. 50–56, 2009.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. On the quantum theory of molecules. *Ann. Phys. Leipzig*, v. 84, p. 457, 1927.

BRENEMAN, C. M.; WIBERG, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. the need for high sampling density in formamide conformational analysis. *J. Comp. Chem.*, v. 11, p. 361–373, 1990.

- BROOKS, B. R. et al. A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *J. Comp. Chem.*, v. 4, p. 187–217, 1983.
- CAPAZ, R. B.; CHACHAM, H. Nanotubos e a nova era do carbono. *Ciên. Hoj.*, v. 33, n. 198, 2003.
- CAREY, F. A. *Organic Chemistry*. Fourth edition. [S.l.]: McGraw-Hill Higher Education, 2000.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, p. 566–569, 1980.
- CORNELL, W. D. et al. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 117, p. 5179–5197, 1995.
- COUTINHO, K. Método monte carlo aplicado á simulação de líquidos. *Livro de Resumos da Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*, p. 48–73, 2000.
- DELGADO, J. L.; HERRANZ, M. A.; MARTÍN, N. The nano-forms of carbon. *J. Mat. Chem.*, v. 18, p. 1417–1426, 2008.
- DINIZ, G. S.; FANYAO, Q.; DANTAS, N. O. Estudo das propriedades eletrônicas de sistemas nanoestruturados através do método dos elementos finitos (mef). *Revista Eletrônica UFU*, v. 2, p. 1–20, 2005.
- DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. *Proc. Cambridge. Phil. Roy. Soc.*, v. 26, p. 376, 1930.
- FAGAN, S. B. *Funcionalização de Nanotubos de Carbono: Uma Abordagem de Primeiros Princípios*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2003.
- FAGAN, S. B. et al. Ab initio study of 2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzo-p-dioxin adsorption on single wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, v. 437, n. 79-82, 2007.
- FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, v. 6, p. 602, 1927.
- FERREIRA, O. P. *Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2003.

- FEYNMAN, R. P. There is plenty of room at the bottom. *Caltech's Engineering and Science*, 1960. Disponível em <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
- FILHO, A. G. S. Nanotubos de carbono fundamentos e aplicações. In: 57 REUNIÃO ANUAL DA SBPC. [S.l.], 2005. <Http://www.fisica.ufc.br/agsf>.
- FILHO, A. G. S.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Quím. Nov.*, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2007.
- FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 03*. [S.l.], 2003. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- GUNSTEREN, W. F. van; BERENDSEN, H. J. C. *Groningen Molecular Simulation (GROMOS) Library Manual*. Groningen, 1987.
- HOCKNEY, R. W.; GOEL, S. P.; EASTWOOD, J. Quiet highresolution computer models of a plasma. *J. Comp. Phys.*, v. 14, p. 148–158, 1974.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, v. 136, p. B864–B871, 1964.
- HONG, Y. C. et al. Surface transformation of carbon nanotube powder into superhydrophobic and measurement of wettability. *Chem. Phys. Lett.*, v. 427, p. 390–393, 2006.
- HUMMER, G.; RASAIHA, J. C.; NOWORYTA, J. P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, v. 414, p. 188–190, 2001.
- HUNT, T. A. *Theory and simulation of polymer liquids under extensional and shear flows*. Tese (Doutorado) — Faculty of Information and Communication Technologies Swinburne University of Technology, 2008.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56–58, 1991.
- IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, v. 363, p. 603–605, 1993.
- JORGENSEN, W. L.; TIRADO-RIVES, J. The opsl force field for proteins. energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 110, p. 1657–1666, 1988.

- KAXIRAS, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. First. New York: Cambridge University Press, 2003.
- KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 13, p. L189–L194, 1980.
- KOGA, K. et al. Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes. *Nature*, v. 412, p. 802–805, 2001.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlations effects. *Phys. Rev.*, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.
- KOLESNIKOV, A. I. et al. Anomalously soft dynamics of water in carbon nanotubes. *Phys. B*, v. 385–386, p. 272–274, 2006.
- KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, p. 162–163, 1985.
- KUZMANY, H. et al. Functionalization of carbon nanotubes. *Synth. Met.*, v. 141, p. 113–122, 2004.
- LEACH, A. R. *Molecular Modelling Principles and Applications*. Second edition. [S.l.]: Prentice Hall, 2001.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, v. 37, p. 785–789, 1988.
- LENNARD-JONES, J. E. On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of a gas. *Proc. Royal Soc. Lond.*, A, n. 106, p. 463–477, 1924.
- LIU, B. et al. Carbon nanotube based artificial water channel protein: Membrane perturbation and water transport. *Nano Lett.*, v. 9, n. 4, p. 1386–1394, 2009.
- MAJUMDER, M. et al. Enhanced flow in carbon nanotubes. *Nature*, v. 438, p. 44, 2005.
- MANN, D. J.; HALLS, M. D. Water alignment and proton conduction inside carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 90, n. 19, p. 195503–195506, 2003.
- MASHL, R. J. et al. Anomalously immobilized water: A new water phase induced by confinement in nanotubes. *Nano Lett.*, v. 3, n. 5, p. 589–592, 2003.

