UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Centro de Ciências e Tecnologia

Departamento de Física

Dinâmica Molecular e Cálculos *Ab Initio* em Moléculas, Nanocones de Carbono e Agregados de Água

Marcelo da Silva Pires

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Valder Nogueira Freire **17 de Julho de 2009**

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Centro de Ciências e Tecnologia

Departamento de Física

Dinâmica Molecular e Cálculos *Ab Initio* em Moléculas, Nanocones de Carbono e Agregados de Água

Marcelo da Silva Pires

Dissertação submetida ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

_____

Dr. Valder Nogueira Freire - UFC

Orientador

_____

Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano - IFCE

_____

Dr. Eudenilson Lins Albuquerque - UFRN

_____ **em 17 de Julho de 2009**

Dedico a Lúcia Alves

P746d Pires, Marcelo da Silva

Dinâmica Molecular e Cálculos ab-Initio em Moléculas, Nanocones de Carbono e agregados de Água / Marcelo da Silva Pires. - Fortaleza: [s.n.], 2010.

120 f.:il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará. Departamento de Física.

Orientador: Valder Nogueira Freire.

1.Nanotecnologia. 2.Física da Matéria Condensada. 3.Cálculos ab-Initio. 4.Dinâmica Molecular. I. Título.

CDD 620.5

Agradecimentos

Expresso sincera gratidão a todos os que cito a seguir:

À minha mãe, Lúcia, por ter plantado todos os valores e produzido a subjetividade que hoje me constitui; por sempre estar ao meu lado, para o que der e vier.

À Andréa, minha irmã e amiga, pelas noites acordado assitindo filmes, as melhores noites da minha vida.

À Cristina, por todos os momentos críticos (talvez os mais importantes de nossas vidas) que vivemos e, juntos, superamos. Ainda há muito o que superar, sei que conseguiremos.

Ao professor Valder Nogueira Freire, pela orientação (desde 2004), e apresentação ao mundo da produção científica.

Aos professores das disciplinas mais importantes para mim: José Ramos, Raimundo, Carlos Alberto...Pela apresentação sistemática e clara dos alicerces teóricos das mecênicas: clássica e quântica.

Aos companheiros de *Ab Initio*, Josias, Nicolau, Marcelo, Levi, Júnior, Franciné, Roner e Eveline.

Aos companheiros de sala, Agmael, o Sakurai, pela colaboração no trabalho, e pela valiosa amizade; e Sara, por nossas valiosas conversas, sejam as verdadeiras, sejam as fictícias.

Ao Sérgio Gomes, pela preciosa e insubstituível ajuda no início de minha pesquisa, ajuda que foi de como salvar arquivos no Windows até a compreensão de estruturas eletrônicas em nanoestruturas de carbono.

Ao professor Ewerton Wagner, sem o qual a realização desta dissertação seria impossívelel, pelos inúmeros esclarecimentos teóricos e colaborações práticas na escrita da presente dissertação.

Ao colega Marcelo Zimmer, pela colaboração no esclarecimento das relações entre as diversas teorias no tratamento de sistemas moleculares.

Ao professor David Azevedo, da UFMA, pelo apoio e colaboração no estudo dos nanocones de carbono, e pelas valiosas lições acerca da vida acadêmica.

À Ana Carolina, pelas ilhas de "beleza e fantasia"em meio a mares escuros. Pelo tesouro aparentemente perdido, agora achado, na beleza desse reencontro tão esperado e agora, após mais de dez anos, efetivamente realizado.

À dupla de amigos da graduação: Alexandre e Lavôr, pelas maravilhosas madrugadas de eletromagnetismo, que só hoje percebemos como foram importantes e felizes! Que nossa amizade só tenha fim com a morte, a mais dura presença na ausência.

Aos meus caros amigos, Daniel, Israel, Davi, Paulo e Vanessa, por todas as transformações que passamos juntos! Glória por tudo que deixamos para trás! Ao que não somos mais, graças à convivência de influências caóticas. Obrigado por ouvidos e bocas filosóficas, e por filosofar até atrávés de uma xícara de café.

Ao curso de Pós-Graduação em Física da UFC, na pessoa do professor Paulo de Tarso Cavalcante Freire, pela oportunidade oferecida.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

...

"As convicções são inimigas da verdade, mais perigosas que as mentiras."

F. W. Nietzsche

Resumo

A presente dissertação insere-se no escopo da Nanociência e da Nanotecnologia, que têm como objeto de estudo são sistemas (nanoestruturas, nanopartículas, nanoagregados, etc.) com dimensões características no intervalo $\sim$1–100 nm (1 nm = 10 Å). Nela são investigadas: (a) propriedades estruturais de nanocestas moleculares de carbono e sua interação com o aminoácido L-alanina; (b) a interação entre nanocones de carbono aninhados; e (c) a transição estrutural dependente da temperatura de agregados de água. Os nanosistemas foram estudados através de Dinâmica Molecular, que permite o estudo de sistemas com cerca até milhões de átomos, e da Teoria do Funcional da Densidade, que permite a obtenção das propriedades do estado fundamental de sistemas com até centenas de átomos. No estudo das nanocestas de carbono C_{20}-coranuleno, C_{30}-hemifulereno, C_{35}-hemifulereno e C_{36}-triacenaftotrifenileno, obteve-se que as mesmas são estáveis a temperaturas elevadas, e demonstrou-se a capacidade das mesmas de servirem como armadilhas para o aminoácido L-alanina, como efeito da mistura dos orbitais π e σ nestas estruturas produzida pela curvatura. Nanocones de carbono são estruturas cônicas de carbono observadas durante o processo de síntese de nanotubos de carbono, existindo com ângulos de abertura 19.2°, 38.9°, 60.0°, 83.6°, e 112.9°. Experimentalmente estes nanocones encontram-se, em geral, aninhados. Para pares de nanocones de carbono aninhados, obteve-se a dependência do potencial de interação entre os mesmos com o ângulo ddas pontas e o número de átomos de carbono. Finalmente, obteve-se que a interação entre moléculas de água através de ligações de hidrogênio dá origem a agregados estáveis de água: dímeros , trímeros, tetrâmeros, pentâmeros, hexâmeros, etc. quando formados por duas, três, quatro, cinco e seis moléculas de áagua, respectivamente. Para estes agregados, foi obtido o potencial de interação entre duas camadas empilhadas, e demonstrou-se uma surpreendente transição de fase de dois trímeros empilhados para um hexâmero, de quatro trímeros empilhados para dois hexâmeros, e também de três tetrâmeros empilhados para dois hexâmeros. As pesquisas realizadas enquadram-se na temática de atuação do Instituto de NanoBioEstruturas & Simulação NanoBioMolecular [NANO(BIO)SIMES], um dos Institutos Nacionais de Ciência e Tecnologia financiados pelo CNPq a partir do início de 2009, que visa desenvolver atividades de pesquisa e formação de recursos humanos de alto nível em nanobioestruturas e simulação nanobiomolecular.

Abstract

This work is within the scope of Nanoscience and Nanotechnology, whose main objects of study are systems (nanostructures, nanoparticles, nanoclusters, etc.) with characteristic dimensions in the range 1–100 nm (1 nm = 10 Å). The following systems were investigated: (a) molecular carbon nanobaskets, their structural properties and their interaction with the L-alanine amino acid; (b) nested carbon nanocones and their interaction; (c) water aggregates and their structural transition depending on the temperature. These nanosystems were explored using tools of classical molecular dynamics, which allows for simulations involving thousands or even millions of atoms, and density functional theory, which allows for the electronic ground state calculations of systems with hundreds of atoms. With the study of the carbon nanobaskets corannulene – $C_{20}H_{10}$, hemifullerene – $C_{30}H_{12}$, acenaphthoindacenopicene – $C_{32}H_{12}$ and Circumtrindene – $C_{36}H_{12}$, it was obtained that they are stable at high temperatures, and that their capacity to trap the amino acid L-alanine is dependent on the level of π- σ orbitals mixing which, on the other hand, is related to curvature. Carbon nanocones are conical nanostructures observed during the synthesis process of carbon nanotubes, existing with tip aperture angles of 19.2°, 38.9°, 60.0°, 83.6°, and 112.9°. Experimentally, carbon nanocones exhibit nesting, *i.e.* they are stacked along a common axis. Interaction potentials of pairs of nested carbon nanocones were calculated here, and it was shown that they depend on the tip aperture angles and on the number of carbon atoms. Finally, the interaction between water molecules through hydrogen bonds gives rise to stable clusters of water: dimers, trimers, tetramers, pentamers, hexamers, etc. which are formed by two, three, four, five, six, etc. water molecules, respectively. The potential energy of interaction between layered clusters was calculated, and it was demonstrated a surprisingly transition from two adjacent layers of water trimers to one layer with a water hexamer, from four adjacent layers of water trimers to one layer with two water hexamers, an also from three layers of water tetramers to one layer with two water hexamers. All research results presented here are a small part of the Instituto de NanoBioEstruturas & Simulação NanoBioMolecular [NANO(BIO)SIMES] activities, one of the Institutos Nacionais de Ciência e Tecnologia funded by CNPq beginning in 2009, whose aim is to develop scientific research and to promote the formation of high-level personnel in the field of nanobiostructure and nanobiomolecular simulations.

Sumário

1 Introdução p. 15

2 Nanocestas de Carbono p. 23

2.1 Introdução . . . . . p. 23

2.2 Estabilidade dos *Bucky-bowls* . . . . . p. 27

2.3 Aprisionamento da L-alanina nos *Bucky-bowls* . . . . . p. 28

3 Formação de Agregados de Água p. 33

3.1 Introdução . . . . . p. 33

3.2 Metodologia de cálculo . . . . . p. 35

3.3 Resultados e discussão . . . . . p. 36

4 Nanocones de carbono aninhados p. 43

4.1 Introdução . . . . . p. 43

4.2 Metodologia de cálculo . . . . . p. 46

4.3 Resultados e discussão . . . . . p. 48

5 Conclusões e perspectivas p. 51

Lista de Figuras p. 57

Referências p. 61

Bibliografia p. 61

Apêndice A – Fundamentos teóricos p. 65

A.1 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . . p. 65

A.2 Aproximação de Hartree-Fock . . . . . p. 67

A.3 Bases . . . . . p. 71

A.4 Teoria do Funcional da Densidade . . . . . p. 73

A.5 A abordagem de Kohn-Sham . . . . . p. 77

A.6 Funcionais de troca e correlação . . . . . p. 80

A.7 Métodos tight-binding conjugados com DFT . . . . . p. 82

A.8 Métodos clássicos de simulação . . . . . p. 84

A.9 Dinâmica molecular clássica . . . . . p. 87

Apêndice B – Artigos relacionados com a presente dissertação p. 95

1 Introdução

A nanotecnologia visa a construção de sistemas (nanoestruturas, nanopartículas, nanoagregados, etc) com dimensões características no intervalo $\sim$1–100 nanômetros (1 nm = 10 Å) [1, 2, 3], conforme ilustra a Fig. 1. Todos os sistemas biológicos e os produzidos pelo ser humano têm seu primeiro nível de organização na nanoescala, onde suas propriedades fundamentais e funções se originam [4]. A Nanociência é um amálgama de conhecimentos, sendo característica a integração de saberes da Física, Química, Biologia, Bioquímica e outras disciplinas. Da sobreposição de tantas perspectivas distintas surgem aplicações como nanodispositivos, nanobiosensores, novos fármacos e sistemas para entrega dos mesmos (nanotubos, fulerenos, etc) [5] em uma diversidade de áreas não correlatas como Ciência dos Materiais, Microletrônica e Biotecnologia. A Nanotecnologia tem como cerne a investigação e projetos de materiais ou dispositivos em nível atômico e molecular visando aplicações tecnológicas.

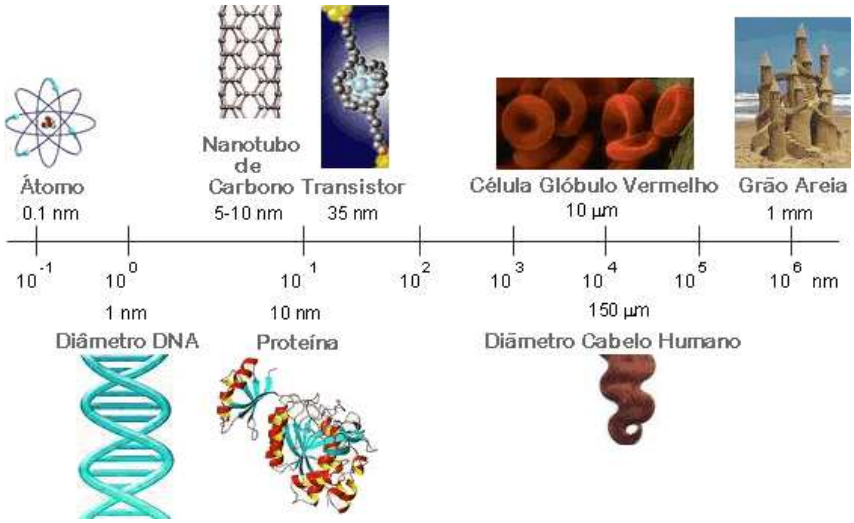

Figura 1: Dimensões nanométricas dos átomos, biomoléculas, nanoestruturas, sistemas biológicos e inorgânicos.

A recente pesquisa em biosistemas na nanoescala criou um dos mais dinâmicos e promissores domínios tecnológicos e científicos na confluência das ciências exatas e biológicas (Física, Química, Biologia, Bioquímica), Engenharia Molecular, Biologia, Biotecnologia e Medicina, como é apresentado de forma esquemática na Fig. 2. Este domínio inclui uma melhor compreensão dos sistemas vivos, processos biotecnológicos revolucionários, a síntese de novas drogas e sua entrega com alvos especificados, medicina regenerativa, engenharia neuromórfica, e o desenvolvimento auto-sustentável do meio-ambiente. A pesquisa em nanobiosistemas é uma prioridade em muitos países, e espera-se um crescimento e reconhecimento cada vez maior de sua relevância tecnológica. A importância das atividades de pesquisa em nanobiosistemas se depreende pela quantidade de publicações relativas à temática que estão sendo realizadas em revistas de alto nível como Science, Nature, Nano Letters, etc.

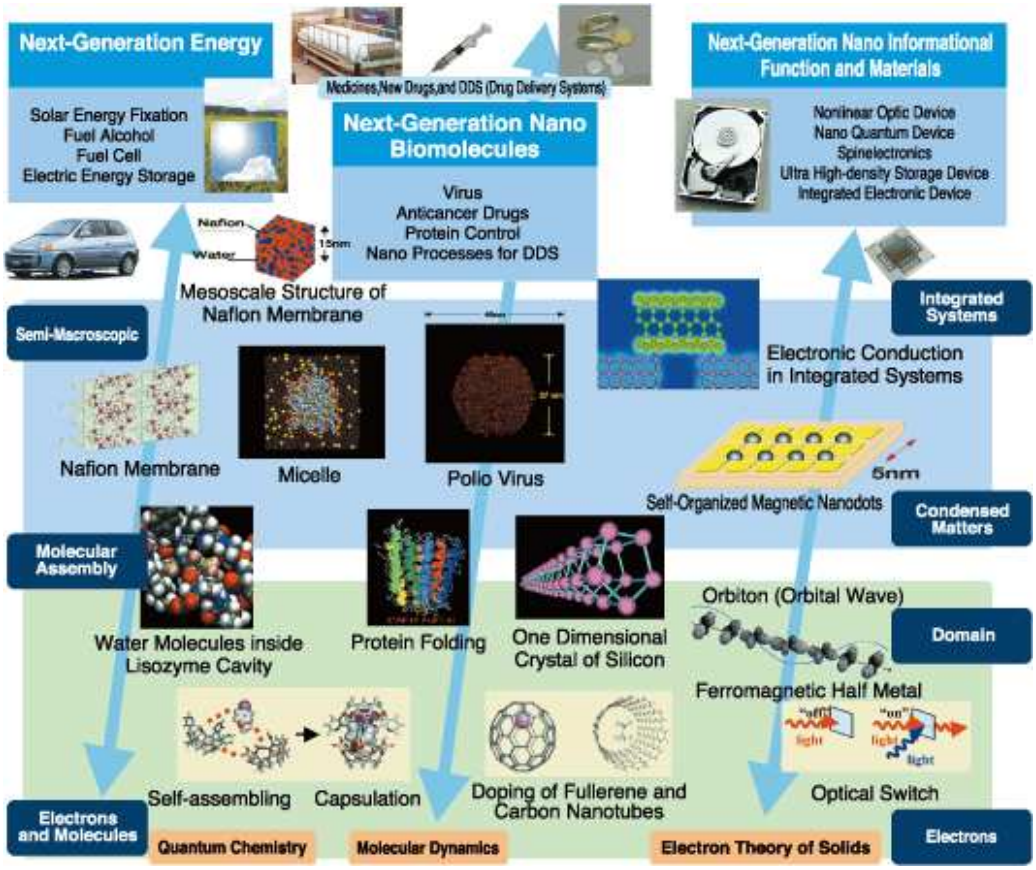

Figura 2: Exemplos de pesquisas básicas em Nanociência e aplicações nanotecnológicas.

Depois do período de preparação 1996-1999, a emergência em escala mundial da ciência e engenharia nanométrica ocorreu no início da década de 2000, com anúncios de investimentos de vários países em nanotecnologia, entre os quais de destacam [4]: Estados

Unidos, anúncio em janeiro 2000, investimento de 270 milhões USD; Japão, anúncio em Abril 2001, investimento de 465 milhões USD; União Européia, anúncio em março 2002, investimento de 400 milhões USD. No Brasil, ocorreu em 2001 a criação de 4 redes de nanotecnologia (Nanobiotecnologia, NanoSemiMat, RENAMI, e Materiais Nanoestruturados) pelo CNPq/MCT, e o apoio a 4 Institutos do Milênio na área, com investimentos de 54 milhões USD no período 2001-2004. Como ação do Programa de Desenvolvimento da Nanociência e Nanotecnologia (PPA 2004-2007), o CPNq aprovou em 2005 um financiamento de 71 milhões de dólares para as seguintes redes de pesquisa em nanotecnologia, ora em funcionamento: (i) Rede de Fotônica, UFPE (NE); (ii) Rede Nacional de NanoBiotecnologia e Sistemas Nanoestruturados (NanoBioEstruturas), UFRN (NE); (iii) Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces - Estágio III, UFPE (NE); (iv) Rede de Nanobiomagnetismo, UNB (CO); (v) Rede Cooperativa de Pesquisa em Revestimentos Nanoestruturados, PUC-RJ (SE); (vi) Microscopia de varredura de Sondas - Software e Hardware Abertos, LNLS (SE); (vii) Nanotubos de Carbono: Ciência e Aplicações, UFMG (SE); (viii) Simulação e Modelagem de Nanoestruturas, (ix) USP-IF (SE); Nanoglicobiotecnologia, UFPR (S); (x) Nanocosméticos: do conceito a aplicações tecnológicas, UFRGS (S).

No início de 2009, o CNPq aprovou o financiamento de um Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia, denominado de Instituto de NanoBioEstruturas & Simulação NanoBioMolecular [NANO(BIO)SIMES]. O INSTITUTO NANO(BIO)SIMES visa mobilizar e agregar de forma articulada e integrada grupos líderes de pesquisa em Física, Química, Bioquímica e Farmacologia das regiões Norte e Nordeste (CE,RN,AL,MA,PA), que já tem um histórico de cooperações científicas multidisciplinares e multi-institucionais em nanobioestruturas e simulação nanobiomolecular, com o objetivo de desenvolver atividades de pesquisa e formação de recursos humanos de alto nível explorando as seguintes temáticas: (1) Transporte de cargas e dinâmica de torção no DNA, RNA e Proteínas; (2) Crescimento, caracterização, e aplicações biotecnológicas de cristais e filmes de aminoácidos, do DNA e RNA e proteínas; (3) Fármacos & Proteínas: caracterização e simulações *ab initio*; (4) Nanoestuturas de Carbono, Semicondutores e de outros materiais: preparação, caracterização, simulações *ab initio* e aplicações em optoeletrônica e biotecnologia; (5) Biosensores. Os participantes do INSTITUTO NANO(BIO)SIMES propõem-se continuar a direcionar suas atividades visando novos desenvolvimentos tendo como abordagem: (a) uma visão multidisciplinar dos problemas em foco, contemplando fronteiras do conhecimento em física, química, bioquímica, medicina e farmacologia; (b) aplicações tecnológicas e/ou desenvolvimento de processos no escopo de nanobioestruturas e simulação

nanobiomolecular; (c) pesquisas fundamentais inovadoras, que venham proporcionar novas possibilidades a serem exploradas no domínio da nanociência e nanotecnologia, bem como a continuação da formação de recursos humanos de alto nível em nanobioestruturas e simulação nanobiomolecular; (d) colaborações inter-institucionais já estabelecidas nas regiões Norte e Nordeste.

O escopo desta dissertação, **Dinâmica Molecular e Cálculos *Ab Initio* em Moléculas, Nanocones de Carbono e Agregados de Água**, enquadra-se na temática de atuação do Instituto NANO(BIO)SIMES. Nela são abordados os seguintes tópicos: (a) propriedades estruturais de nanocestas moleculares de carbono (*bucky bowls* e sua interação com hidrogênio molecular, água e o aminoácido L-alanina – ver Fig. 3(a), tema abordado no Capítulo 2; (b) propriedades estruturais e eletrônicas de nanocones de carbono aninhados – ver Fig. 3(b), tema abordado no Capítulo 3; (c) transição estrutural dependente da temperatura de agregados de água – ver Fig. 3(c), tema abordado no Capítulo 4. As conclusões e perspectivas futuras da dissertação são apresentadas no Capítulo 5. O Apêndice A contém uma breve descrição dos diversos níveis de teoria usados para a obtenção dos resultados apresentados: cálculos de primeiros princípios, teoria do funcional da densidade, cálculo *tight-binding* baseado na teoria do funcional da densidade, mecânica molecular e dinâmica molecular clássicas. A Fig. 4 apresenta um esquema dos métodos *ab initio* e de dinâmica molecular para cálculo de diversas propriedades de sistemas nanoscópicos. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que permite a obtenção das propriedades do estado fundamental de sistemas com algumas centenas de átomos (dependendo do poder computacional) através do funcional da densidade eletrônica (Teorema de Hohenberg-Kohn), é descrita de forma sucinta em duas seções do Apêndice A. É importante frisar que a teoria por trás da Dinâmica Molecular clássica, embora bem mais simples que os métodos de determinação de estrutura eletrônica quânticos, permite o estudo de sistemas com até milhões de átomos (dependendo do poder computacional) através da parametrização das forças entre os átomos, com descrição num quadro clássico, o que permite a obtenção de propriedades estruturais, da dinâmica do sistema, e potenciais de interação. Os trabalhos submetidos para publicação decorrentes da dissertação são apresentados no Apêndice B.

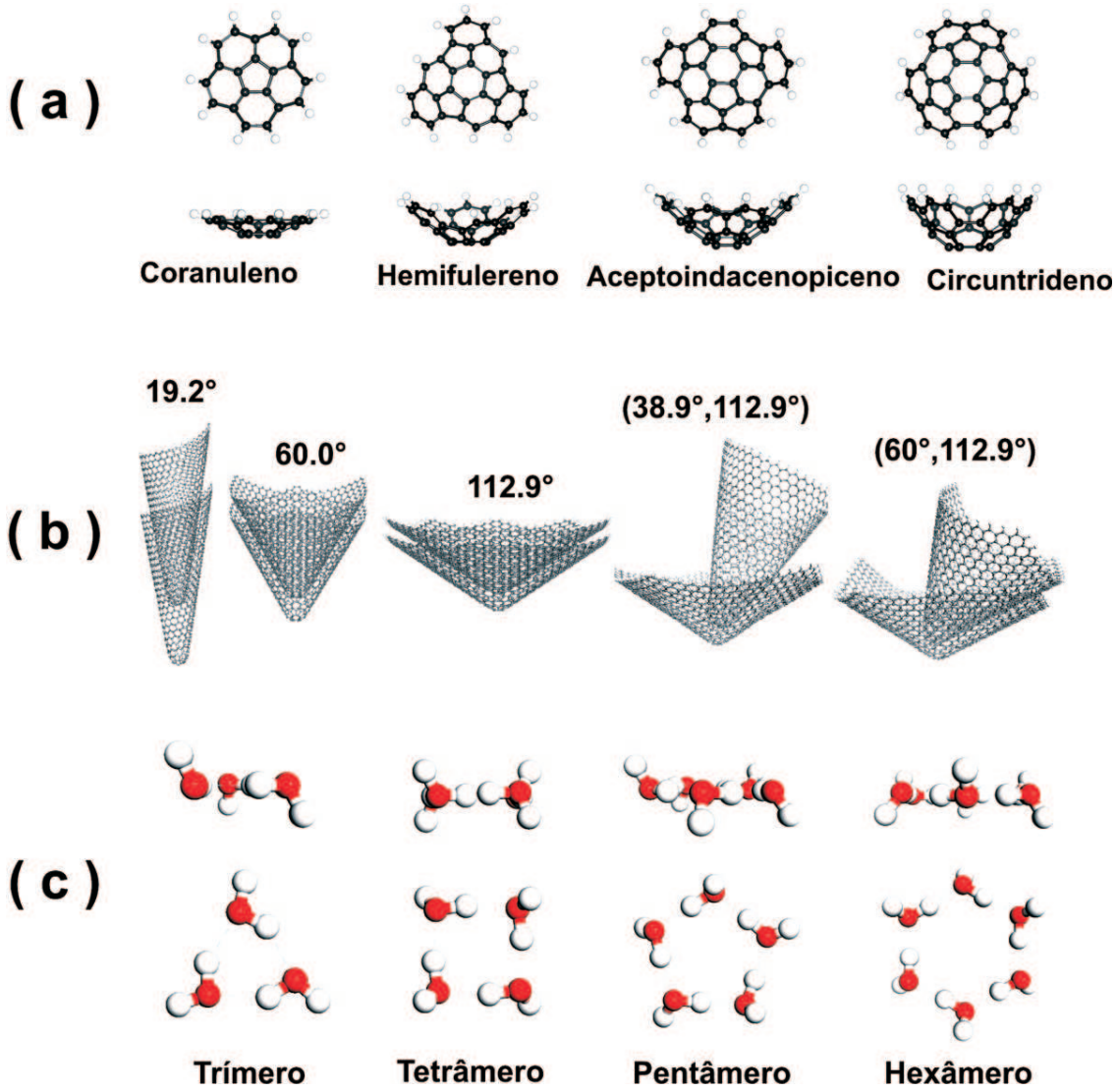

Figura 3: (a) Nanocestas de carbono; (b) nanocones de carbono aninhados com ângulos $\theta = 19.2\,°$, $38.9\,°$, $60.0\,°$, $83.6\,°$, and $112.9\,°$; (c) agregados de água do tipo trímero, tetrâmero, pentâmero e hexâmero.

Nanocestas moleculares de carbono são macromoléculas curvas obtidas como subunidades (fragmentos) do fulereno C_{60}, constituindo sistemas π estendidos. Elas constituem potenciais substratos para a síntese de fulerenos, e sistemas atrativos para o estudo teórico da aromaticidade [12]. Estas moléculas, com superfícies concavas e convexas, devem apresentar características que se relacionam com presença de curvatura. A estabilidade das nanocestas de carbono C_{20}-coranuleno, C_3-hemifulereno, C_{35}-hemifulereno e C_{36}-triacenaphthotriphenileno é estudada por dinâmica molecular no Capítulo 2, sendo determinado que as mesmas são estáveis a temperaturas elevadas. Também são obtidos os potenciais de interação entre estas nanocestas de carbono e hidrogênio molecular, água e o aminoácido L-alanina, através de cálculos *ab initio*.

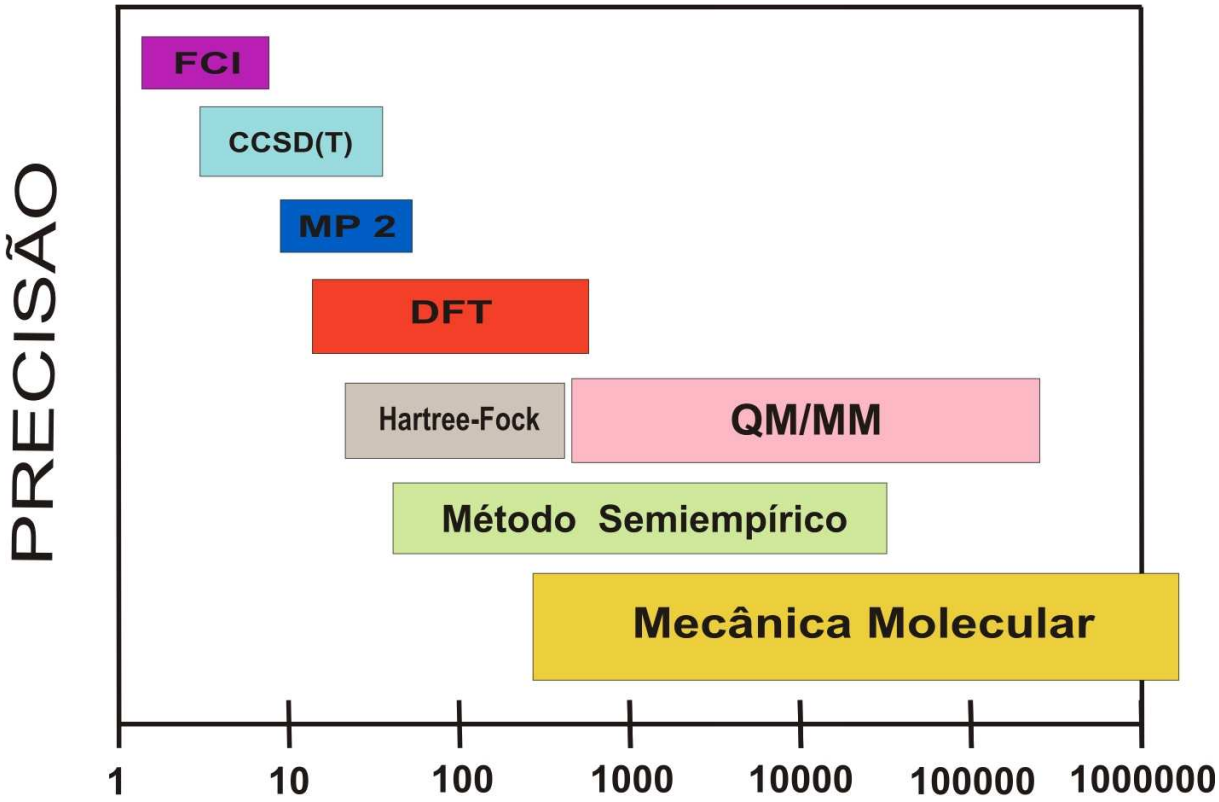

Figura 4: Métodos de modelagem para sistemas moleculares.

Nanocones de carbono, que são estruturas cônicas de carbono observadas durante o processo de síntese de nanotubos de carbono, existem com os ângulos de abertura 19.2°, 38.9°, 60.0°, 83.6°, e 112.9°, sendo o ângulo de abertura definido pelo número de defeitos topológicos na ponta dos cones. Experimentalmente estes nanocones encontram-se quase sempre aninhados, *i.e.* estão empilhados segundo um eixo comum. No Capítulo 3 desta dissertação investiga-se as geometrias de equilíbrio e potenciais de interação de nanocones aninhados usando dinâmica molecular cláassica e cálculos *tight binding* parametrizados usando DFT, o que permite tratar sistemas com milhares de átomos. Os resultados obtidos revelam como a profundidade e a distância de equilíbrio de nanocones de carbono aninhados varia com os ângulos de abertura.

A interação entre moléculas de água através de ligações de hidrogênio dá origem a agregados estáveis praticamente planares de água: dímeros quando são duas moléculas, trímeros quando são tres moléculas, tetrâmeros quando são quatro moléculas, pentâmeros quando são cinco moléculas, e hexâmeros quando são seis moléculas. Planos de hexâmeros de água existem em nuvens cirrus, e a interação das laterais dos planos com certos compostos está relacionada com a química da destruição da camada de ozônio. A concentração de ozônio dentro de nuvens cirrus tropicais foi mostrada ser 30% inferior do que fora delas. No Capítulo 4 desta dissertação, a formação de agregados de água foi simulada através

de cálculos *ab initio* e dinâmica molecular. As propriedades estruturais de trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e hexâmeros de água foram obtidas juntamente com as energias de interação entre camadas desses agregados. Finalmente, demonstrou-se que um aquecimento do empilhamento de dois trímeros e tres tetrâmeros dá origem a uma transição de fase cujo produto final corresponde a um e dois hexâmeros, respectivamente. Isto está de acordo com o fato de cristais cúbicos de água (que possuem planos com hexâmeros) serem mais estáveis e existem em maior quantidade em nuvens cirrus da troposfera do que cristais hexagonais de água (que possuem planos com tetrâmeros e são metaestáveis).

2 Nanocestas de Carbono

2.1 Introdução

Ao reconhecer a molécula de coranuleno ($C_{20}H_{10}$, um anel ciclopentano fundido com cinco anéis de benzeno, o que dá origem a uma nanocesta) como um subconjunto de um objeto geométrico similar a uma bola de futebol, Eiji Ozawa previu em 1970 que uma bola molecular de carbono poderia existir [7]. Os fulerenos (C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{80}, etc) foram descobertos em 1985, uma pesquisa que proporcionou a seus autores o premio Nobel de Química de 1996 [8, 9, 10, 11]. Atualmente, há um renovado interesse no estudo de fragmentos de fulerenos na forma de nanocestas [12], e novos métodos sintéticos para a produção de uma gama de coranulenos e derivativos têm sido desenvolvidos [13, 14, 15, 16], alguns como estruturas quase planas e outros como nanocestas de carbono mais profundas. Subunidades curvas do C_{60}, o pentaindenocoranuleno ($C_{50}H_{20}$) e o tetraindenocoranuleno ($C_{44}H_{18}$), foram sintetizadas recentemente [17].

O modelo mais simples descrevendo a interação eletrônica de fulereno e seus fragmentos em forma de nanocestas com átomos e moléculas é o potencial empírico de Lennard-Jones para interações dispersivas (*i.e.* van der Waals) [18], onde adsorções são frequentemente preditas com energias de ligação da ordem de -0.2 eV. Nanocestas tipo coranulenos modificados, que são fragmentos de fulerenos C_{60} ou outros hidrocarbonetos na forma de nanocestas ainda relacionadas aos fulerenos, podem melhorar a ligação molecular pela mistura de orbitais π e σ graças à sua curvatura interna. Pode-se argumentar que as nanocestas rasas formadas por estas moléculas são incapazes de criar um potencial armadilha forte o suficiente para prender moléculas tão simples quanto H_2 com energias de ligação maiores que -0.5 eV. No entanto, o uso de nanocestas rasas de carbono como armadilhas moleculares para estruturas maiores como aminoácidos ou vitaminas é uma questão em aberto.

Recentemente nanocestas derivadas do fulereno C_{60} com fórmulas químicas (grupo de simetria pontual) $C_{40}H_{10}$ (C_{5v}), $C_{39}H_{12}$ (C_{3v}), $C_{46}H_{12}$ (C_{2v}) foram estudadas [19] – ver

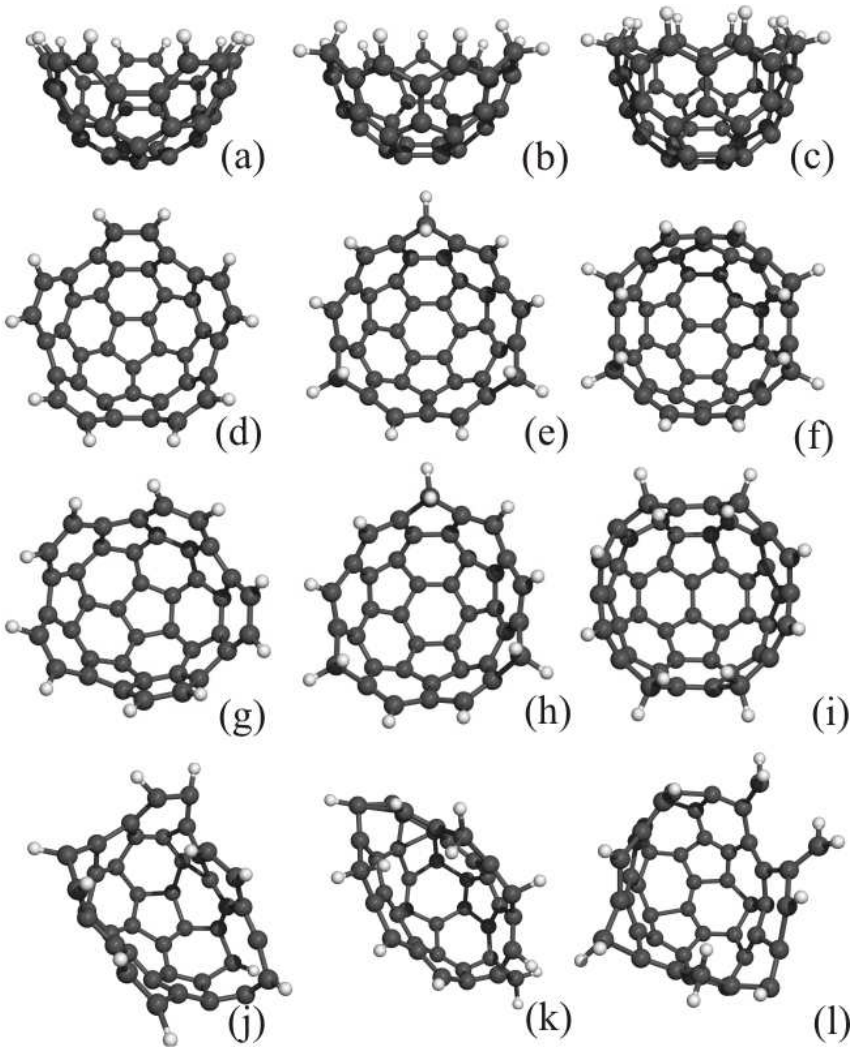

Figura 5: Vista de topo e lateral de nanocestas de carbono após a realização de uma otimização de geometria usando DFT: (a,d) $C_{40}H_{10}$, (b,e) $C_{39}H_{12}$, e (c,f) $C_{46}H_{12}$; estabilidade estrutural das nanocestas de carbono à temperatura ambiente: (g) $C_{40}H_{10}$, (h) $C_{39}H_{12}$, e (i) $C_{46}H_{12}$ investigada através de dinâmica molecular clássica com tempo de simulação de 100 ps; deformações estruturais marcantes e perda de coesão atômica nas nanocestas: (j) $C_{40}H_{10}$, (k) $C_{39}H_{12}$, e (l) $C_{46}H_{12}$ obtidas a partir de simulações de dinâmica molecular clássica com tempos de simulação de 5.0 ps, 5.4 ps, e 4.3 ps a 4.000 K, 3.500 K, and 3.500 K, respectivamente [19].

Fig. 5. Simulações de dinâmica molecular usando a segunda geração dos potenciais reativos de Brener indicaram que as moléculas preservam suas formas geométricas e padrões de ligação até temperaturas de 300 K (tempo de simulação de 100 ps), mantendo uma surpreendente coesão atômica até temperaturas de 4.000 K ($C_{40}H_{10}$, tempo de simulação até dissociação de ligações de 5 ps) e 3.500 K ($C_{39}H_{12}$ e $C_{46}H_{12}$, tempos de simulação de 5.4 ps e 4.3 ps, respectivamente, até a primeira dissociação de ligação). Os espectros no infravermelho destas nanocestas derivadas do fulereno C_{60} foram simulados utilizando-se a teoria do funcional da densidade (DFT), o que permitiu o assinalamento dos modos vibracionais e a atribuição de assinaturas vibracionais no infravermelho específicas a cada

nanocesta de carbono. A possibilidade de utilização das nanocestas derivadas do fulereno C_{60} como receptores de moléculas foi demonstrada realizando-se um estudo DFT da ligação das mesmas com hidrogênio molecular, água e o aminoácido L-alanina. Em contraste com o coranuleno, que exibe uma fraca ligação na concavidade com as moléculas em foco ($\sim 0.4\,\mathrm{eV}$), as novas nanoestruturas de carbono mostraram energia de ligação bem mais alta ($\sim 1.0\,\mathrm{eV}$) devido ao surgimento de interações mais fortes relacionadas com a mistura acentuada dos orbitais π e σ nas nanocestas de carbono, criando um potencial armadilha mais intenso para as moléculas. Os resultados indicaram que uma nova família de nanoestruturas, as nanocestas derivadas de fulerenos C_n (C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{80}, etc), podem funcionar como armazenadores moleculares, sugerindo o caminho para futuros desenvolvimentos como armadilhas ajustáveis para sistemas moleculares complexos. Como exemplo, a captura do ácido ascórbico em uma nanocesta obtida do fulereno C_{80} foi demonstrada, tendo energia de ligação que chega a $1.3\,\mathrm{eV}$ dependendo de qual átomo de oxigênio do ácido ascórbico está voltado para o vértice da cavidade.

Moléculas orgânicas derivadas de anéis de carbono (*bucky-bowls*) são sistemas π não-planares que possuem faces côncava e convexa diferentes de seus correspondentes planares, exibindo características fisico-químicas diferentes dos seus análogos planares. Elas servem como modelos para a estrutura e reatividade dos fulerenos, substratos potenciais para a síntese de fulerenos, e sistemas atrativos para estudos teóricos de aromaticidade devido ao compromisso entre força e elasticidade [12]. O *bucky-bowl* mais estudado é o coranuleno e seus derivados, com uma combinação de análises experimentais e quânticas da correlação estrutura/energia, e barreiras de inversão [15, 20]. Estudos *ab initio* HL-31G* e B3LYP 6-31G* de optimização de geometria do triindenotrifenileno ($C_{30}H_{12}$) e do triacenaftitrifenileno ($C_{36}H_{12}$) foram realizados, e os desvios químicos ^{1}H e ^{1}3C foram calculados [21]. Rotas conceitualmente simples e gerais para a síntese de *bucky-bowls* tem sido propostas [22, 23, 24]. Recentemente, Jackson *et al.* [17] propuseram a síntese e a caracterização por raio-X de dois novos poliarenos, o pentaindenocoranuleno ($C_{50}H_{20}$) e o tetraindenocoranuleno ($C_{44}H_{18}$), que são sistemas aromáticos formados como subunidades do fulereno C_{60}. Os átomos de carbono trigonais dos caroços dessas novas moléculas apresentam uma piramidalização bem maior que a do fulereno C_{60}, confirmando previsões teóricas baseadas em cálculos DFT utilizando o funcional de troca e correlação B3LYP e a base 6-31G**. A introdução de curvaturas na folha de grafeno aumenta (diminui) a reatividade na face convexa (concava) em relação ao grafite planar. A diferença na reatividade é devida a tensões na superfície e a mudanças no caráter das ligações C-C [18], que em folhas de grafeno curvadas diferem do grafite devido à piramidalização relacionada a

curvatura. Isto confere muito do caráter σ aos orbitais π dos átomos de carbono.

No presente trabalho, os *bucky-bowls* coranuleno ($C_{20}H_{10}$), hemifulereno ($C_{30}H_{12}$), acenaftoindacenepiceno ($C_{32}H_{12}$) e circuntrideno (C_36H_12) – apresentadas na Fig. 6 – são analizados no que diz respeito à sua estabilidade e sua capacidade de aprisionar o aminoácido L-alanina, $HO_2CCH(NH_2)CH_3$. Isto é realizado através de simulações no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) e dinâmica molecular clássica, no formalismo do campo de força universal (UFF - *Universal Force Field*).

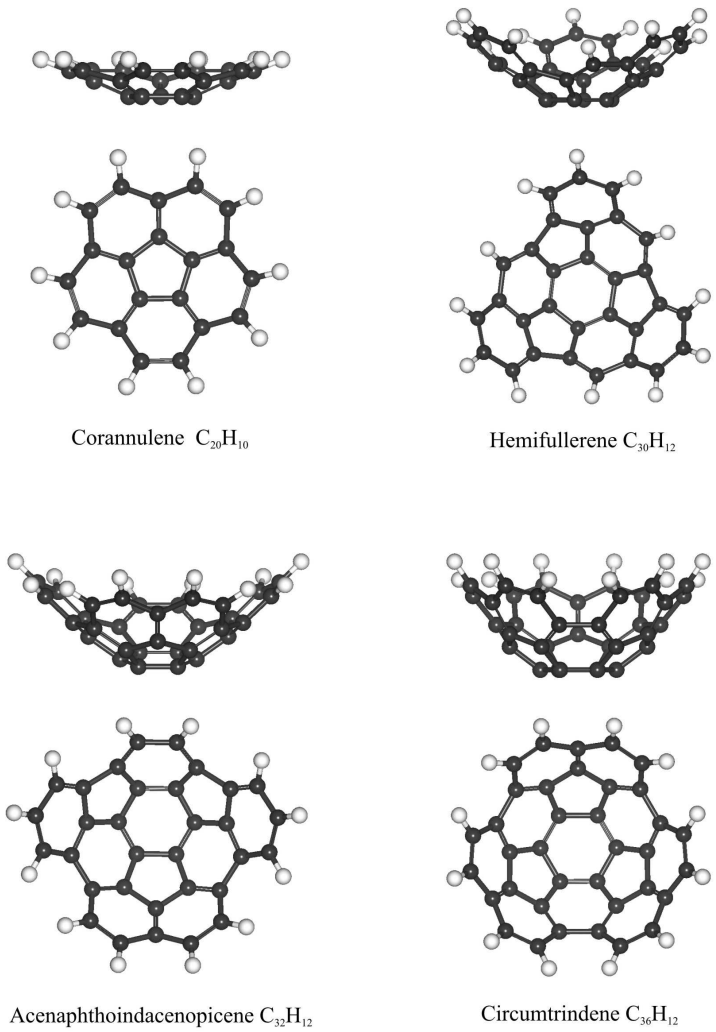

Figura 6: Visualização de topo e lateral dos *bucky-bowls* coranuleno ($C_{20}H_{10}$), hemifulereno ($C_{30}H_{12}$), acenaphthoindacenepiceno ($C_{32}H_{12}$) e circuntrideno ($C_{36}H_{12}$).