- MENEZES, V. M. de. *Nanotubos de carbono interagindo com vitaminas B3 e C: um estudo de primeiros princípios*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2008.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. On special points for brillouin zone integrations. *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 5188–5192, 1976.
- NOON, W. H. et al. Helical ice-sheets inside carbon nanotubes in the physiological condition. *Chem. Phys. Lett.*, v. 355, p. 445–448, 2002.
- PASCUTTI, P. G. *Introdução à Modelagem e Dinâmica Molecular*. [S.l.], 2002.
- PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865–3868, 1996.
- PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, v. 45, p. 13244–13249, 1992.
- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, v. 23, p. 5048–5079, 1981.
- POOLE, C. P.; OWENS, F. J. *Introduction to Nanotechnology*. First. [S.l.]: Wiley Inter-Science, 2003.
- RADUSHKEVICH, L.; LUKYANOVICH, V. O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *J. Phys. Chem., Russian*, v. 26, p. 88, 1952.
- SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. [S.l.]: Imperial College Press, 1998.
- SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B*, v. 40, p. 3979–3995, 1989.
- SCHROEDINGER, E. Quantum. *Ann. Physik*, p. 489–527, 1926.
- SEN, R.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. N. R. Metal-filled and hollow carbon nanotubes obtained by the decomposition of metal-containing free precursor molecules. *Chem. Mat.*, v. 9, n. 10, p. 2078–2081, 1997.

- SHAO, Q. et al. Molecular dynamics study on diameter effect in structure of ethanol molecules confined in single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem.*, v. 111, p. 15677–15685, 2007.
- SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *J. Phys.: Cond. Matter*, v. 14, p. 2745–2779, 2002.
- SOUZA, N. R. de et al. Structure and dynamics of water confined in single-wall carbon nanotubes. *J. Phys.: Cond. Matter*, v. 18, p. S2321–S2334, 2006.
- SPOEL, D. van der et al. *GROMACS Groningen Machine for Chemical Simulations User Manual*. Version 3.3. Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands, 2004. [Www.gromacs.org](http://www.gromacs.org).
- SUN, Y.-P. et al. Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications. *Acc. Chem. Res.*, v. 35, n. 12, p. 1096–1104, 2002.
- THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge. Phil. Roy. Soc.*, v. 23, p. 542–548, 1927.
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys Rev B*, v. 43, p. 1993–2006, 1991.
- VELOSO, M. V. et al. Ab initio study of covalently functionalized carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, v. 430, p. 71–74, 2006.
- VERLET, L. Computer experiments on classical fluids. *Phys. Rev.*, v. 159, p. 98–103, 1967.
- WALTHER, J. H. et al. Hydrophobic hydration of c₆₀ and carbon nanotubes. *Carbon*, v. 42, p. 1185–1194, 2004.
- WIBERG, K. B. A scheme for strain energy minimization. application to the cycloalkanes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 87, n. 5, p. 1070–1078, 1965.
- YANG, W. et al. Carbon nanotubes for biological and biomedical applications. *Nanotechnology*, v. 18, n. 412001-412012, p. 12, 2007.

YE, H.; NAGUIB, N.; GOGOTSI, Y. Tem observation of water confined in carbon nanotubes. *Microscopy Society of America - Microsc Microanal*, v. 10, n. 2, p. 366–367, 2004.

YUMURA, T.; KERTESZ, M.; IJIMA, S. Confinement effects on site-preferences for cycloadditions into carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, v. 444, p. 155–160, 2007.

ZHANG, W. et al. Modular functionalization of carbon nanotubes and fullerenes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 131, n. 24, p. 8446–8454, 2009.

ZHANG, Z.-B. *Carbon Nanotube Electronics*. April 2009. Royal Institute of Technology, KTH.

ZHAO, J. et al. Electronic properties of carbon nanotubes with covalent sidewall functionalization. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, n. 14, p. 4227–4230, 2004.

ZHU, F. Q.; SCHULTEN, K. Water and proton conduction through carbon nanotubes as models for biological channels. *Biophys. J.*, v. 85, p. 236–244, 2003.

ZUNGER, A.; COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. *Phys. Rev. B*, v. 18, p. 5449–5472, 1978.

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](#)