2.2 Estabilidade dos Bucky-bowls

As propriedades de confinamento de moléculas em *bucky-bowls* dependem muito fortemente da forma destes. Portanto, antes de tudo torna-se necessário estudar a relação entre a integridade estrutural dos *bucky-bowls* e variações de temperatura. A finalidade é determinar até que temperatura os *bucky-bowls* mantêm sua forma e sua capacidade de aprisionamento de moléculas. Com tal propósito, foram realizadas dinâmicas moleculares clássicas no coranuleno, hemifulereno, acenaftoindacenepiceno e circuntrideno. Foi utilizado o potencial reativo de Brenner, cuja principal vantagem é sua capacidade de simular a quebra/formação de ligações químicas.

Na simulação os *bucky-bowls* estão inicialmente em 0 K, como mostrado no topo da Fig. 7. Quanto a temperatura chega a 300 K, pode se observar que a forma dos *bucky-bowls* praticamente não se altera, o que sugere que as propriedades de confinamento dos mesmos permanecem praticamente inalteradas à temperatura ambiente. Uma variação da forma dos *bucky-bowls* começa a ser observada quando a temperatura chega ao intervalo 500 – 700 K, a partir do qual as propriedades de confinamento devem se alterar. Para o coranuleno e o acenaftoindacenepiceno, a variação da forma ocorre em torno de 700 K, para o hemifulereno em torno de 600 K, e para o circuntrideno em torno de 500 K. O grau de deformação dos *bucky-bowls* cresce com o aumento da temperatura, mas eles se mantém estáveis como estruturas moleculares até cerca de 3.000 K, quando as ligações entre os átomos de carbono começam a se romper (de acordo com a dinâmica molecular reativa de Brener), o que é mostrado na parte inferior da Fig. 7.

Os resultados indicam que não é o número total de átomos que determina a dependência com a temperatura das propriedades estruturais dos *bucky-bowls*. De fato, enquanto o coranuleno ($C_{20}H_10$) possui o menor número de átomos de carbono e mantém sua estrutura geométrica praticamente intacta até temperaturas de 700 K, o acenaftoindacenepiceno ($C_{32}H_{12}$) possui um número de átomos de carbono bem maior, e mantém sua forma sem variar até temperaturas de 700 K. Por outro lado, o hemifulereno ($C_{30}H_{12}$) que tem um número de átomos de carbono menor do que o circuntrideno ($C_{36}H_{12}$) mantém a estabilidade de sua forma geométrica até 600 K, enquanto o último já apresenta variação da forma geométrica a 500 K. Efeitos de borda devido à configuração dos átomos de carbono nas laterais dos *bucky-bowls* influenciam a estabilidade estrutural, o que é compreensível já que o tipo de borda influencia a curvatura das extremidades dos *bucky-bowls*, modificando nas extremidades o grau de mistura dos orbitais π e σ da parte côncava.

2.3 Aprisionamento da L-alanina nos Bucky-bowls

A capacidade dos *bucky-bowls* de aprisionar o aminoácido L-alanina foi estudada através do comportamento da energia de ligação em função da distância relativa entre o centróide do aminoácido e o vértice do *bucky-bowl*, mudando a posição da molécula ao longo de um eixo de simetria perpendicular ao disco definido pela borda do *bucky-bowl*. Foram levadas em consideração três possibilidades de interação com os *bucky-bowls*: grupo –COOH (carboxila) interagindo diretamente com a concavidade, grupo $–NH_2$ (amina) interagindo diretamente com a concavidade, e grupos $–CH_3$ e H interagindo diretamente com a concavidade (ver Fig. 8). Os cálculos foram realizados com o programa DMOL3, no formalismo da teoria do funcional da densidade, usando o funcional de troca e correlação na aproximação da densidade local LDA-PWC. Foi considerado o spin irrestrito, com tratamento explícito para elétrons de caroço. O critério de convergência para cada ciclo auto-consistente foi: variação máxima da energia total de 10^{-5} Hartree de um passo ao outro, força máxima por átomo de 0.002 Hartree/Å, e deslocamento atômico máximo de 0.005 Å. O funcional LDA foi escolhido por estimar melhor interações intermoleculares descritas por forças de van der Walls.

O processo de otimização de geometria foi feito da seguinte maneira: as moléculas a serem retidas (hidrogênio molecular, água e o aminoácido L-alanina) foram colocadas dentro dos *bucky-bowls* e submetidas a um *annealing* clássico, mantendo fixas as posições dos átomos. Após cem ciclos de *annealing* usando o programa FORCITE e o campo de força UNIVERSAL, foi escolhida a estrutura de menor energia. Foram utilizados os seguintes parâmetros de convergência: variação na energia total máxima de 0.001 Kcal/mol, força máxima por átomo menor que 0.5 Kcal/mol, tensão menor que 0.5 GPa, e deslocamento atômico máximo de 0.015 Å. As configurações obtidas a partir dos cálculos clássicos foram utilizadas como configurações iniciais para a realização de novos cálculos de primeiros princípios.

O modo como as moléculas são aprisionadas nos *bucky-bowls* é descrito pela energia de adsorção em função da distância entre o centróide da molécula aprisionada e o vértice dos *bucky-bowls*. Para calcular a energia foi utilizada a relação E_A=E_{BW+X}-(E_{BW}+E_X), onde E_A é a energia de adsorção, E_{BW+X} é a energia total do sistema, E_{BW} é a energia do *bucky-bowl* e E_X é a energia da molécula. Como as estruturas em questão têm relativamente poucos átomos, foi escolhida a base DNP (*Double Numerical Plus Polarization*) que possui excelente acurácia. As moléculas aprisionadas foram movidas a partir da posição otimizada ao longo de um eixo vertical, relativamente à base da molécula. A energia total

foi calculada no modo "*single point*" para cada nova posição. As geometrias otimizadas do hidrogênio molecular, água e o aminoácido L-alanina confinadas nos *bucky-bowls* são apresentadas na Fig. 8.

Devido a mistura reduzida de orbitais π e σ no coranuleno decorrente de sua menor curvatura, entre os *bucky-bowls* estudados é ele que tem o menor poder de aprisionamento para a L-alanina. De fato, para qualquer grupo da L-alanina atraído pela concavidade do coranuleno, o potencial de atração chega no máximo a -0.6 eV, como pode ser visto na Fig. 9. Para os grupos $-CH_3$, $-NH_2$, e $-H$ a distância do aminoácido para a base do coranuleno é sempre cerca de 1.5 Å e cerca de -0.6 eV a profundidade máxima do poço de potencial; para o grupo –COOH o resultado é bem diferente, distância de cerca de 2.0 Å e apenas -0.15 eV na profundidade máxima do potencial, o que indica que o grupo –COOH interage de forma menos intensa com os *bucky-bowls* – ver Fig. 9(a).

Como as profundidades do hemifulereno ($C_{30}H_{12}$) e do acenaftoindacenepiceno ($C_{32}H_{12}$) são similares, as profundidades dos potenciais de interação dos mesmos com a L-alanina também são próximas, como pode ser observado ao se comparar as Figs. 9(b) e 9(c). As pequenas diferenças existentes entre os potenciais e localização dos mínimos para os diferentes grupos deve-se a efeitos de bordas. Por exemplo, como as bordas do acenaftoindacenepiceno são mais abertas do que as do hemifulereno, então o primeiro apresenta mais efeitos de bordas do que o segundo, o que resulta numa maior variação para a localização dos mínimos de energia. Finalmente, como o circumtrindeno é o *bucky-bowl* de maior profundidade entre os estudados, a atração que ele exerce sobre a L-alanina é maior do que aquela exercida pelo coranuleno, hemifureleno e acenaftoindacenepiceno, como pode ser visto ao serem comparadas a Fig. 9(d) com as Figs. 9(a-c).

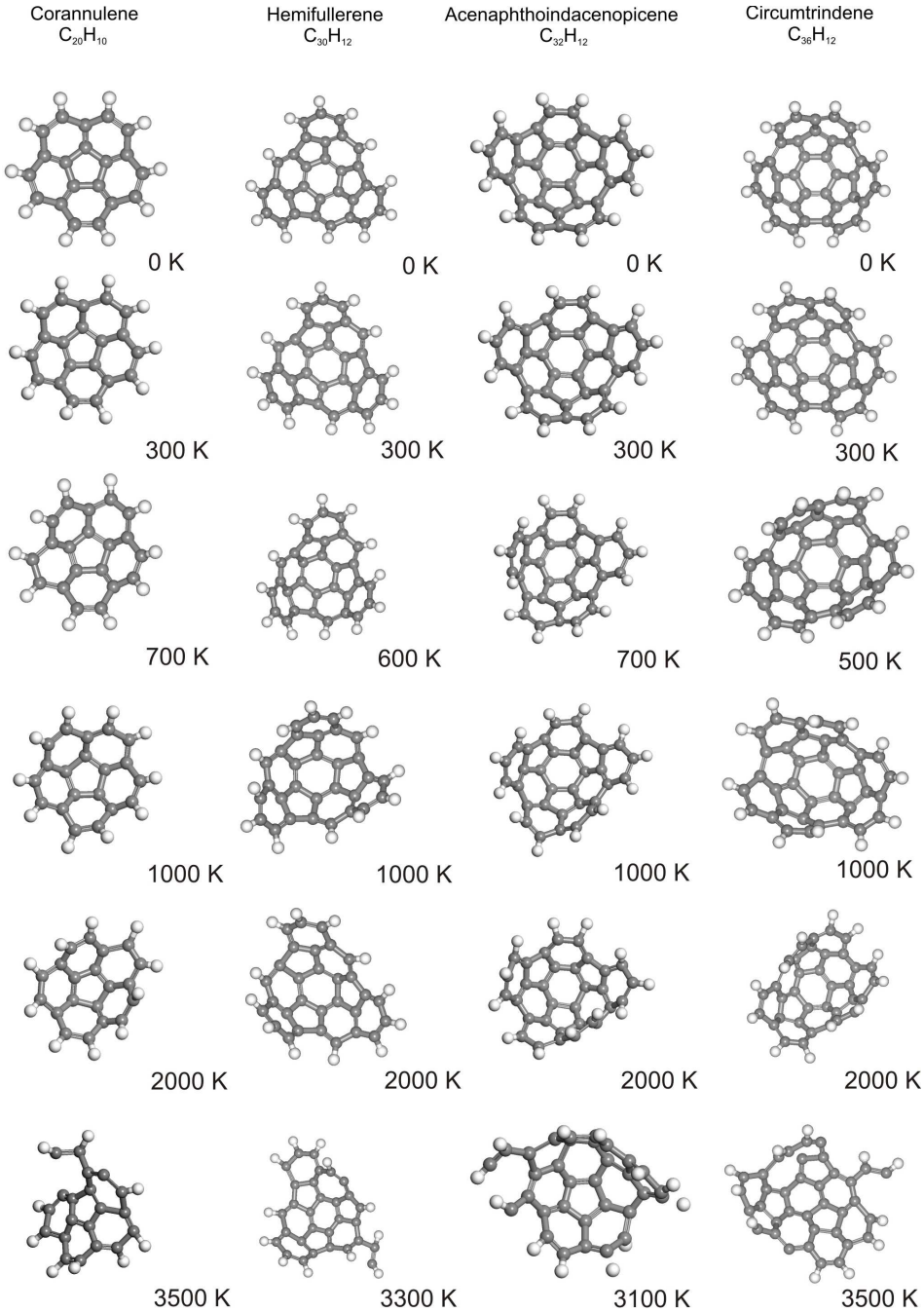

Figura 7: Variação da forma dos *bucky-bowls* coranuleno ($C_{20}H_{10}$), hemifulereno ($C_{30}H_{12}$), acenaftoindacenepiceno ($C_{32}H_{12}$) e circuntrideno ($C_{36}H_{12}$) com a temperatura.

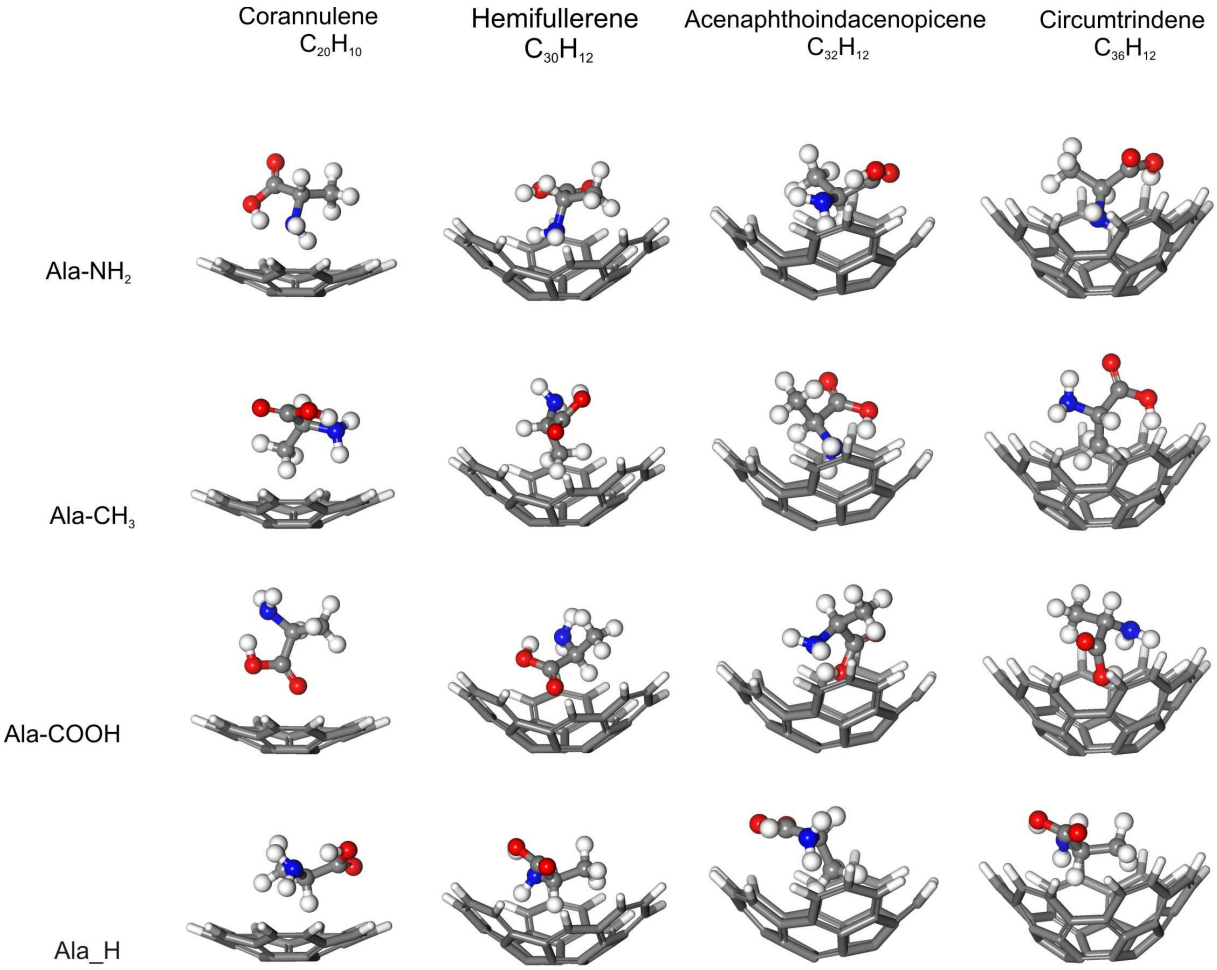

Figura 8: Aprisionamento nos *bucky-bowls* coranuleno ($C_{20}H_{10}$), seguido por hemifulereno ($C_{30}H_{12}$), acenaftoindacenepiceno ($C_{32}H_{12}$) e circuntrideno ($C_{36}H_{12}$) do aminoácido L-alanina via grupo $–NH_2$, $–CH_3$, –COOH e –H.

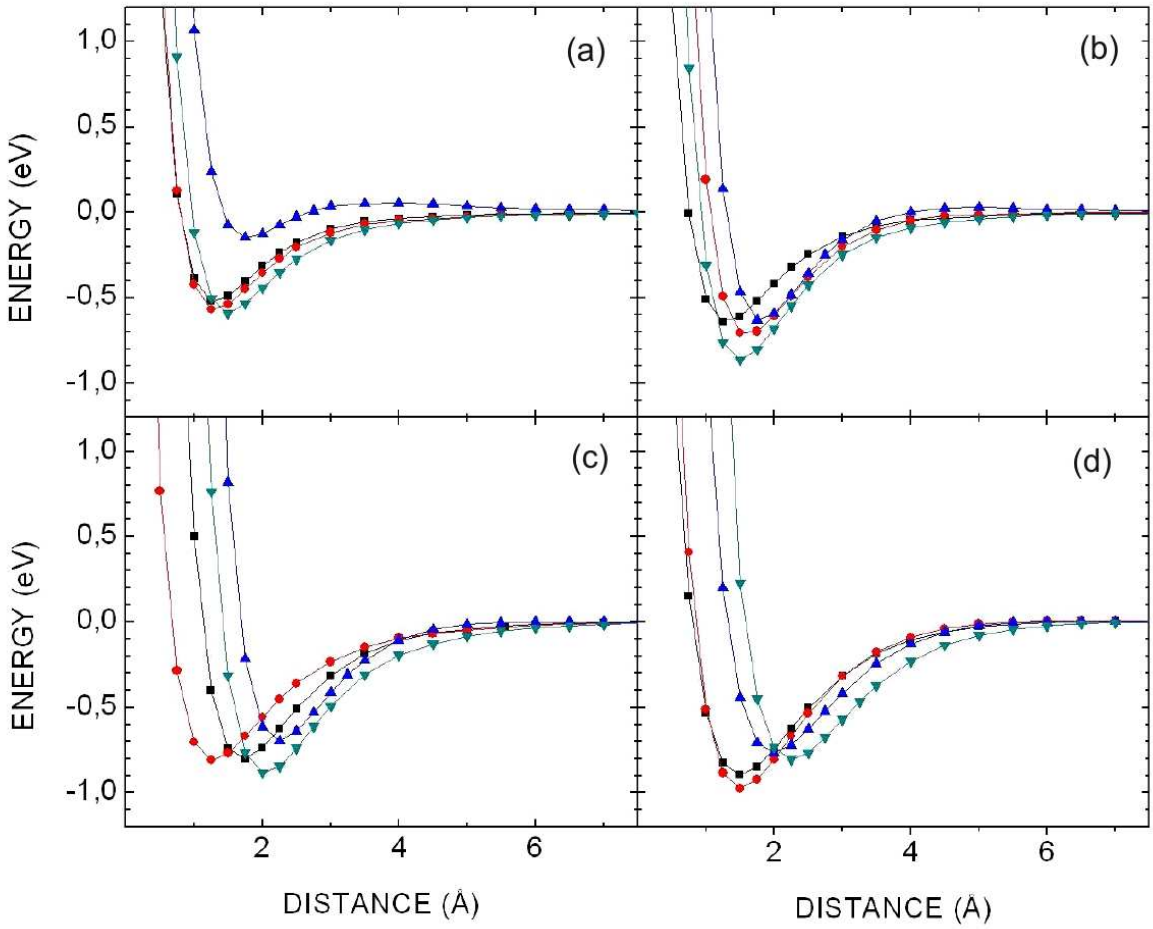

Figura 9: Potencial de confinamento dos *bucky-bowls* (a) coranuleno ($C_{20}H_{10}$), (b) hemifulereno ($C_{30}H_{12}$), (c) acenaftoindacenepiceno ($C_{32}H_{12}$) e (d) circuntrideno ($C_{36}H_{12}$) para hidrogênio molecular (triângulos para baixo)e o aminoácido L-alanina preso pelo grupo –COOH (triângulos para cima), $–NH_2$ (pentágonos) e $–CH_3$ (quadrados).

3 Formação de Agregados de Água

3.1 Introdução

As nuvens cirrus, que são feitas de gelo, cobrem permanentemente 30% da superfície da terra. Sabe-se que elas eliminam moléculas poluidoras como HCl, HNO_3, NH_3, etc. As nuvens polares estratosféricas, particularmente aquelas formadas por gelo, desempenham um papel fundamental no mecanismo da depleção de ozônio na estratosfera da Antártida, no intervalo de altitudes 15-25 km, onde a maior parte do ozônio se localiza durante o inverno. Nesta camada praticamente não existe nenhum radical capaz de atacar ou destruir a camada de ozônio como o Cl, ClO, OH ou O. Ao se reconhecer que o gelo *bulk* expele aproximadamente todas as moléculas com exceção da água, pode se concluir que a superfície de grãos de gelo é reativa. Seus grupos O-H descoordenados (*dangling*) são capazes de fixar facilmente moléculas como HCl ou $ClONO_2$, que são relativamente abundantes, mas inativas com respeito ao ozônio. Como estas moléculas posteriormente são transformadas em radicais que atacam o ozônio é uma questão que ainda não recebeu resposta definitiva [54].

Uma solução possível para esse problema é a formação de moléculas Cl_2 após a série de reações apresentada na Fig. 10, onde ligações de hidrogênio desempenham um papel central. O processo começa (I) com a adsorção sobre a superfície de um grão de gelo de uma molécula de $ClONO_2$ que se transforma em HNO_3 e HOCl (II). No passo III, a molécula de HNO_3 é removida da superfície de gelo enquanto uma molécula de HCl forma uma ligação de hidrogênio com uma molécula de H_2O próxima e é ionizada. A reação desse grupo ionizado com a molécula de HOCl produz uma molécula de Cl_2 adsorvida no gelo (IV). Esta reação ocorre em temperaturas baixas, inferiores a 188 K, de maneira que as moléculas Cl_2 recém-formadas podem permanecer nas nuvens polares estratosféricas durante todo o inverno antes de ser decompostas em radicais Cl pela luz solar na primavera, que é quando aparece o buraco na camada de ozônio sobre a Antártica, a única região da Terra onde estas drásticas condições podem ser encontradas.

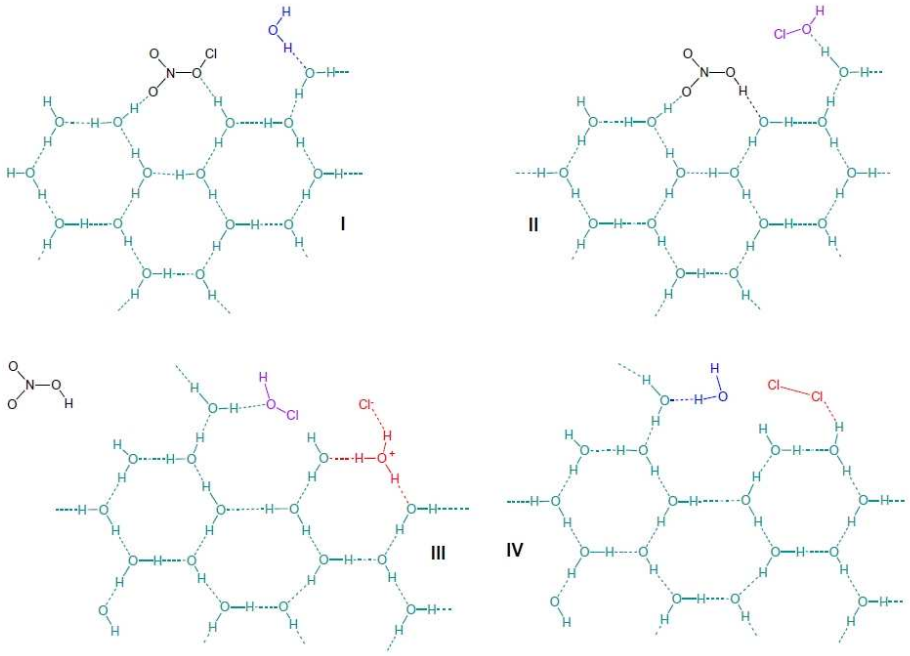

Figura 10: Seqüência de reações proposta para a formação de moléculas de Cl_2 a partir dos poluentes HCl a $ClONO_2$ na atmosfera. Figura retirada de [54].

Podemos pensar, olhando para a Fig. 10, na existência de planos estáveis de moléculas de água, neste caso formados a partir de agregados hexagonais de moléculas de água. Mas por que apenas agregados hexagonais dariam origem a planos de água estáveis? Não poderia também existir planos de água estáveis formados a partir de agregados triangulares, quadráticos, pentagonais, etc? Um passo fundamental seria então se investigar a estabilidade estrutural destes diferentes tipos de agregados de moléculas de água. Uma revisão bibliográfica indica uma ampla literatura já existente sobre agregados de moléculas de água (water clusters), que são chamados de dímeros, trímeros, tetrameros, pentameros, hexameros, etc de moléculas de água [55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62]. A Fig. 11 apresenta as estruturas das conformações mais estáveis de agregados de água.

Por outro lado, estudos de difração de raios-X [63, 64] mostraram que a água pode preencher o espaço interno de nanotubos de carbono de paredes simples abertos nas extremidades em condições ambientes, e congela na forma de sólidos cristalinos que são denominados de nanotubos de gelo. Simulações de dinâmica molecular do comportamento da água encapsulada em nanotubos de carbono sugeriram também a formação ordenada de novas fases de gelo não existentes em bulk (nanotubos de gelo) [65], enquanto estudos *ab initio* das propriedades estruturais [66] e da densidade de estados [67] destes nanotubos foram realizados, demonstrando que: (i) o empilhamento de aglomerados de agregados de

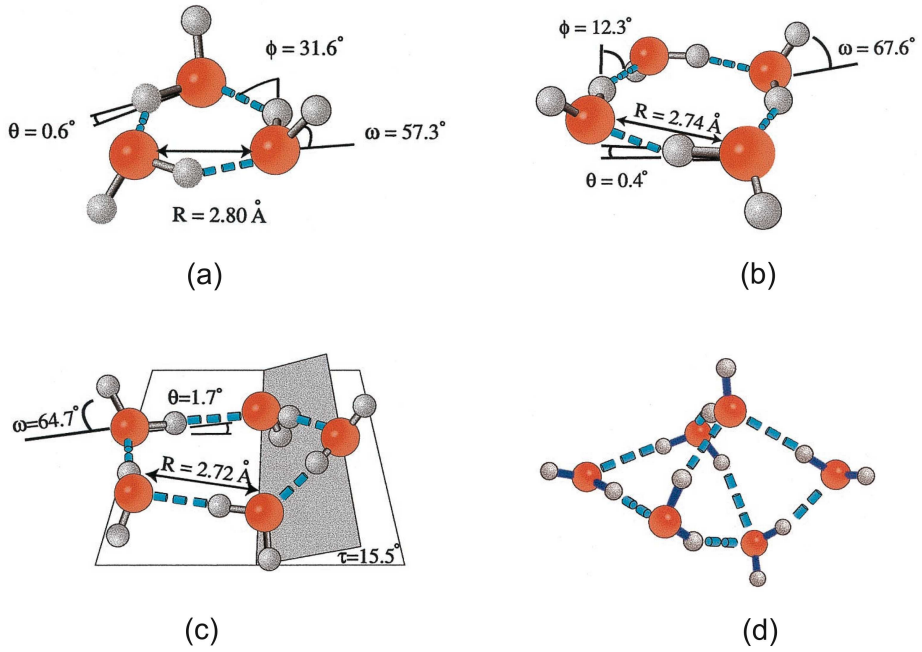

Figura 11: Estruturas de equilíbrio de trímeros (a), tetrâmeros (b), pentâmeros (c), e hexâmeros (d) de água. Figura retirada de [55].

água dá origem a a nanotubos de gelo estáveis; (ii) que o *gap* de energia dos nanotubos de gelo pentagonais e hexagonais é da ordem de 5 eV, similar ao do gelo *bulk* Ih. Finalmente, extensivas simulações de dinâmica molecular demonstraram recentemente o diagrama de fases da água nos nanotubos de carbono [68].

3.2 Metodologia de cálculo

o procedimento nos cálculos dos agregados de água foi o seguinte: primeiro foi construída uma molécula de água e sua geometria foi otimizada usando o código DMOL3 usando o funcional GGA-PBE e o conjunto de base DNP. Depois foram feitas cópias dessa molécula criando trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e hexâmeros. Essas estruturas foram então sobrepostas em duas camadas formando pontes de hidrogênio. Seguiu-se uma nova otimização de geometria com o DMOL3 e o cálculo da energia potencial de interação em função da distância entre os centróides das camadas.

A dinâmica molecular partiu das estruturas otimizadas com o DMOL3, usando um *ensemble* NVE e o campo de força COMPASS disponível no código FORCITE. A temperatura foi ajustada de modo a se observar uma interessante transição de fase (76 K para três tetrâmeros e 1 K para dois e quatro trímeros). O passo da simulação de dinâmica foi

de 1.2 fs com um tempo total de simulação de 240 ps.

3.3 Resultados e discussão

Inicialmente trímeros de água com todos os átomos no mesmo plano foram montados (topo da Fig. 12). Após buscar a convergência da geometria para um mínimo da energia total, foram obtidas duas estruturas estáveis com energia de formação próximas, uma planar e outra levemente não-planar (Fig. 12, lado esquerdo). Foi feito em seguida o empilhamento dos trímeros planares e não-planares em camadas (centro da Fig. 12) e o potencial de interação entre as camadas de trímeros planares e não-planares foi calculado (lado esquerdo da Fig. 12), revelando que o empilhamento de trímeros não-planares (que exibe três ligações de hidrogênio entre as camadas) é mais estável do que o empilhamento dos trímeros planares. Isto ocorre por que o desvio em relação a uma geometria plana ajuda a aumentar o número e a intensidade das interações entre camadas. De fato, pode-se observar que, apesar de a distância O–H é ser menor no caso de trímeros planares em comparação com os trímeros não-planares, a energia da interação entre camadas é maior para os últimos. Este resultado fornece a base para se entender por que os trímeros dos nanotubos de água não são planares, exibindo quiralidade.

No empilhamento de tetrâmeros de água obtivemos estabilidade somente para o empilhamento de agregados planares, como pode ser visto na Fig. 13. Já que existem quatro ligações de hidrogênio originando o empilhamento, o potencial de interação entre tetrâmeros planares empilhados é ligeiramente mais forte do que o de trímeros planares empilhados. Os empilhamentos de pentâmeros e hexâmeros são apresentados nas Fig. 14 e 15, respectivamente. Devido ao aumento do número de ligações de hidrogênio entre camadas, a energia de interação entre os planos de pentâmeros é mais forte (fraca) do que a energia de interação entre os planos de tetrâmeros (hexâmeros).

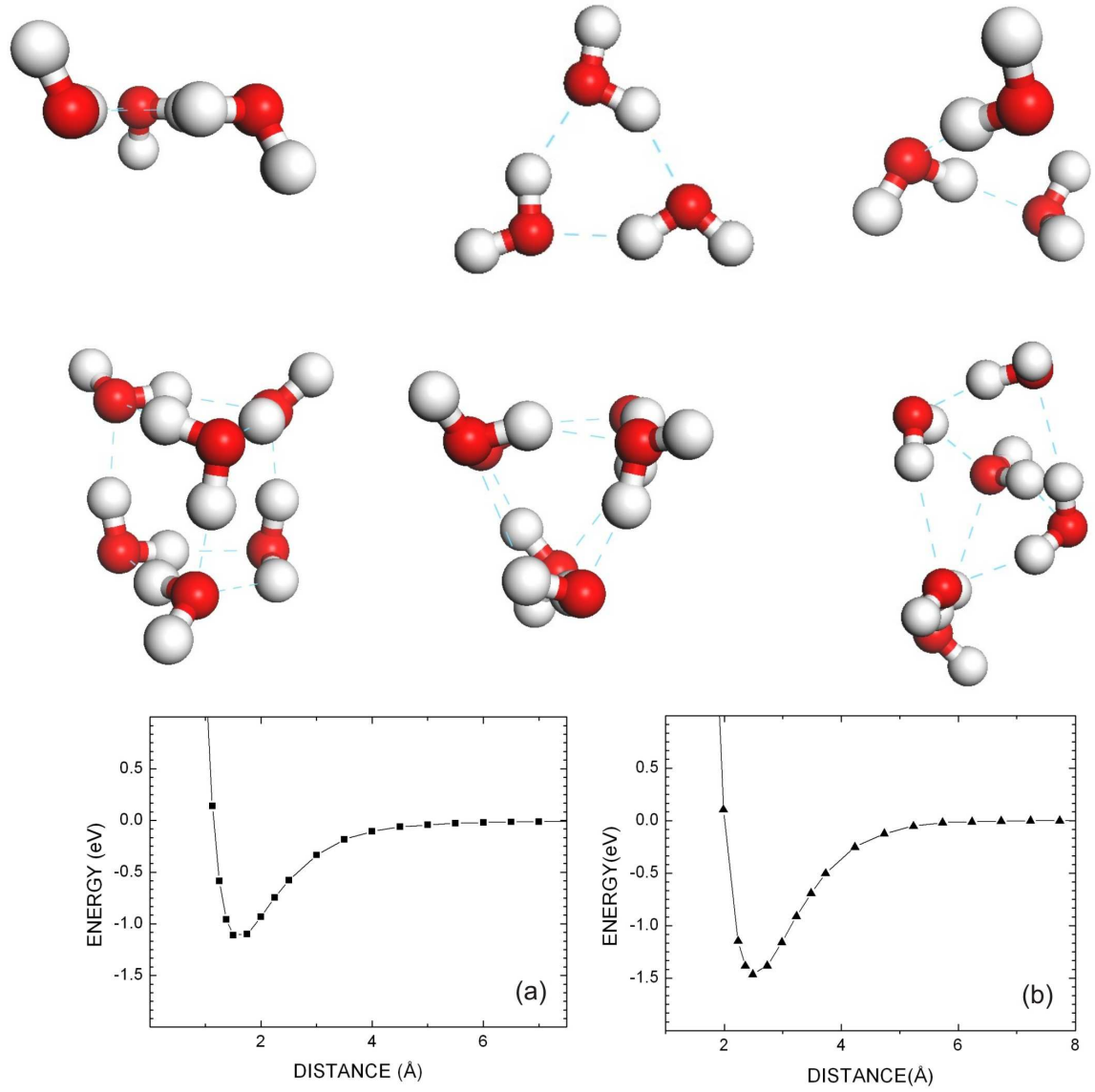

Figura 12: Topo: vista lateral (esquerda) e de topo (centro) do trímero de água com oxigênios no mesmo plano, e vista lateral do trímero de água não-planar (direita); Meio: vista lateral (esquerda) e de topo (centro) do empilhamento de dois trímeros de água com oxigênios no mesmo plano, e vista lateral do empilhamento de trímeros de água não-planares (direita); Embaixo: potencial de interação relativo ao empilhamento de dois trímeros de água com oxigênios no mesmo plano (esquerda, quadrados) e não-planares (direita, triângulos).

Finalmente, apresentamos na Fig. 16 a evolução temporal da estrutura de planos empilhados de aglomerados de água em uma série de dinâmicas moleculares com diferentes temperaturas. Observa-se que para T=1 K duas camadas de trímeros empilhados transformam-se após 10 ps da dinâmica em um hexâmero planar. Também a T=1 K obtém-se que quatro planos de trímeros empilhados transformam-se após 7.5 ps em três planos de tetrâmeros empilhados. Por outro lado, para T=76 K, três planos de tetrâmeros empilhados se transformam em dois planos de hexâmeros empilhados após 480 ps de tempo simulado. Estes resultados indicam que cristais cúbicos de gelo (que possuem camadas

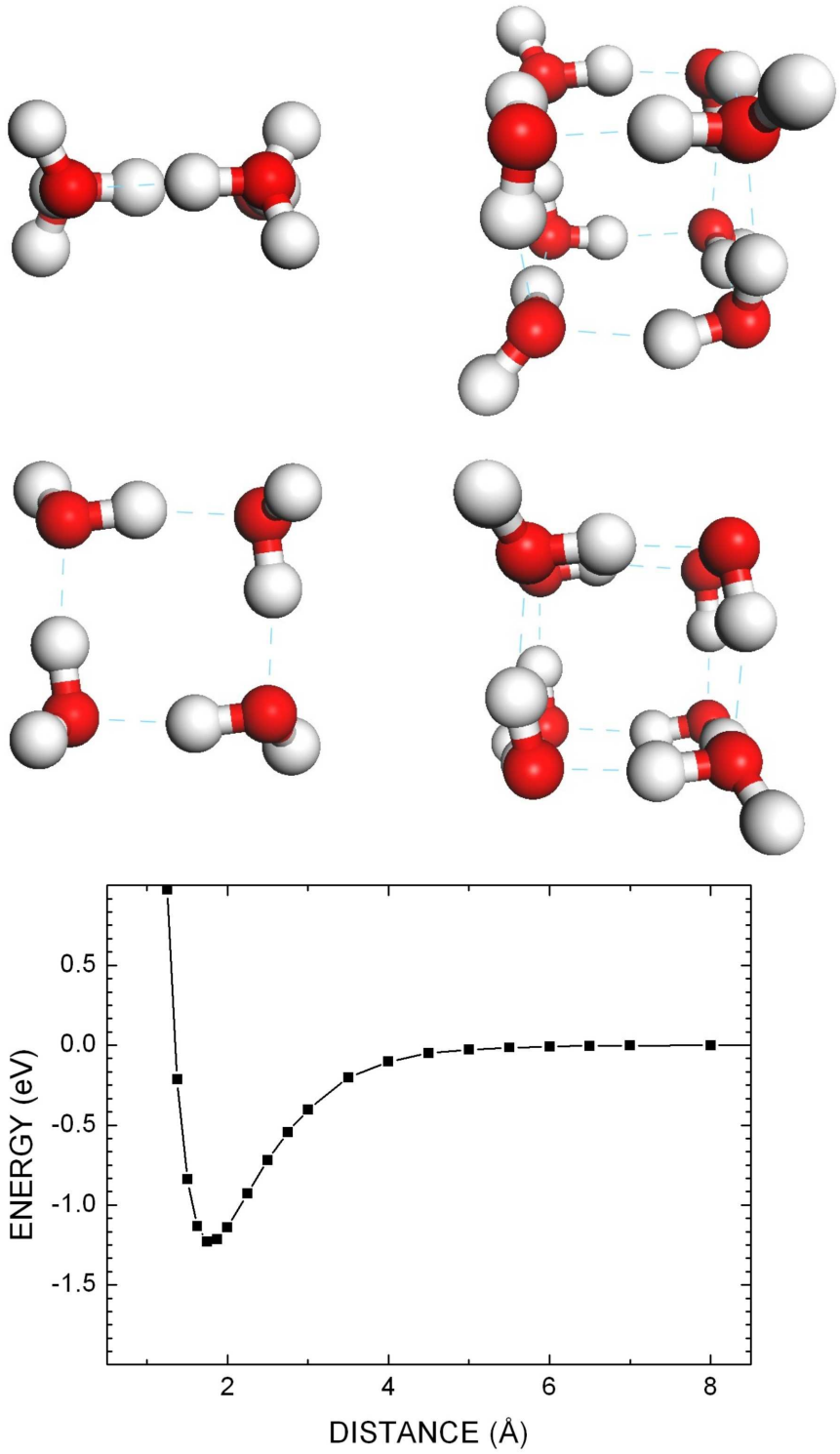

Figura 13: Topo: vista lateral de um tetrâmero de água com oxigênios no mesmo plano (esquerda), e vista lateral do empilhamento de dois tetrâmeros de água com oxigênios no mesmo plano (direita); Meio: vista de topo de um tetrâmero de água com oxigênios no mesmo plano (esquerda), e vista de topo do empilhamento de dois tetrâmeros de água com oxigênios no mesmo plano (direita); Embaixo: potencial de interação relativo ao empilhamento de dois tetrâmeros de água com oxigênios no mesmo plano.

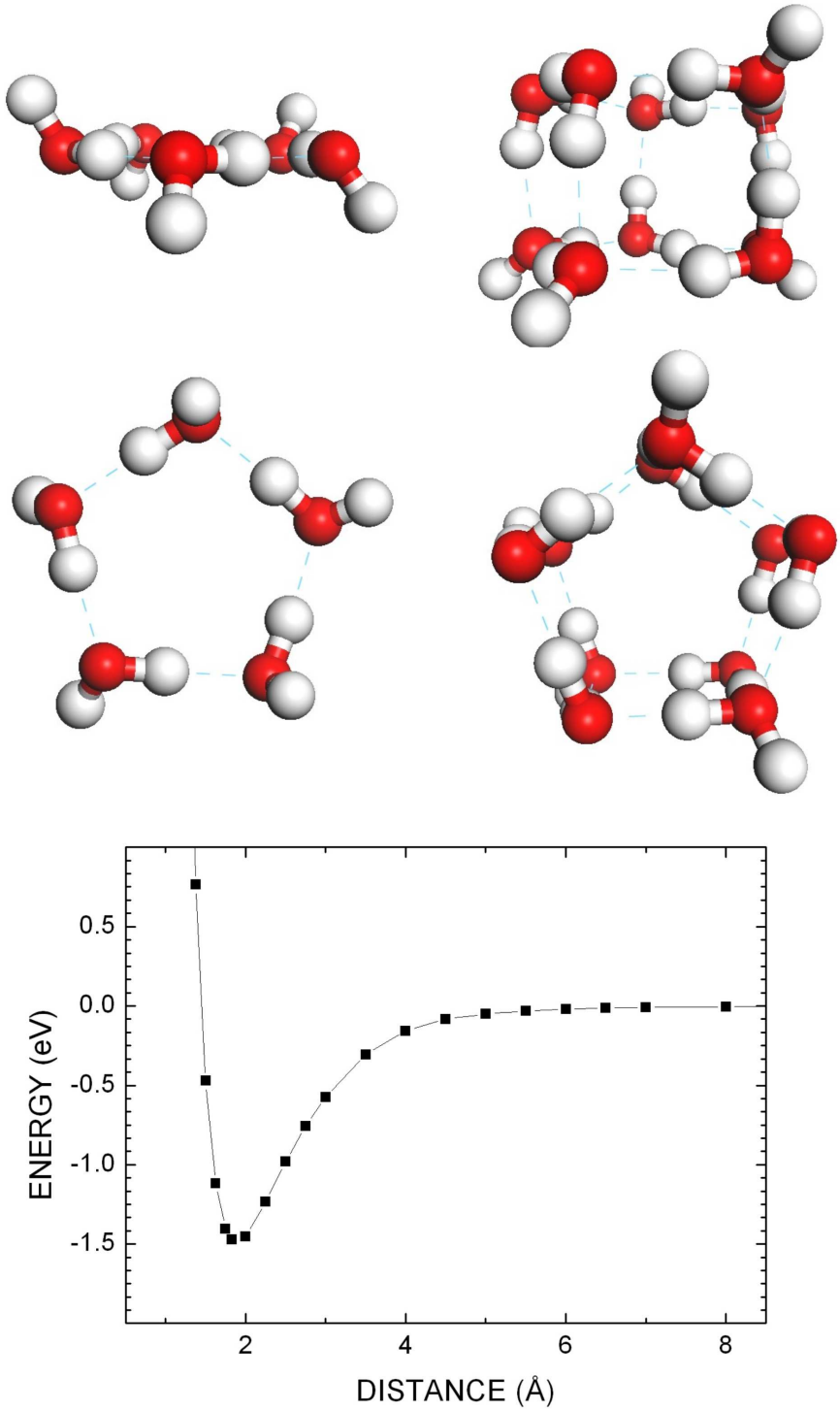

Figura 14: Topo: vista lateral de um pentâmero de água com oxigênios no mesmo plano (esquerda), e vista lateral do empilhamento de dois tetrâmeros de água com oxigênios no mesmo plano (direita); Meio: vista de topo de um pentâmero de água com oxigênios no mesmo plano (esquerda), e vista de topo do empilhamento de dois pentâmeros de água com oxigênios no mesmo plano (direita); Embaixo: potencial de interação relativo ao empilhamento de dois pentâmeros de água com oxigênios no mesmo plano.

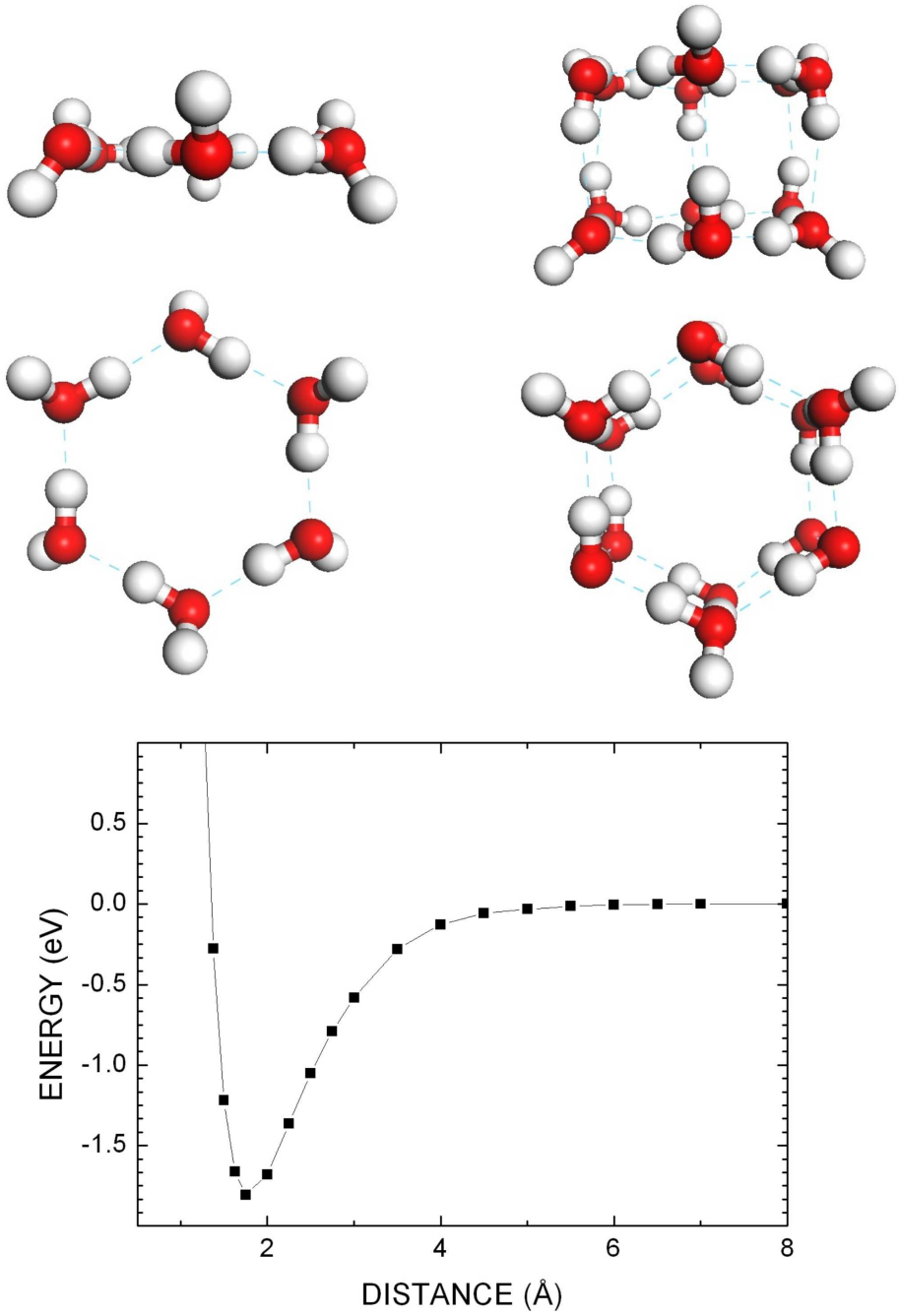

Figura 15: Topo: vista lateral de um hexâmero de água com oxigênios no mesmo plano (esquerda), e vista lateral do empilhamento de dois hexâmeros de água com oxigênios no mesmo plano (direita); Meio: vista de topo de um hexâmero de água com oxigênios no mesmo plano (esquerda), e vista de topo do empilhamento de dois hexâmeros de água com oxigênios no mesmo plano (direita); Embaixo: potencial de interação relativo ao empilhamento de dois hexâmeros de água com oxigênios no mesmo plano.

formados por hexâmeros) são estáveis, enquanto cristais hexagonais de gelo (que possuem planos formados por tetrâmeros) são metaestáveis, o último transformando-se no primeiro através de uma transição da forma do agregado.

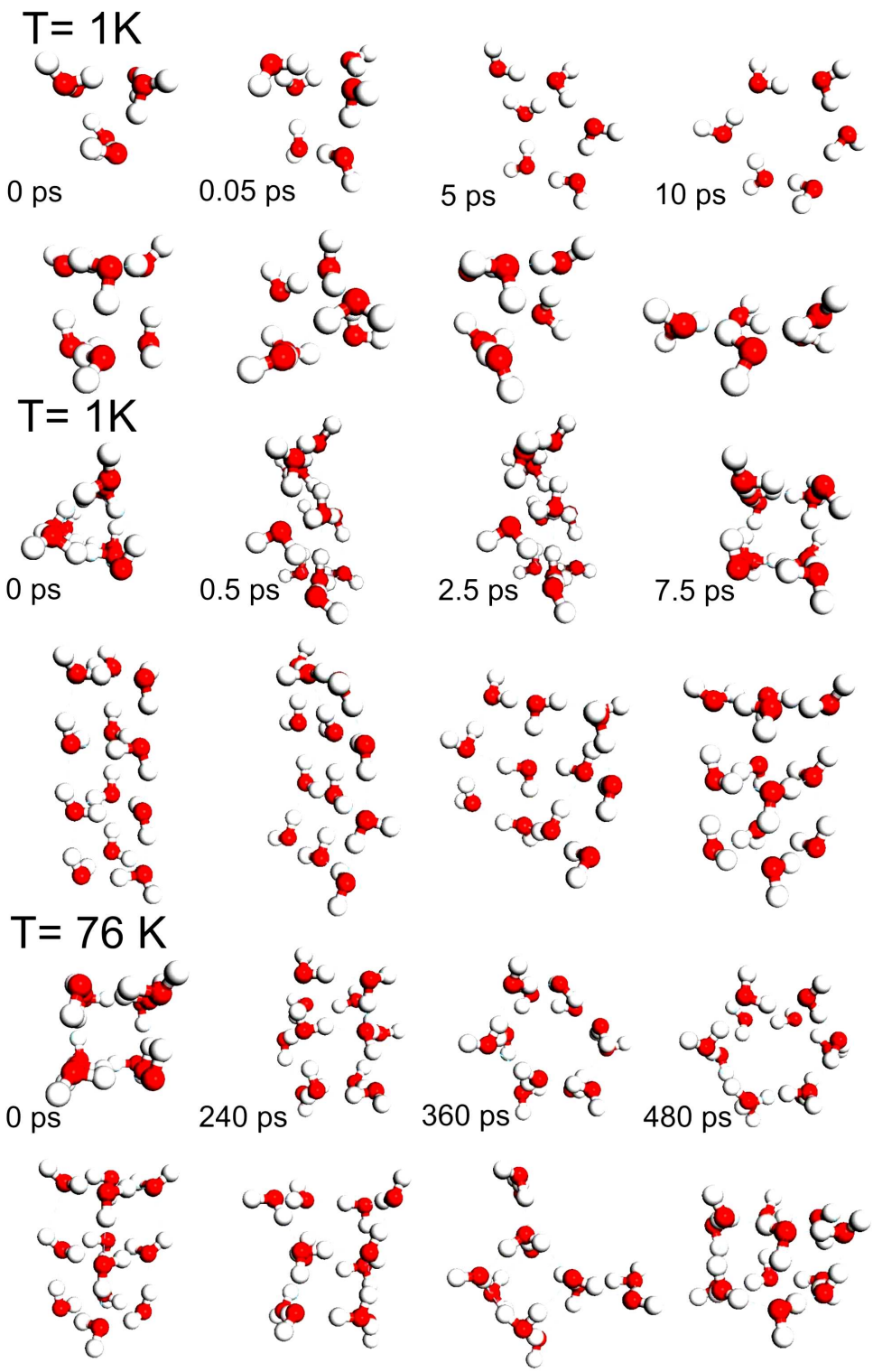

Figura 16: Topo: T=1 K, evolução temporal 0 – 10 ps da transição de um empilhamento de dois trímeros de água para um hexâmero de água com oxigênios no mesmo plano; Meio: T=1 K, evolução temporal 0 – 7.5 ps da transição de um empilhamento de quatro trímeros de água para três tetrâmeros de água com oxigênios no mesmo plano; Embaixo: T=76 K, evolução temporal 0 – 480 ps da transição de um empilhamento de três tetrâmeros de água para dois hexâmeros de água com oxigênios no mesmo plano.

4 Nanocones de carbono aninhados

4.1 Introdução

Os nanocones de carbono (NCCs) são estruturas nanométricas encurvadas que aparecem durante o processo de síntese de nanotubos de carbono e novelos de nanotubos [25, 26, 27]. Dependendo da capacidade de prevenir a formação de valências soltas (*dangling bonds*) [28], a ponta do nanocone pode ser fechada ou aberta. O ângulo de abertura de um nanocone simples é definido pelo número de defeitos topológicos em sua ponta. Considerando nanocones construídos a partir de folhas de grafeno com defeitos topológicos criados por n ($n = 1, \ldots, 5$) pentágonos de carbono que substituem hexágonos, e usando o teorema de Euler, pode-se mostrar que apenas quatro ângulos de abertura são possíveis: 19.2 °, 38.9 °, 60.0 °, 83.6 °, e 112.9 ° [27, 29, 30]. Em geral, para um dado ângulo de abertura, diferentes distribuições de pentágonos são possíveis, o que produz diferentes isômeros. Outras classes de nanocones com curvatura positiva dotados de arranjos quadrados e triangulares de carbono em suas pontas também foram reportadas na literatura [31, 32]. Os nanocones aparecem cobrindo as extremidades de nanotubos de carbono ou como estruturas livres, que podem se encontrar isoladas ou empilhadas [25, 26, 33, 34, 35, 36]. Estruturas com três pentágonos em suas pontas (ângulo de abertura de 60.0 °) são as mais abundantes depois do processo de nucleação [37].

A teoria do funcional da densidade (*Density functional theory*, DFT), cálculos de orbital molecular semiempíricos e análises do vetor axial de orbitais π (π-*orbital axis vector*, POAV) foram utilizadas para estudar as energias e geometrias de NCCs isolados. Uma previsão teórica é que as estruturas com ponta formada por (1,1) pentágonos são mais estáveis que as estruturas com (2,0) pentágonos [38]. A correlação entre a estrutura eletrônica e a geometria cônica também foi estudada usando uma abordagem *tight-binding* onde a densidade local de estados (*Local Density of States* - LDOS) foi obtida e através de cálculos *ab initio* da densidade eletrônica dos NCCs [39]. A LDOS exibiu picos pronunciados e bastante estreitos relacionados com a configuração particular de pentágonos

na ponta do nanocone, que cria estados eletrônicos ressonantes. Para algumas geometrias especiais, esses estados ressonantes localizam-se bastante perto da energia de Fermi, e contribuem para reforçar as propriedades de emissão de campo dos nanocones, uma característica valiosa para potenciais aplicações em nanotecnologia [40, 41]. Efeitos de curvatura em pontas de nanocones contendo pentágonos, heptágonos e hexágonos foram investigados por Charlier e Rignamese [39]. Navia *et al.* realizaram cálculos sistemáticos das propriedades eletrônicas de NCCs de ponta aberta e ponta fechada usando um hamiltoniano sp *tight-binding* apropriado [28]. As propriedades eletrônicas dos NCCs foram descritas localmente variando o tamanho e a simetria, sendo constatado que a simetria dos sítios de borda nos nanocones de ponta aberta (zig-zag ou *armchair*) possui um papel crucial na determinação da estrutura eletrônica [28].

O *annealing* térmico de nanofibras grafíticas cônicas produziu estruturas coalescentes com anéis de carbono pentagonais e heptagonais localizados nas paredes cauterizadas de cones adjacentes [42]. Um modelo molecular para tais estruturas foi proposto e utilizado para calcular suas propriedades eletrônicas usando uma abordagem local autoconsistente baseada em um hamiltoniano *tight-binding* realista [42]. Os cálculos mostraram que os nanocones que sofreram coalescência se comportam como condutores, e uma análise de densidade de estados local (LDOS) mostrou que a estrutura eletrônica é bastante sensível a mudanças de curvatura. [42].

Considerando que foi proposto o uso de NCCs como pontas nanométricas para a microscopia de varredura de pontas (*Scanning Probe Microscopy* - SPM) com base nas propriedades eletrônicas de nanocones simples [39], a melhoria nas características de emissão de nanocones de ponta fechada empilhados [43, 40, 44, 45] nos motivou a investigar essas nanoestruturas. No caso de NCCs empilhados de modo co-axial com ângulos de abertura idênticos (ver parte superior da Fig. 17), as posições de equilíbrio que encontramos estão em bom acordo com aquelas obtidas adotando a aproximação do contínuo, que substitui os átomos de carbono por uma distribuição contínua de elementos interagentes sobre a superfície do nanocone e usa o potencial de Lenard-Jones [46]. Em alguns casos, quando os NCCs empilhados possuem ângulos diferentes, o eixo de simetria do nanocone mais interno (A) inclina-se em relação ao eixo de simetria do nanocone mais externo (B, ver Fig. 17(f,g,h)). Esta inclinação depende dos ângulos de abertura e do número de átomos de A não contidos dentro do volume delimitado pela superfície de B. Em tais circunstâncias, uma comparação direta com as geometrias de equilíbrio obtidas por Baowan e Hill [46] não é possível, uma vez que seu modelo não prevê a possibilidade de inclinação.

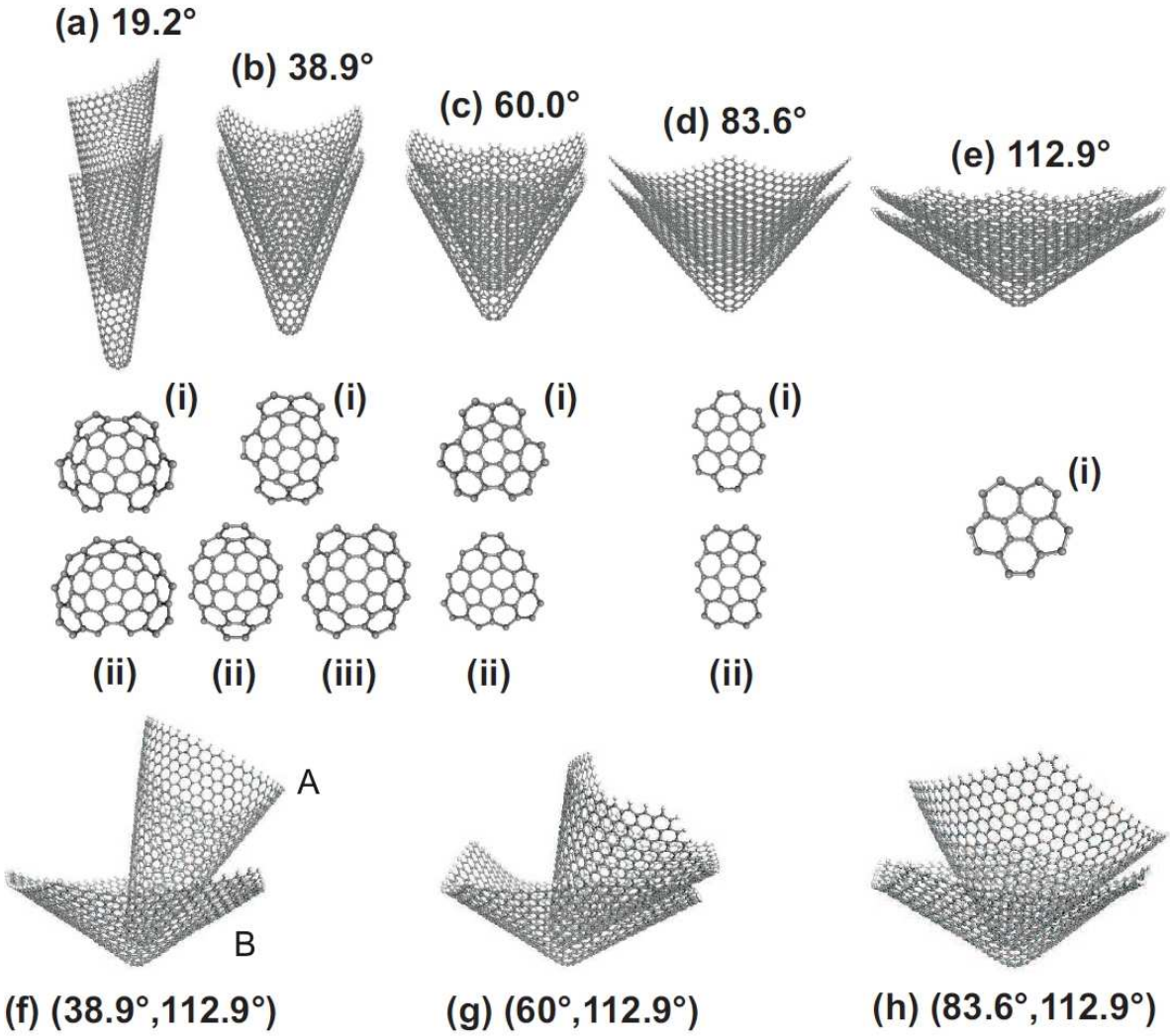

Figura 17: Acima: NCCs empilhados com mesmo ângulo de abertura, cada NCC com cerca de 1000 átomos de carbono. Ângulos de abertura: (a) 19.2 °, (b) 38.9 °, (c) 60.0 °, (d) 83.6 °, e (e) 112.9 °. Meio: configurações de pentágonos na ponta compatíveis com cada ângulo de abertura (isômeros). Abaixo: empilhando nanocones de carbono com ângulos de abertura diferentes: (f) (38.9 °,112.9 °), A é o NCC mais interno e B é o NCC mais externo, (g) (60.0 °,112.9 °), e (h) (83.6 °,112.9 °).

As geometrias dos nanocones de carbono com número variável de átomos de carbono e ângulos de abertura θ de 19.2°, 38.9°, 60.0°, 83.6°, e 112.9° foram construídas no computador. Pares de NCCs com número idêntico de átomos de carbono foram empilhadas ao longo de um eixo co-axial para serem utilizadas como ponto de partida para as simulações. Configurações distintas de pentágonos nas pontas dos nanocones compatíveis com um dado ângulo de abertura (isômeros) são exibidas na parte do meio da Fig. 17. Existe uma única forma de ponta para $\theta = 19.2°$, dois isômeros para $\theta = 38.9°, 60.0°, 112.9°$, e três isômeros para $\theta = 83.6°$.

4.2 Metodologia de cálculo

Para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanocones aninhados, simulações de dinâmica molecular clássica (DM) e cálculos *tight-binding* baseados em DFT (DFTB) foram efetuados. NCCs empilhados de modo co-axial estáveis são formados quando os nanocones possuem o mesmo ângulo de abertura, como na Fig. 17(a–e). Os nanocones mais internos inclinam-se quando seus ângulos de abertura são menores que o ângulo de abertura do nanocone mais externo (Fig. 17(f–h)). Este tipo de empilhamento é descrito aqui usando a notação (ângulo de abertura do nanocone A, ângulo de abertura do nanocone B).

A maior vantagem das simulações de dinâmica molecular clássica em comparação com suas equivalentes quânticas é a possibilidade de estudar sistemas grandes, com centenas de milhares ou mesmo milhões de átomos. Por conta disso, tal abordagem foi escolhida aqui para estimar as principais características estruturais e interações de NCCs empilhados com milhares de átomos. Os cálculos de dinâmica molecular foram realizados da seguinte forma: primeiramente uma série de NCCs foram preparados e suas geometrias foram otimizadas usando o campo de força UNIVERSAL disponível no código FORCITE. Em seguida, as melhores geometrias de nanocones correspondendo a mínimos da energia total foram submetidas a simulações de *annealing* térmico (*annealing* 1) para melhorar sua qualidade, pois alguns dos nanocones otimizados na primeira etapa podem ter caído em um mínimo local de energia, metaestável, que não corresponde ao mínimo global da hipersuperfície de energia total. Os melhores NCCs encontrados após o processo de *annealing* foram empilhados ao longo de um mesmo eixo co-axial em pares, com a distância inicial entre as suas pontas determinada pela referência [46]. Uma nova otimização de geometria foi então realizada para cada par de nanocones empilhados, seguida por um novo *annealing* (*annealing* 2) para encontrar uma geometria a mais próxima possível do

mínimo de energia global. A partir das estruturas de energia mais baixa do *annealing* 2 para NCCs com mesmo ângulo de abertura, as energias totais em função da distância entre as pontas foram calculadas, com os nanocones sendo rigidamente deslocados ao longo do eixo co-axial. Para as otimizações de geometria, os limiares de convergência (adotando uma janela de convergência de três ciclos) foram: variação na energia total menor que 0.001 kcal/mol, força máxima por átomo de 0.5 kcal/mol/Å, *stress* máximo de 0.5 GPa, e deslocamento atômico máximo de 0.015 Å. Contribuições de van der Waals e eletrostáticas por átomo para a energia total foram consideradas, com raio de corte de 15.5 Å. Para cada estrutura foram realizados, ao longo dos cálculos de *annealing*: 20 ciclos de *annealing* com 50 elevações de temperatura e 100 passos dinâmicos por elevação, dentro do *ensemble* canônico (NVT) com temperatura inicial de 100 K e temperatura de meio de ciclo igual a 2600 K. O passo de tempo foi de 0.8 fs e uma otimização de geometria foi realizada para a configuração de menor energia encontrada em cada ciclo de *annealing*.

Com o propósito de estudar a estrutura eletrônica dos NCCs alinhados também foram feitos cálculos dentro do método *tight-binding* baseado em DFT (DFTB) [47] através do código DFTB+ [48]. O formalismo DFTB autoconsistente é construído a partir de uma expansão de segunda ordem na flutuação da densidade de carga da energia total de Kohn-Sham. A aproximação de ordem zero é equivalente a um cálculo *tight-binding* não-autoconsistente, enquanto a correção de segunda ordem produz uma expressão livre de parâmetros para os elementos da matriz hamiltoniana generalizada, modificada por uma redistribuição autoconsistente das cargas de Mulliken (Self-Consistent Charging). O custo computacional de um cálculo DFTB é muito menor que o de um cálculo equivalente no formalismo DFT, o que permite que sistemas com centenas ou até milhares de átomos possam ser investigados através desse método. Para os NCCs uma série de otimizações de geometria DFTB foi realizada usando o algoritmo do gradiente conjugado com componente máxima de força por átomo igual a 2×10^{-3} eV/Å. O hamiltoniano DFTB foi calculado com a opção de autoconsistência de carga (SCC) ativada, admitindo uma diferença máxima de carga entre dois ciclos igual a 10^{-5} vezes a carga do elétron livre. Os estados de momentum angular mais alto para os átomos de C e H correspondem aos orbitais s e p, respectivamente. A carga total das estruturas é zero e não há polarização de *spin*. Os níveis eletrônicos foram preenchidos usando uma distribuição de Fermi com temperatura de 100 K e o conjunto de parâmetros de Slater-Koster mio-0-1 para pares de átomos foi adotado [49, 50]. Efeitos de dispersão foram ignorados, o que significa que os resultados devem ser vistos como uma primeira aproximação que revela apenas tendências de comportamento na estrutura eletrônica [53].

4.3 Resultados e discussão

Como efeitos de tamanho podem modificar notavelmente as propriedades de nanoestruturas de carbono [51], o seu papel na descrição da estrutura eletrônica de NCCs simples foi investigado [52], como sugerido por [42]. Os resultados mostram que os efeitos de tamanho são muito importantes quando o número de átomos de carbono é menor que 1000. O padrão de LDOS perto do nível de energia de Fermi não muda apreciavelmente quando o número de átomos de carbono é maior ou da ordem de 2000 [52], o que está de acordo com o número de átomos de carbono (2,000–2,500) nos nanocones necessário para evitar o efeito de valências soltas (*dangling bonds*) sobre as propriedades eletrônicas [39], e os cálculos para cones finitos e infinitos de Munõz-Navia *et al.* [42]. Isto assegura que para minimizar efeitos de tamanho nos cálculos das propriedades eletrônicas dos NCCs aninhados, o número de átomos de carbono em cada nanocone deve ser pelo menos próximo de 2000.

Os cálculos de dinâmica molecular efetuados aqui mostram que dois NCCs semelhantes possuem o mesmo eixo de simetria quando o número de átomos de carbono em cada um é maior ou da ordem de 1000. No entanto, alguma inclinação do eixo simetria do NCC interno em relação ao eixo de simetria sempre aparece quando o número de átomos de carbono em ambos os NCCs é < 1000, principalmente para ângulos pequenos. O aninhamento co-axial de NCCs iguais com ângulos de abertura 19.2°, 38.9°, 60.0°, 83.6°, e 112.9° aparece no topo da Fig. 17. Se o ângulo do NCC interno é menor que o ângulo do NCC externo, o aninhamento de NCCs diferentes produz um NCC interno inclinado em relação ao eixo de simetria do NCC externo, como mostra a parte de baixo da Fig. 17 para os NCCs aninhados (19.2°,60.0°), (38.9°,83.6°), e (60.0°,112.9°). Para descrever a energia potencial de interação dos NCCs aninhados, é preciso garantir a presença de átomos de carbono em quantidade suficiente em cada nanocone para que a densidade de energia de interação entre átomos em paredes adjacentes seja estimada de modo adequado. Assim, uma boa descrição da posição de equilíbrio e da energia potencial de interação de NCCs aninhados pode ser obtida.

A Fig. 18 descreve a energia de interação DFTB entre dois nanocones com mesmo ângulo de abertura, 19.2°, contendo um número de átomos de carbono N_C variando de aproximadamente 1000 até 2500. O que se observa é que o poço de potencial de interação se aprofunda com o aumento de N_C. Isto era de se esperar, uma vez que o aumento no número de átomos implica no aumento da área de interação entre as paredes adjacentes dos nanocones. A localização do mínimo do poço de potencial, ou seja, a distância entre

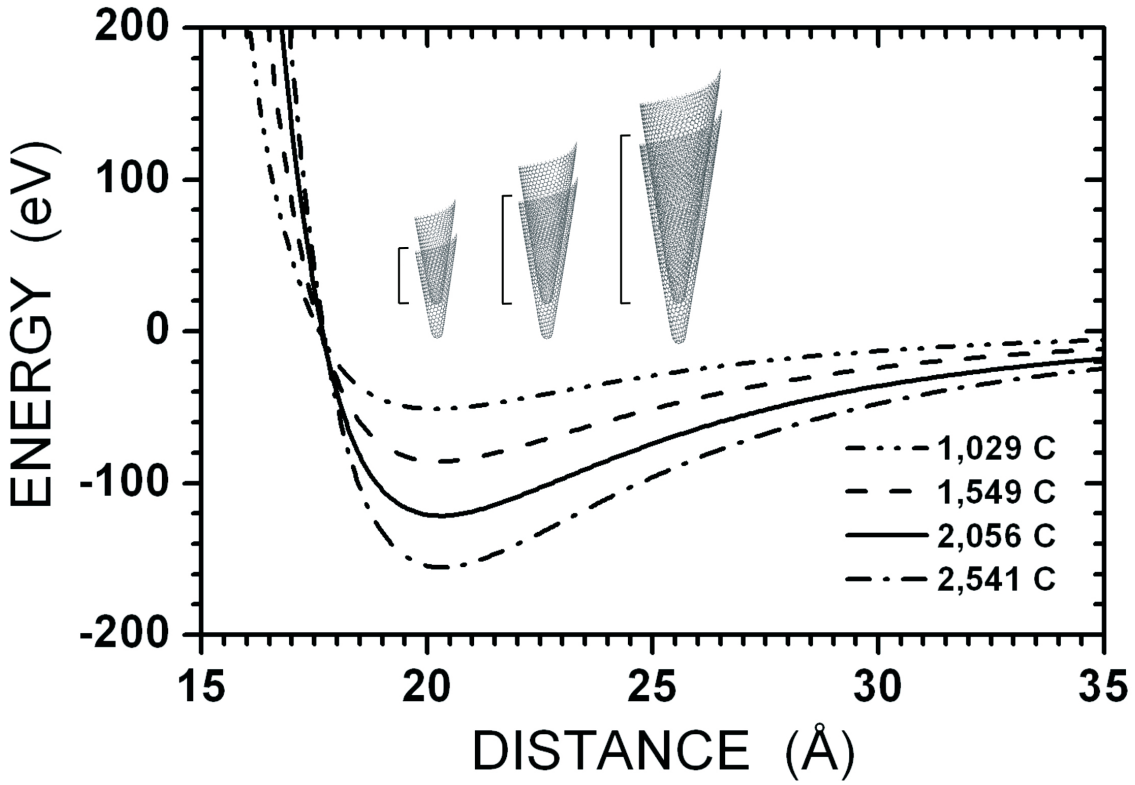

Figura 18: Energia de interação DFTB entre nanocones com ângulo de abertura 19.2° com número de átomos de carbono variando de aproximadamente 1000 a 2500 (ver legenda). O detalhe mostra a região em que as paredes dos nanocones interagem diretamente.

as pontas dos nanocones, tende a aumentar ligeiramente com o número de átomos, indo de aproximadamente 19 Å (N_C=1029 átomos) até 20 Å (N_C=2541 átomos). A energia de ligação na configuração de menor energia para os nanocones com 2541 átomos é de 160 eV, o que resulta em uma contribuição de cerca de 64 meV por átomo de carbono. Já os nanocones com 1029 átomos de carbono cada possuem uma energia de ligação de 50 eV, levando a uma energia de ligação um pouco menor, cerca de 50 meV por átomo. Evidentemente esses valores são inferiores à energia de interação real, uma vez que forças dispersivas não foram levadas em conta nos cálculos.

Na Fig. 19 temos as energias de interação para dois nanocones idênticos, cada um com cerca de 2000 átomos de carbono, empilhados. O ângulo de abertura é variável. Esses resultados estão de acordo com os cálculos de Baowan *et al.* [46] quanto às distâncias entre pontas nos mínimos de energia. O aumento do ângulo de abertura faz com que a distância entre as pontas dos nanocones diminua sensivelmente. Isto se deve ao aumento da área de contato entre as paredes de carbono adjacentes. Para os nanocones com ângulo de abertura igual a 19.2°, o mínimo de energia é -120 eV para uma distância entre pontas de aproximadamente 20 Å, o que resulta numa energia de ligação por átomo de carbono igual

a aproximadamente 60 meV. Já os nanocones com ângulo de abertura de 112.9° exibem um mínimo de energia de interação igual a -160 eV para uma distância entre as pontas de apenas 4 Å, e energia de ligação por átomo de carbono igual a 80 meV. Podemos concluir dos resultados obtidos que: (i) existe uma concordância muito boa com os resultados de Baowan *et al.* [46] para os NCCs aninhados; (ii) o acordo não é bom nos casos em que os ângulos de abertura do NCC interno é menor que o ângulo de abertura do NCC externo. Isto ocorre porque Baowan e Hill [46] mantiveram os nanocones alinhados de modo co-axial, enquanto os cálculos de dinâmica molecular revelaram que o NCC interno está inclinado em relação ao eixo de simetria do NCC externo.

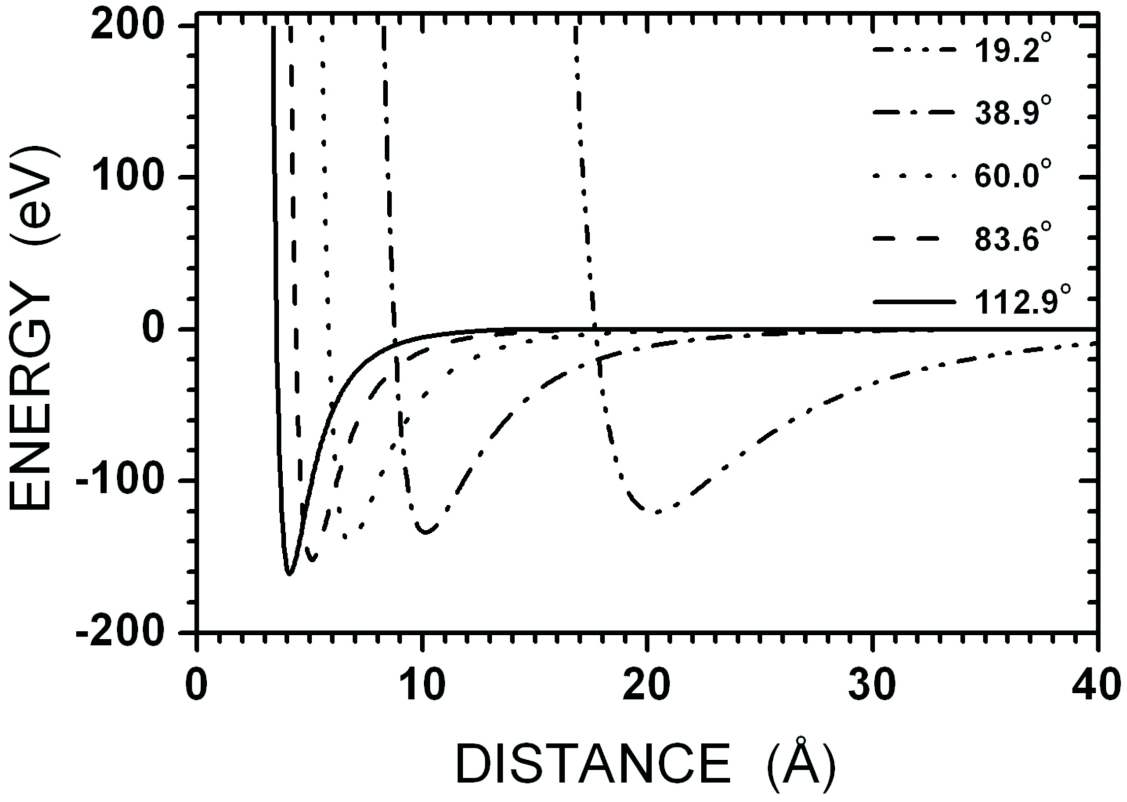

Figura 19: Energia de interação entre nanocones com diferentes ângulos de abertura e 2000 átomos de carbono calculada usando o método DFTB.

5 Conclusões e perspectivas

Devido ao número de átomos envolvidos (da ordem de 10^2 a 10^8), o desenvolvimento da Nanociência está intimamente associado à simulação atomística. O primórdio dos cálculos *ab initio* de propriedades de moléculas foi na década de 30, logo após o surgimento da mecânica quântica. Na década de 60, o cálculo das propriedades de moléculas sofreu grande desenvolvimento com o surgimento da teoria do funcional da densidade. Com o advento de sistemas computacionais de preço mais accessível e maior capacidade de processamento, a partir dos anos 80, iniciou-se uma "democratização"da utilização de métodos *ab initio* para o estudo de sistemas moleculares. Mais recentemente, a expansão do número de usuários de cálculos *ab initio* se deu graças à disponibilização de programas gratuitos e comerciais. Uma síntese desta evolução histórica é apresentada na Fig. 20.

Como todas as teorias científicas, o cálculo *ab initio* de propriedades moleculares tem limitações sérias, que após mais de 50 anos de desenvolvimento ainda não foram superadas. É notório que os melhores resultados atualmente são obtidos com métodos de química quântica (FCI, CCSD(T) e MP2 – ver Fig. 4, mas estes só são viáveis para moléculas com um número muito limitado de átomos (cerca de dez!). Por outro lado, a teoria do funcional da densidade tem apresentado resultados bastante confiáveis para sistemas com centenas de átomos. Deve-se sempre destacar que suas principais limitações ainda se referem à descrição de estados excitados (por exemplo, a subestimação do gap de energia em isolantes e semicondutores), e de interações não-covalentes do tipo ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. No entanto, não se pode negar o grande impacto do cálculo *ab initio* na física, química e biologia atuais. A Fig. 21 mostra que dos onze artigos mais citados em jornais da *American Physical Society* desde 1893 até junho 2003, seis deles são relacionados a cálculos *ab initio*.

O desenvolvimento desta dissertação, **Dinâmica Molecular e Cálculos *Ab Initio* em Moléculas, Nanocones de Carbono e Agregados de Água**, insere-se no esforço de formação de um grupo de pesquisa voltado ao cálculo *ab initio* no Departamento de

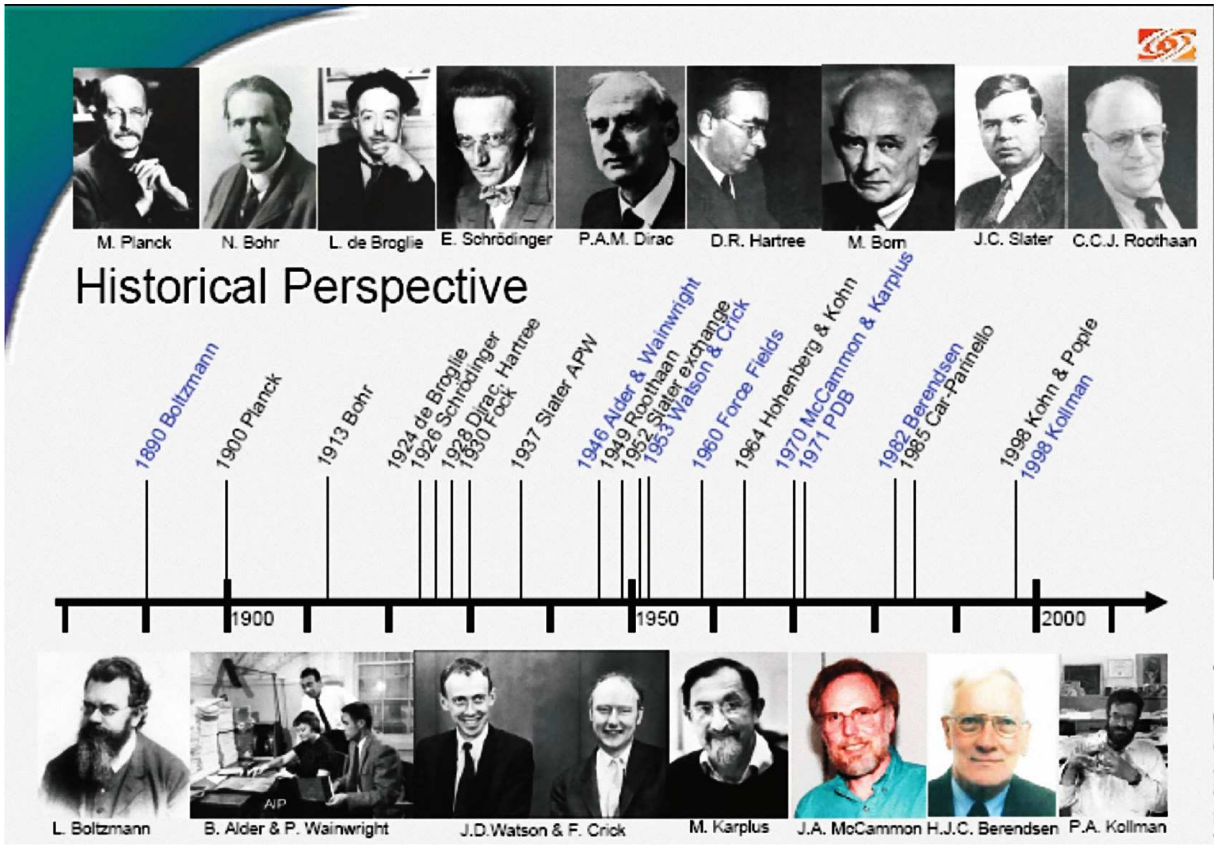

Figura 20: Perspectiva histórica do desenvolvimento do cálculo das propriedades de sistemas moleculares.

Table 1. *Physical Review* Articles with more than 1000 Citations Through June 2003

Publication	# cites	Av. age	Title	Author(s)
PR **140**, A1133 (1965)	3227	26.7	Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects	W. Kohn, L. J. Sham
PR **136**, B864 (1964)	2460	28.7	Inhomogeneous Electron Gas	P. Hohenberg, W. Kohn
PRB **23**, 5048 (1981)	2079	14.4	Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems	J. P. Perdew, A. Zunger
PRL **45**, 566 (1980)	1781	15.4	Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method	D. M. Ceperley, B. J. Alder
PR **108**, 1175 (1957)	1364	20.2	Theory of Superconductivity	J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer
PRL **19**, 1264 (1967)	1306	15.5	A Model of Leptons	S. Weinberg
PRB **12**, 3060 (1975)	1259	18.4	Linear Methods in Band Theory	O. K. Anderson
PR **124**, 1866 (1961)	1178	28.0	Effects of Configuration Interaction of Intensities and Phase Shifts	U. Fano
RMP **57**, 287 (1985)	1055	9.2	Disordered Electronic Systems	P. A. Lee, T. V. Ramakrishnan
RMP **54**, 437 (1982)	1045	10.8	Electronic Properties of Two-Dimensional Systems	T. Ando, A. B. Fowler, F. Stern
PRB **13**, 5188 (1976)	1023	20.8	Special Points for Brillouin-Zone Integrations	H. J. Monkhorst, J. D. Pack

PR, Physical Review; PRB, Physical Review B; PRL, Physical Review Letters; RMP, Reviews of Modern Physics.

Figura 21: Os onze artigos mais citados em jornais da *American Physical Society* desde 1893 até junho 2003.

Física da Universidade Federal do Ceará, o Laboratório LabInitio, que é coordenado pelo prof. Valder N. Freire. Enquadra-se também na temática de atuação do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia NANO(BIO)SIMES, que visa dar continuidade a cooperações científicas multidisciplinares e multi-institucionais em **nanobioestruturas e simulação**

nanobiomolecular, com o objetivo de desenvolver atividades de pesquisa e formação de recursos humanos de alto nível, com ênfase em colaborações inter-institucionais já estabelecidas nas regiões Norte e Nordeste.

Na dissertação foram abordados os seguintes tópicos: (a) propriedades estruturais de nanocestas moleculares de carbono (*bucky bowls* e sua interação com o aminoácido L-alanina, tema abordado no Capítulo 2; (b) propriedades estruturais de nanocones de carbono aninhados, tema abordado no Capítulo 3; (c) transição estrutural dependente da temperatura de agregados de água, tema abordado no Capítulo 4.

O principal resultado obtido com o estudo de dinâmica molecular e cálculos *ab initio* das nanocestas moleculares de carbono (*bucky-bowls*) coranuleno – $C_{20}H_{10}$, hemifulereno – $C_{30}H_{12}$, acenaftoindacenepiceno – $C_{32}H_{12}$ e circuntrideno – $C_{36}H_{12}$ foi mostrar que a capacidade das mesmas de servirem como armadilhas para moléculas de interesse biológico (no caso o aminoácido L-alanina) decorre da mistura dos orbitais π e σ nestas estruturas, que é decorrente do encurvamento das estrutura tipo grafeno que as originam. Como perspectivas para continuação e/ou desenvolvimento de trabalhos relacionados com nanocestas moleculares de carbono, destacam-se: (i) cálculos dos espectros vibracionais (infravermelho e Raman) do coranuleno, hemifulereno, acenaftoindacenepiceno e circuntrideno. Espera-se ser possível a diferenciação dos mesmos através de assinaturas vibracionais, se existirem; (ii) estudo de dinâmica molecular e *annealing* da estabilidade da adsorção da L-alanina e/ou outras moléculas de interesse biológico (fármacos, por exemplo) para se saber até que temperatura o aprisionamento é estável; (iii) pesquisar sobre o efeito da oxidação, carboxilação e aminação das terminações hidrogenadas nas propriedades de aprisionamento de moléculas por parte dos *bucky-bowls* (Fig. 22).

Para os nanocones aninhados de carbono, o resultado que se destaca é a obtenção do potencial de interação entre os mesmos, que foi estudada através de dinâmica molecular e DFTB, tendo sido obtida a dependência do potencial de interação com o ângulo da ponta do nanocone e o número de átomos de carbono, que determina a intensidade do aninhamento. Como perspectivas para continuação e/ou desenvolvimento de trabalhos relacionados com nanocone aninhados de carbono, destacam-se: (i) obtenção da sua densidade de estados e de cargas e o relacionamento das mesmas com propriedades de emissão eletrônica; (ii) estudo da dinâmica do movimento rotacional de um nanocone de carbono em cima de uma folha de grafeno e dentro de outro nanocone de carbono de ângulo de abertura maior (nanopião, ver Fig. 23); (iii) investigação da possibilidade de armazenagem de moléculas no espaço vazio existente entre os ápices de dois nanocones

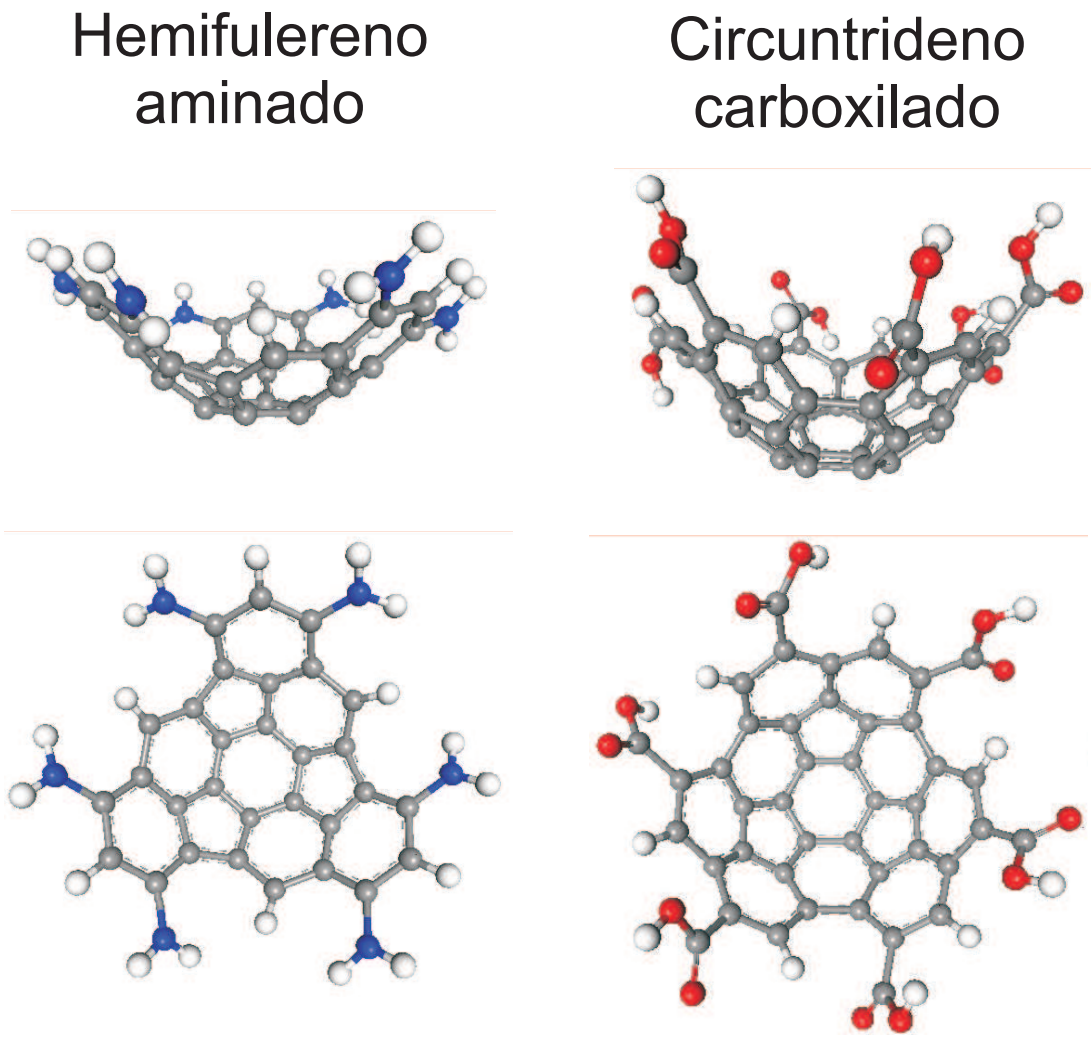

Figura 22: Vista lateral e de topo dos *bucky-bowls* hemifulereno aminado (lado esquerdo) e circuntrideno carboxilado (lado direito).

de carbono aninhados.

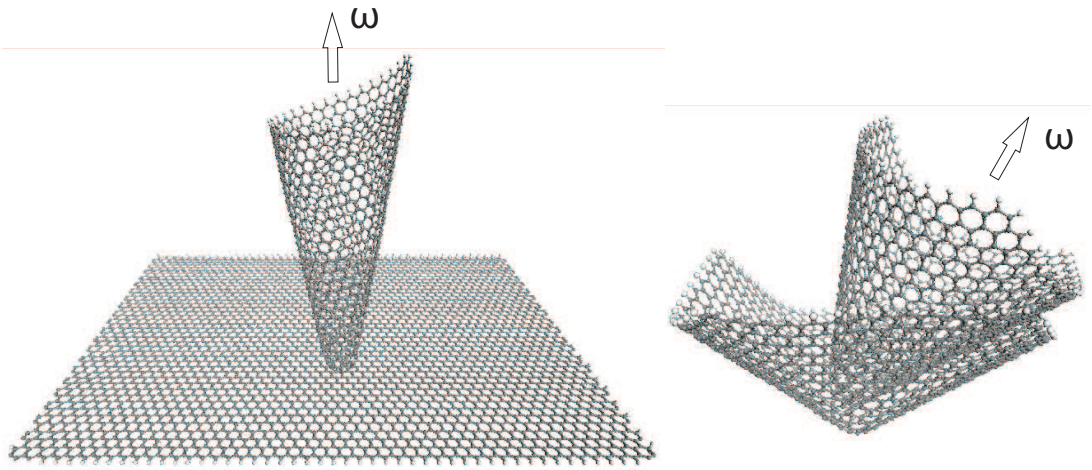

Figura 23: Nanocone de carbono girando em cima de uma folha de grafeno (lado esquerdo) e dentro de outro nanocone com ângulo de abertura maior (lado direito).

Finalmente, no caso dos agregados de água foi surpreendente a transição de fase prevista por dinâmica molecular de dois trímeros justapostos para um hexâmero, de quatro trímeros justapostos para dois hexâmeros, e também de três terâmeros justapostos para dois hexâmeros. Além disto, o potencial de interação entre agregados planares de água sobrepostos foi obtido por cálculos *ab initio*. Como perspectivas para continuação e/ou desenvolvimento de trabalhos relacionados com agregados de água, destacam-se: (i) a demonstração da existência de planos de água formados por hexâmeros ligados entre si; (ii) investigação por dinâmica molecular da possibilidade de transição de fase entre um cristal hexagonal (metaestável) de água e um cúbico (estável), ver Fig. 24; (iii) investigação por dinâmica molecular reativa da interação de moléculas relacionadas com a destruição da camada de ozônio com a superfície dos cristais ou planos de água.

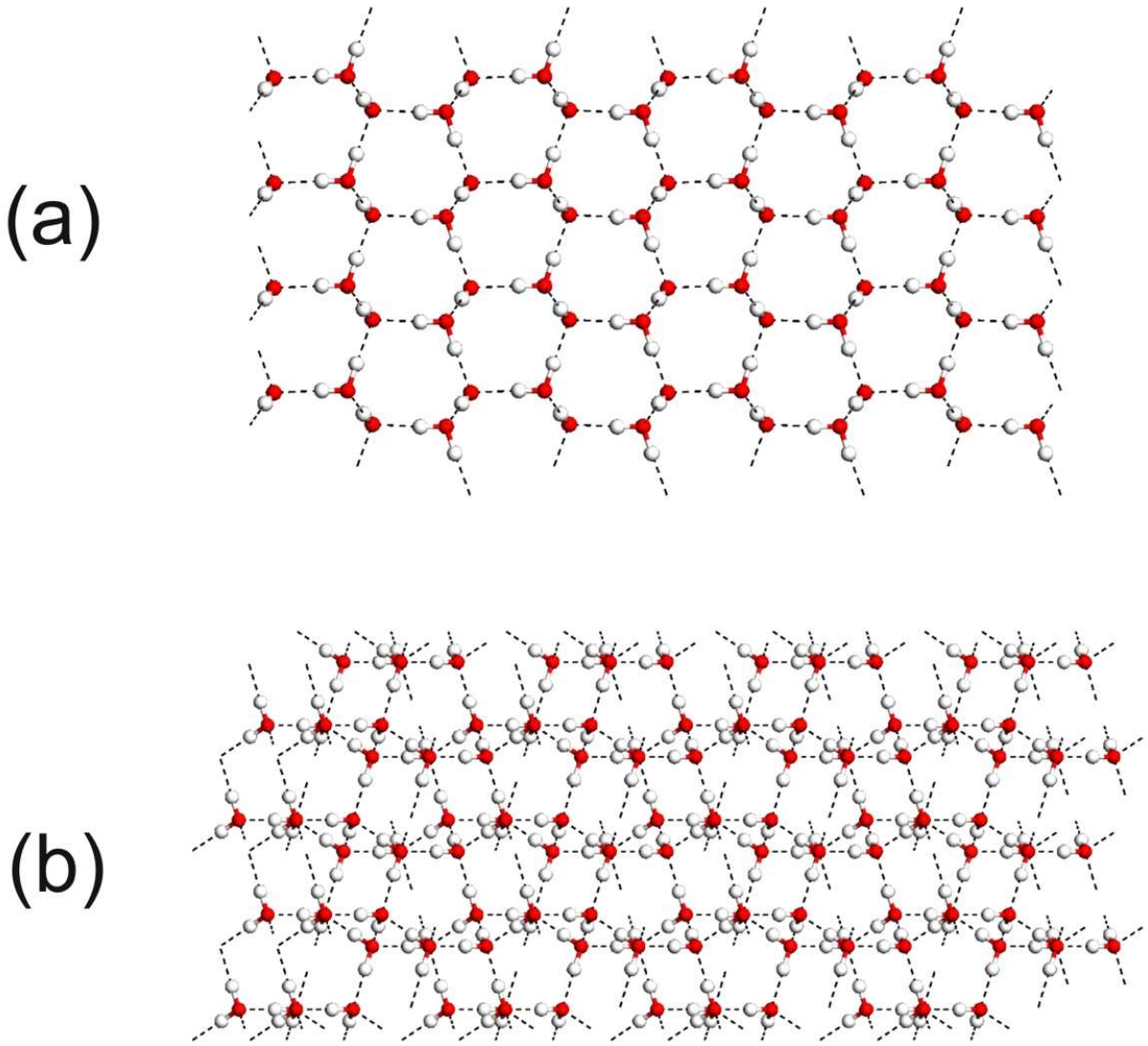

Figura 24: Fases cúbica (a) e hexagonal (b) do gelo.

Lista de Figuras

1 Dimensões nanométricas dos átomos, biomoléculas, nanoestruturas, sistemas biológicos e inorgânicos. . . . . p. 15

2 Exemplos de pesquisas básicas em Nanociência e aplicações nanotecnológicas. . . . . p. 16

3 (a) Nanocestas de carbono; (b) nanocones de carbono aninhados com ângulos $\theta = 19.2°$, $38.9°$, $60.0°$, $83.6°$, and $112.9°$; (c) agregados de água do tipo trímero, tetrâmero, pentâmero e hexâmero. . . . . p. 19

4 Métodos de modelagem para sistemas moleculares. . . . . p. 20

5 Vista de topo e lateral de nanocestas de carbono após a realização de uma otimização de geometria usando DFT: (a,d) $C_{40}H_{10}$, (b,e) $C_{39}H_{12}$, e (c,f) $C_{46}H_{12}$; estabilidade estrutural das nanocestas de carbono à temperatura ambiente: (g) $C_{40}H_{10}$, (h) $C_{39}H_{12}$, e (i) $C_{46}H_{12}$ investigada através de dinâmica molecular clássica com tempo de simulação de 100 ps; deformações estruturais marcantes e perda de coesão atômica nas nanocestas: (j) $C_{40}H_{10}$, (k) $C_{39}H_{12}$, e (l) $C_{46}H_{12}$ obtidas a partir de simulações de dinâmica molecular clássica com tempos de simulação de 5.0 ps, 5.4 ps, e 4.3 ps a 4.000 K, 3.500 K, and 3.500 K, respectivamente [19]. . . . . p. 24

6 Visualização de topo e lateral dos *bucky-bowls* coranuleno ($C_{20}H_{10}$), hemifulereno ($C_{30}H_{12}$), acenaphthoindacenepiceno ($C_{32}H_{12}$) e circuntrideno ($C_{36}H_{12}$). . . . . p. 26

7 Variação da forma dos *bucky-bowls* coranuleno ($C_{20}H_{10}$), hemifulereno ($C_{30}H_{12}$), acenaftoindacenepiceno ($C_{32}H_{12}$) e circuntrideno ($C_{36}H_{12}$) com a temperatura. . . . . p. 30

8 Aprisionamento nos *bucky-bowls* coranuleno ($C_{20}H_{10}$), seguido por hemifulereno ($C_{30}H_{12}$), acenaftoindacenepiceno ($C_{32}H_{12}$) e circuntrideno ($C_{36}H_{12}$) do aminoácido L-alanina via grupo $–NH_2$, $–CH_3$, –COOH e –H. . . . . p. 31

9 Potencial de confinamento dos *bucky-bowls* (a) coranuleno ($C_{20}H_{10}$), (b) hemifulereno ($C_{30}H_{12}$), (c) acenaftoindacenepiceno ($C_{32}H_{12}$) e (d) circuntrideno ($C_{36}H_{12}$) para hidrogênio molecular (triângulos para baixo)e o aminoácido L-alanina preso pelo grupo –COOH (triângulos para cima), –NH_2 (pentágonos) e –CH_3 (quadrados). . . . . p. 32

10 Seqüência de reações proposta para a formação de moléculas de Cl_2 a partir dos poluentes HCl a $ClONO_2$ na atmosfera. Figura retirada de [54]. p. 34

11 Estruturas de equilíbrio de trímeros (a), tetrâmeros (b), pentâmeros (c), e hexâmeros (d) de água. Figura retirada de [55]. . . . . p. 35

12 Topo: vista lateral (esquerda) e de topo (centro) do trímero de água com oxigênios no mesmo plano, e vista lateral do trímero de água não-planar (direita); Meio: vista lateral (esquerda) e de topo (centro) do empilhamento de dois trímeros de água com oxigênios no mesmo plano, e vista lateral do empilhamento de trímeros de água não-planares (direita); Embaixo: potencial de interação relativo ao empilhamento de dois trímeros de água com oxigênios no mesmo plano (esquerda, quadrados) e não-planares (direita, triângulos). . . . . p. 37

13 Topo: vista lateral de um tetrâmero de água com oxigênios no mesmo plano (esquerda), e vista lateral do empilhamento de dois tetrâmeros de água com oxigênios no mesmo plano (direita); Meio: vista de topo de um tetrâmero de água com oxigênios no mesmo plano (esquerda), e vista de topo do empilhamento de dois tetrâmeros de água com oxigênios no mesmo plano (direita); Embaixo: potencial de interação relativo ao empilhamento de dois tetrâmeros de água com oxigênios no mesmo plano. p. 38

14 Topo: vista lateral de um pentâmero de água com oxigênios no mesmo plano (esquerda), e vista lateral do empilhamento de dois tetrâmeros de água com oxigênios no mesmo plano (direita); Meio: vista de topo de um pentâmero de água com oxigênios no mesmo plano (esquerda), e vista de topo do empilhamento de dois pentâmeros de água com oxigênios no mesmo plano (direita); Embaixo: potencial de interação relativo ao empilhamento de dois pentâmeros de água com oxigênios no mesmo plano. p. 39

15 Topo: vista lateral de um hexâmero de água com oxigênios no mesmo plano (esquerda), e vista lateral do empilhamento de dois hexâmeros de água com oxigênios no mesmo plano (direita); Meio: vista de topo de um hexâmero de água com oxigênios no mesmo plano (esquerda), e vista de topo do empilhamento de dois hexâmeros de água com oxigênios no mesmo plano (direita); Embaixo: potencial de interação relativo ao empilhamento de dois hexâmeros de água com oxigênios no mesmo plano. p. 40

16 Topo: T=1 K, evolução temporal 0 – 10 ps da transição de um empilhamento de dois trímeros de água para um hexâmero de água com oxigênios no mesmo plano; Meio: T=1 K, evolução temporal 0 – 7.5 ps da transição de um empilhamento de quatro trímeros de água para três tetrâmeros de água com oxigênios no mesmo plano; Embaixo: T=76 K, evolução temporal 0 – 480 ps da transição de um empilhamento de três tetrâmeros de água para dois hexâmeros de água com oxigênios no mesmo plano. . . . . p. 41

17 Acima: NCCs empilhados com mesmo ângulo de abertura, cada NCC com cerca de 1000 átomos de carbono. Ângulos de abertura: (a) 19.2°, (b) 38.9°, (c) 60.0°, (d) 83.6°, e (e) 112.9°. Meio: configurações de pentágonos na ponta compatíveis com cada ângulo de abertura (isômeros). Abaixo: empilhando nanocones de carbono com ângulos de abertura diferentes: (f) (38.9°,112.9°), A é o NCC mais interno e B é o NCC mais externo, (g) (60.0°,112.9°), e (h) (83.6°,112.9°). . . . . p. 45

18 Energia de interação DFTB entre nanocones com ângulo de abertura 19.2° com número de átomos de carbono variando de aproximadamente 1000 a 2500 (ver legenda). O detalhe mostra a região em que as paredes dos nanocones interagem diretamente. . . . . p. 49

19 Energia de interação entre nanocones com diferentes ângulos de abertura e 2000 átomos de carbono calculada usando o método DFTB. . . . . p. 50

20 Perspectiva histórica do desenvolvimento do cálculo das propriedades de sistemas moleculares. . . . . p. 52

21 Os onze artigos mais citados em jornais da *American Physical Society* desde 1893 até junho 2003. . . . . p. 52

22 Vista lateral e de topo dos *bucky-bowls* hemifulereno aminado (lado esquerdo) e circuntrideno carboxilado (lado direito). . . . . p. 54

23 Nanocone de carbono girando em cima de uma folha de grafeno (lado esquerdo) e dentro de outro nanocone com ângulo de abertura maior (lado direito). . . . . p. 54

24 Fases cúbica (a) e hexagonal (b) do gelo. . . . . p. 55

25 Esquema de cálculo autoconsistente. . . . . p. 69

Referências

[1] J. C. Miller, R. Serrato, J. M. Represas-Cardenas: The Handbook of Nanotechnology Business, Policy an Intellectual Property Law. John Wiley and Sons, New York, 2004.

[2] R. P. Feynmann: Apresentação de Richard P. Feynmann no encontro anual da American Physical Society, no California Institute of Technology, em 29 de dezembro de 1959. Reimpresso em The Plaeasure of Finding Things Out, editado por J. Robbins (Perseus Books, New York, 1999).

[3] R. W. Keyes: Miniaturization of electronics and its limits. IBM Journal of Research and Development, v. 44, n. 1/2, p. 84, 2000.

[4] M. C. Roco: Nanotechnology: Convergence with modern biology and medicine. Current Opinion in biotechnology 2003, 14:337-346.

[5] H. S. Nalwa: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. American Scientific Publishers, 2004.

[6] P. W. Rabideau, A. Sygula, Acc. Chem. Res. **29**, 235 (1996).

[7] Osawa, E. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **1993**, *343*, 1.

[8] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.

[9] Kroto, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.,* **1992**, *31*, 111.

[10] Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157.

[11] Hirsch, A. *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994.

[12] Rabideau, P. W.; Sygula, A. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 235.

[13] Scott, T.; Bronstein, H. E.; Preda, D. V.; Ansems, R. B. M.; Bratcher, M.; Hagen, S. *Pure & Appl. Chem.* **1999**, *71*, 209.

[14] Sygula, A.; Rabideau, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6323.

[15] Seiders, T. J.; Elliott, E. L.; Grube, G. H.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7804.

[16] Seiders, T. J.; Baldrige, K. K.; Elliott, E. L.; Grube, G. H.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7439.

[17] Jackson, E. A.; Steinberg, B. D.; Bancu, M.; Wakamiya, A.; Scott, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 484.

[18] Britz, D. A.; Khlobystov, A. N. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 637.

[19] Santos, S. G.; Silva Pires, M.; Lemos, V.; Freire, V. N.; Caetano, E. W. S.; Galvão, D. S.; Sato, F.; Albuquerque, E. L. *Nanotechnology*, aceito para publicação (2009).

[20] Dynadayalane, T. C.; Sastry, N. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4605.

[21] Schulman, J. M.; Disch, R. L., *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 189.

[22] Mehta, G.; Srirama Sarma, P. V. V. *Chem. Commun.* **2000**, 19.

[23] Mehta, G.; Rao, H. S. P. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13325.

[24] Mehta, G.; Panda, G.; Shah, S. R.; Kunwar, A. C. *J. Chem. Soc., perkin Trans.* **1991**, *1*, 2269.

[25] S. Iijima, Nature (London) **354**, 56 (1991).

[26] M. Ge, K. Sattler, Chem. Phys. Lett. **220**, 192 (1994).

[27] A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynum, T. W. Ebbesen, Nature **388**, 451 (1997).

[28] M. Munñoz-Navia, J. Dorantes-dávila, M. Terrones, H. Terrones, Phys. Rev. B **72**, 235403 (2005).

[29] T. W. Ebbesen, Acc. Chem. Res. **31**, 558 (1998).

[30] B. Ekşioğlu, A. Nardarajah, Carbon **44**, 360 (2006).

[31] D. J. Klein, A. T. Balaban, J. Chem. Inf. Model. **46**, 307 (2006).

[32] B. Trzaskowski, A. F. Jalbout, L. Adamowicz, Chem. Phys. Lett. **444**, 314 (2007).

[33] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature (London) **356**, 776 (1992).

[34] S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, Nature (London) **363**, 603 (1993).

[35] C.-T. Lin, W.-C. chen, M.-Yu Yen, L.-S. Wang, C.-Y. Lee, T.-S. Chin, H.-T. Chin, Carbon **45**, 411 (2007).

[36] A. D. Lueking, H. R. Gutierrez, D. A. Fonseca, E. Dickey, Carbon **45**, 751 (2007).

[37] J. A. Jaszczak, G. W. Robinson, S. Dimowski, Y. Gogotsi, Carbon **41**, 2085 (2003).

[38] J. Han, R. Jaffe, J. Chem. Phys. **108**, 2817 (1998).

[39] J.-C. Charlier, G.-M. Rignanese, Phys. Rev. Lett. **86**, 5970 (2001).

[40] J.J. Li, C.Z. Gu, Q. Wang, P. Xu, Z.L. Wang, Z. Xu, X.D. Bai, Appl. Phys. Lett. **87**, 143107 (2005).

[41] I.-C. Chen, L.-H. Chen, X.-R. Ye, C. daraio, S. Jin, Appl. Phys. Lett. **88**, 153102 (2006).

[42] M. Munõz-Navia, J. Dorantes-Dávila, M. Terrones, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, M.S. Dresselhaus, H. Terrones, Chem. Phys. Lett. **407**, 327 (2005).

[43] M. Endoa, Y.A. Kim, T. Hayashi, T. Yanagisawa, H. Muramatsu, M. Ezaka, H. Terrones, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Carbon **41**, 1941 (2003).

[44] C.-T. Lin, C.-Y, Lee, H.-T. Chiu, T.-S. Chin, Langmuir **23**, 12806 (2007).

[45] C.-T. Lin, W.-C. Chen, M.-Y. Yen, L.-S. Wang, C.-Y. Lee, T.-S. Chin, H.-T. Chiu, Carbon **45**, 411 (2007).

[46] D. Baowan, J. M. Hill, J. Math. Chem. **43**, 1489 (2007).

[47] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C. Kohler, M. Amkreutz, M. Sternberg, Z. Hajnal, A. Di Carlo, and S. Suhai, J. Phys. Cond. Matter, **14**, 3015 (2002).

[48] B. Aradi, B. Hourahine, and Th. Frauenheim, J. Phys. Chem. A, **111**, 5678 (2007).

[49] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, Phys. Rev. B **58**, 7260 (1998).

[50] T. A. Niehaus, M. Elstner, Th. Frauenheim and S. Suhai, J. Mol. Struc. (THEOCHEM) **541**, 185 (2001).

[51] S.-D. Liang, N.Y. Huang, S.Z. Deng, N.S. Xu, Appl. Phys. Lett. **85**, 83 (2004).

[52] M.S. Pires, V.N.Freire, E.W.S. Caetano, D.L. Azevedo, submitted to Appl. Phys. Lett. (2009).

[53] Y.J. Dappe, M.A. Basanta, F. Flores, J. Ortega, Phys. Rev. B **74**, 205434 (2006).

[54] Y. Maréchal, J. Mol. Struct. 880, 38 (2008).

[55] F. N. Keutsch, R. J. Saykally, PNAS 98, 10533 (2001).

[56] J. E. Fowler, H. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc. 117, 446 (1995).

[57] F. N. Keutsch, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, Chem. Rev. 103, 2533 (2003).

[58] S. S. Xantheas, T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 98, 8037 (1993).

[59] S. S. Xantheas, T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 99, 8774 (1993).

[60] B. Santra, A. Michaelides, M. Scheffler, J. Chem. Phys. 127, 184104 (2007).

[61] J. Ceponkus, P. Uvdal, B. Nelander, J. Chem. Phys. 129, 194306 (2008).

[62] M.-S. Lee, F. Baletto, D. G. Kanhere, S. S. Scandolo, J. Chem. Phys. 128, 214506 (2008).

[63] Y. Maniwa, H. kataura, M. Abe, S. Susuki, H. Kira, K. Matsuda, J. Phys. Soc. Jpn. 71, 2863 (2002).

[64] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Udaka, S. Susuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki, Y. Okabe, Chem. Phys. Lett. 401, 534 (2005).

[65] K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka, X. C. Zeng, Nature 412, 802 (2001).

[66] K. Koga, R. D. Parra, H. Tanaka, X. C. Zeng, J. Chem. Phys. 113, 5037 (2000).

[67] J. Bai, C.-R. Su, R. D. Parra, X. C. Zeng, H. Tanaka, K. Koga, J.-M. Li, J. Chem. Phys. 118, 3913 (2003).

[68] D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, H. Tanaka, PNAS 105, 39 (2008).

APÊNDICE A – Fundamentos teóricos

O presente apêndice dá apenas uma visão geral dos métodos teóricos usados na dissertação. Os manuais de referência para os métodos de primeiros princípios, onde podem ser encontradas descrições bem detalhadas das diversas aproximações, são:

Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Structure Theory. Attila Szabo, Neil S. Ostlund, Dover Publications, Mineola, New York, USA, 1996.

Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods. Richard M. Martin, Cambridge University Press, 2004.

No livro de Martin existe uma rica bibliografia com os artigos originais em que são propostos os principais funcionais de troca e correlação DFT mencionados na seção 6.

A.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Consideremos um sistema formado por um conjunto de N núcleos e n elétrons interagindo através da força de Coulomb. Ignorando efeitos relativísticos e de *spin*, o hamiltoniano do sistema é:

$$\begin{aligned}\hat{H} = & \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{I=1}^{N}\frac{1}{M_I}\nabla_I^2 + \sum_{I=1}^{N}\sum_{J=I+1}^{N}\frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{\hat{H}_\mathrm{n}} + \\ & \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=i+1}^{n}\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{H}_\mathrm{e}} \underbrace{-\sum_{I=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}}_{\hat{V}_\text{e-n}} .\end{aligned} \tag{A.1}$$

Usamos aqui $\hbar = m = e = 1$. M_I e Z_I são a massa e o número atômico do I-ésimo núcleo. $\mathbf{R}_I$ é o vetor posição do I-ésimo núcleo e $\mathbf{r}_i$ é o vetor posição do i-ésimo elétron. Os operadores ∇_I^2 e ∇_i^2 atuam sobre funções de $\mathbf{R}_I$ e $\mathbf{r}_i$, respectivamente. $\hat{H}_\mathrm{n}$ é a parte

do hamiltoniano que depende apenas das coordenadas nucleares, enquanto $\hat{H}_{\mathrm{e}}$ depende apenas das coordenadas dos elétrons. $\hat{V}_{\text{e-n}}$ é o potencial coulombiano de interação entre elétrons e núcleos. A equação de Schrödinger independente do tempo para esse sistema é:

$$\hat{H}\Phi\left(\mathbf{R},\mathbf{r}\right)=E\Phi\left(\mathbf{R},\mathbf{r}\right). \tag{A.2}$$

A aproximação de Born-Oppenheimer é feita em dois passos: primeiro separamos as coordenadas nucleares e eletrônicas, $\mathbf{R}$ e $\mathbf{r}$ na função de onda:

$$\Phi\left(\mathbf{R},\mathbf{r}\right)=f\left(\mathbf{R}\right)\psi\left(\mathbf{r}\right). \tag{A.3}$$

Desta forma, a equação de Schrödinger independente do tempo passa a ser escrita como:

$$\psi\left(\mathbf{r}\right)\hat{H}_{\mathrm{n}}f\left(\mathbf{R}\right)+f\left(\mathbf{R}\right)\hat{H}_{\mathrm{e}}\psi\left(\mathbf{r}\right)+\hat{V}_{\text{e-n}}f\left(\mathbf{R}\right)\psi\left(\mathbf{r}\right)=Ef\left(\mathbf{R}\right)\psi\left(\mathbf{r}\right). \tag{A.4}$$

Dividindo por $f\left(\mathbf{R}\right)\psi\left(\mathbf{r}\right)$, encontramos:

$$\frac{\hat{H}_{\mathrm{n}}f\left(\mathbf{R}\right)}{f\left(\mathbf{R}\right)}+\frac{\hat{H}_{\mathrm{e}}\psi\left(\mathbf{r}\right)}{\psi\left(\mathbf{r}\right)}+\hat{V}_{\text{e-n}}=E. \tag{A.5}$$

A segunda parte da aproximação de Born-Oppenheimer consiste em dar um tratamento "clássico"aos núcleos ignorando sua energia cinética, ou seja, substituímos $\frac{\hat{H}_{\mathrm{n}}f(\mathbf{R})}{f(\mathbf{R})}$ pela energia potencial internuclear $E_{\mathrm{n}}\left(\mathbf{R}\right)$ para as coordenadas instantâneas $\mathbf{R}$. O termo $\hat{V}_{\text{e-n}}$ é uma função das coordenadas eletrônicas $\mathbf{r}$ e de $\mathbf{R}$. Temos então que:

$$E_{\mathrm{n}}\left(\mathbf{R}\right)-E=-\frac{\hat{H}_{\mathrm{e}}\psi\left(\mathbf{r}\right)}{\psi\left(\mathbf{r}\right)}-\hat{V}_{\text{e-n}}\left(\mathbf{R},\mathbf{r}\right). \tag{A.6}$$

O que nos leva a:

$$\hat{H}_{\mathrm{e}}\psi_{\mathbf{R}}\left(\mathbf{r}\right)+\hat{V}_{\text{e-n}}\left(\mathbf{R},\mathbf{r}\right)\psi_{\mathbf{R}}\left(\mathbf{r}\right)=\underbrace{\left(E-E_{\mathrm{n}}\left(\mathbf{R}\right)\right)}_{\varepsilon}\psi_{\mathbf{R}}\left(\mathbf{r}\right)=\varepsilon\left(\mathbf{R}\right)\psi_{\mathbf{R}}\left(\mathbf{r}\right). \tag{A.7}$$

Esta equação deve ser satisfeita pela função de onda eletrônica $\psi_{\mathbf{R}}\left(\mathbf{r}\right)$ compatível com a distribuição de núcleos definida pelas coordenadas $\mathbf{R}$. Os autovalores $\varepsilon\left(\mathbf{R}\right)$ são as energias eletrônicas permitidas. A energia do sistema passa a ser então uma função de $\mathbf{R}$:

$$E(\mathbf{R}) = E_{nuclear}(\mathbf{R}) + \varepsilon(\mathbf{R}). \tag{A.8}$$

O estado fundamental, $E_0(\mathbf{R}) = E_{nuclear}(\mathbf{R}) + \varepsilon_0(\mathbf{R})$, define uma hipersuperfície de energia. Otimizar a geometria do sistema significa encontrar as coordenadas $\mathbf{R}$ que minimizam $E_0(\mathbf{R})$ globalmente.

A aproximação de Born-Oppenheimer é ótima na maior parte dos casos, uma vez que os momenta lineares de elétrons e núcleos são normalmente da mesma ordem, enquanto a massa de um núcleo atômico é bem maior que a massa de um elétron. Isto significa que os núcleos, em comparação com os elétrons, possuem em geral energias cinéticas muito pequenas, ou ainda que os núcleos se movem bem mais devagar que os elétrons. Portanto, o ambiente ao qual os elétrons precisam se ajustar muda muito lentamente (daí que a aproximação de Born-Oppenheimer seja também chamada de aproximação adiabática). Os elétrons mantêm-se no estado de energia mínima determinado pela configuração instantânea das coordenadas nucleares, sendo pouco provável que o movimento nuclear consiga excitá-los.

A.2 Aproximação de Hartree-Fock

A função de onda eletrônica $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ será a partir daqui abreviada para $\psi(\mathbf{r})$. Trata-se de uma função de $3n$ coordenadas espaciais o que, para n grande, torna inviável sua determinação através da equação de Schrödinger (Eq. (A.7)). Neste caso, a primeira aproximação que podemos tentar consiste em escrever $\psi(\mathbf{r})$ como um produto de funções de onda de um elétron ortonormais, os orbitais de Hartree:

$$\psi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^{n} \varphi_i(\mathbf{r}_i). \tag{A.9}$$

$\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ é o orbital de Hartree ocupado pelo i-ésimo elétron.

Os orbitais de Hartree são determinados, para o estado fundamental, através da minimização do funcional:

$$\varepsilon[\psi] = \langle\psi| \hat{H}_{\mathrm{e}} + \hat{V}_{\mathrm{e\text{-}n}} |\psi\rangle. \tag{A.10}$$

Substituindo ψ pela Eq. (A.9). O resultado deste procedimento de minimização é

uma equação diferencial para o orbital de Hartree $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$:

$$-\tfrac{1}{2}\nabla_i^2\varphi_i(\mathbf{r}) \underbrace{-\left[\sum_{I=1}^{N}\frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I-\mathbf{r}|}\right]}_{\hat{V}_{\text{externo}}}\varphi_i(\mathbf{r}) + \underbrace{\left[\sum_{j\neq i}^{n}\int d^3\mathbf{r}'\frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\right]}_{\hat{V}^i_{\text{Hartree}}}\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\text{H}}\varphi_i(\mathbf{r}), \quad i=1,\ldots,n \tag{A.11}$$

$\hat{V}_{\text{externo}}$ é a energia potencial da interação coulombiana do elétron que ocupa o orbital i com os núcleos atômicos na configuração $\mathbf{R}$ (potencial externo), enquanto $\hat{V}^i_{\text{Hartree}}$ é o potencial de Hartree resultante da interação do elétron que ocupa o orbital i com os elétrons ocupando os orbitais $j \neq i$. As energias ε_0^{H} são multiplicadores de Lagrange que aparecem quando se impõe o vínculo de ortonormalização dos orbitais de Hartree-Fock. A energia ε_0^{H} do estado fundamental é dada por:

$$\varepsilon_0^{\text{H}} = \sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i^{\text{H}} - \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=i+1}^{n}\int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'\frac{|\varphi_i(\mathbf{r})\,\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \tag{A.12}$$

Podemos escrever a Eq. (A.11) de outro modo:

$$\left(\hat{h}_i + \hat{V}^i_{\text{Hartree}}\left[\{\varphi_{j\neq i}\}\right](\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\text{H}}\varphi_i(\mathbf{r}),\ i=1,\ldots,n. \tag{A.13}$$

Com $\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{I=1}^{N}\frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I-\mathbf{r}|}$. O potencial $\hat{V}^i_{\text{Hartree}}$ é local e é um funcional dos orbitais $\{\varphi_{j\neq i}\}$ e uma função da posição $\mathbf{r}$. Variando i, temos um sistema com n equações diferenciais para os n orbitais de Hartree. Este sistema é não-linear, uma vez que a energia potencial total para o orbital i depende dos demais orbitais $j \neq i$ através de $\hat{V}^i_{\text{Hartree}}$. A resolução numérica desse sistema é uma busca de autoconsistência, como ilustra o diagrama da Figura.

A abordagem do produto simples de orbitais de Hartree possui uma falha grave: os elétrons são indistinguíveis entre si e sua função de onda é anti-simétrica quando sofre uma permuta de coordenadas:

$$\psi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_i,\ldots,\mathbf{r}_j,\ldots,\mathbf{r}_n) = -\psi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_j,\ldots,\mathbf{r}_i,\ldots,\mathbf{r}_n). \tag{A.14}$$

Para que a Eq. (A.14) seja satisfeita, a função de onda multieletrônica derivada

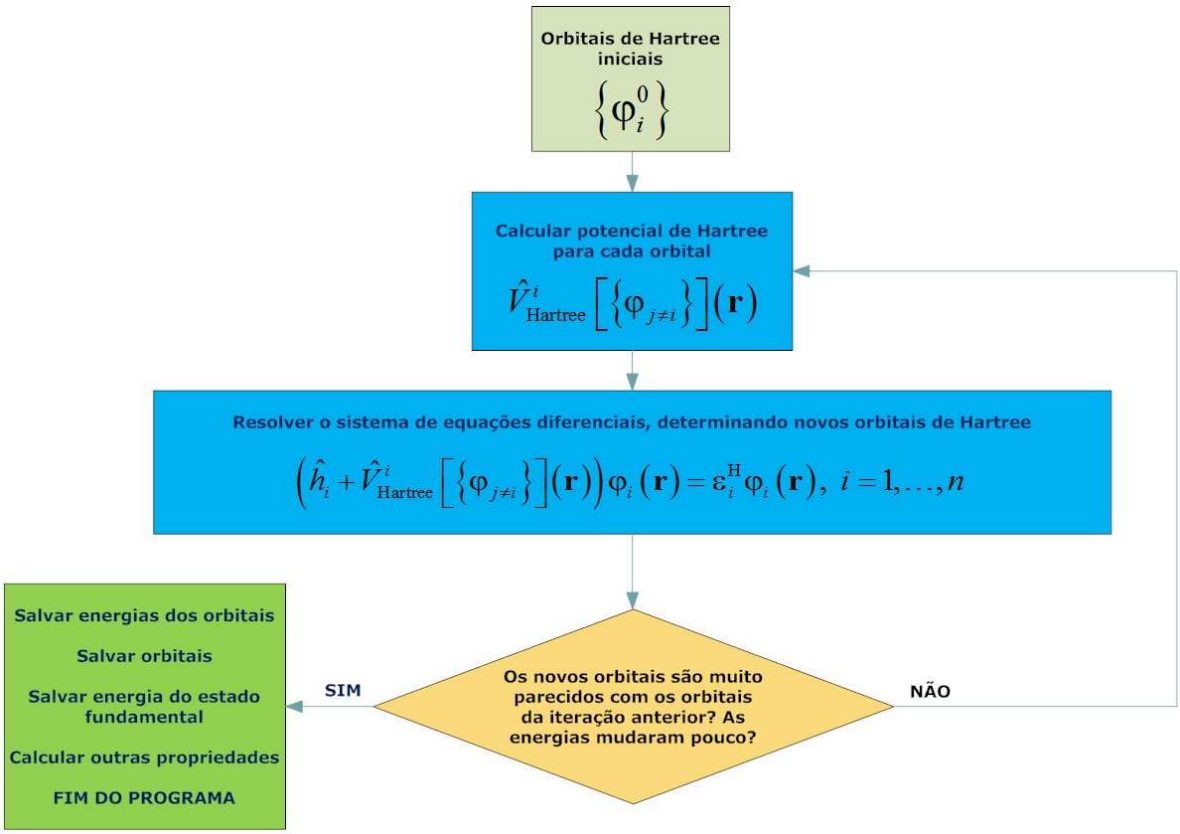

Figura 25: Esquema de cálculo autoconsistente.

a partir de funções de um elétron deixa de ser um produto simples de Hartree, sendo substituída por um determinante de Slater formado por novos orbitais, os orbitais de Hartree-Fock:

$$\psi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_i,\ldots,\mathbf{r}_j,\ldots,\mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \ldots & \varphi_n(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \ldots & \varphi_n(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_n) & \varphi_2(\mathbf{r}_n) & \ldots & \varphi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix}. \tag{A.15}$$

A minimização do funcional da Eq. (A.10) nos leva a um novo sistema de equações diferenciais, as equações de Hartree-Fock ($\mathbf{r}$, daqui para a frente, é o vetor posição de um único elétron):

$$\left(\hat{h}_i + \hat{V}^i_{\text{Hartree}}\left[\{\varphi_{j\neq i}\}\right](\mathbf{r}) + \hat{V}^i_{\text{troca}}\left[\{\varphi_j\}\right](\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}),\ i = 1,\ldots,n. \tag{A.16}$$

Aqui, $\hat{V}^i_{\text{troca}}$ é o potencial de troca dado por:

$$\hat{V}^i_{\text{troca}}\left[\{\varphi_j\}\right](\mathbf{r}) = -\sum_{j\neq i}^{n}\left[\int d^3\mathbf{r}'\frac{\varphi_j\left(\mathbf{r}'\right)\varphi_i\left(\mathbf{r}'\right)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\right]\hat{P}_{i\to j}. \tag{A.17}$$

O operador de troca $\hat{P}_{i\to j}$ é definido pela equação $\hat{P}_{i\to j}\varphi_i\left(\mathbf{r}\right) = \varphi_j\left(\mathbf{r}\right)$. Portanto, o potencial de troca é não-local, ou seja, não é uma função simples de $\mathbf{r}$, sendo ao mesmo tempo um funcional do orbital em que atua. O modo de resolver as equações de Hartree-Fock numericamente é semelhante ao usado para as equações de Hartree. A relação entre a energia do estado fundamental e as energias dos orbitais de Hartree-Fock é:

$$\begin{gathered}\varepsilon_0^{\text{HF}} = \sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i^{\text{HF}} + \\ -\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=i+1}^{n}\left[\int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'\frac{|\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'\frac{\varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\right]\end{gathered}. \tag{A.18}$$

O termo de energia adicional na Eq. (A.16) em comparação com a Eq. (A.13) faz com que exista uma "repulsão"extra entre os elétrons do sistema. Ele está relacionado com o fato de o elétron ser um férmion, obediente ao princípio da exclusão de Pauli. Se tomarmos a função de onda de um sistema de dois elétrons, por exemplo, o valor esperado para a distância entre os elétrons é maior que o obtido assumindo elétrons distinguíveis (situação clássica), o que pode ser interpretado (erroneamente) como conseqüência de uma força repulsiva que se soma à força coulombiana. Podemos imaginar também que um elétron do sistema cria uma espécie de "buraco"de carga positiva à sua volta (buraco de troca) ao reduzir a probabilidade de encontrar outros elétrons com mesmo estado de *spin* em sua vizinhança por causa do princípio da exclusão (note-se que não consideramos, nos cálculos apresentados, o efeito do *spin*. Na aproximação de Hartree-Fock restrita, os orbitais espaciais para *spins up* e *down* são idênticos, enquanto que na abordagem irrestrita, os orbitais espaciais são distintos para cada *spin*). Portanto, a uma certa distância do elétron o que se observa é uma "quase-partícula"formada pelo elétron "nu"mais o seu "buraco de troca", o que diminui a intensidade da interação coulombiana entre elétrons com spins paralelos no sistema (efeito de blindagem ou *screening*).

A aproximação de Hartree-Fock é melhor que o produto de Hartree simples por incluir a indistinguibilidade dos elétrons e a anti-simetria de sua função de onda. Entretanto, ao resolvermos a equação de Hartree-Fock e determinarmos os orbitais $\varphi_i\left(\mathbf{r}\right)$, se nos limitarmos a um número de orbitais equivalente ao número de elétrons do sistema ($i = 1, \ldots, n$), teremos ainda uma descrição insuficiente da estrutura eletrônica, pois o conjunto

de orbitais $\{\varphi_1, \ldots, \varphi_n\}$ não forma um conjunto completo. A descrição correta só é obtida se usarmos o conjunto completo de orbitais que aparece quando fazemos $n \to \infty$ na Eq. (A.16). Neste caso, o estado fundamental e os estados excitados são encontrados mediante combinações lineares apropriadas do determinante de Slater da Eq. (A.15) e de todas as suas variações possíveis substituindo os orbitais ocupados $\varphi_i(\mathbf{r})$, $1 \leq i \leq n$ por orbitais virtuais (não ocupados) $\varphi_i(\mathbf{r})$, $i > n$. Evidentemente o número de termos de uma dessas combinações lineares, em geral, é infinito. A diferença entre a energia verdadeira do estado fundamental e a energia do estado fundamental usando os orbitais de Hartree-Fock exatos (Eq. (A.18)) é chamada de energia de correlação eletrônica:

$$\varepsilon_{\text{corr}} = \varepsilon_0 - \varepsilon_0^{\text{HF}}. \tag{A.19}$$

Logo, o principal defeito da abordagem de Hartree-Fock é não levar em conta a correlação eletrônica, o que produz, por exemplo, erros grandes nas energias de excitação, que tendem a ser maiores que os valores reais. O buraco de correlação contribui para aumentar ainda mais o *screening* eletrônico e assim diminuir o *gap* de energia entre o orbital de energia mais baixa ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO) e o orbital de energia mais alta não ocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO). O teorema de Koopman demonstra que em sistemas de Hartree-Fock de camada fechada, a primeira energia de ionização de um sistema molecular é igual ao negativo da energia do orbital HOMO, e que a afinidade eletrônica é dada pela energia do orbital LUMO. Melhorias no método de Hartree-Fock incluem diferentes modos de expandir a função de onda do estado fundamental e dos estados excitados em determinantes de Slater formados incluindo diferentes proporções de orbitais virtuais (interações de configurações, clusters acoplados, teoria da perturbação de Møller-Plesset, etc.). Infelizmente, o custo computacional de tais métodos tende a aumentar muito rapidamente com o número de elétrons.

A.3 Bases

Para resolver as equações de Hartree-Fock no computador, é necessário efetuar algum tipo de discretização. O padrão é tomar os orbitais de Hartree-Fock e expandi-los em um conjunto finito de funções pré-selecionadas, ou seja, uma base aproximada $\{\xi_j(\mathbf{r})\}$:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{L} c_{ij}\xi_j(\mathbf{r}). \tag{A.20}$$

L é o tamanho da base. Quanto maior L, melhor a descrição do orbital e maior o custo computacional. Para o método de Hartree-Fock, o custo computacional aumenta com L^3, enquanto métodos mais sofisticados como o de interação de configurações possuem custo computacional proporcional a L^4 ou maior. Como nenhum computador possui memória infinita, deve-se usar um valor de L suficientemente grande para que os resultados dos cálculos sejam uma boa aproximação (ou ao menos uma aproximação razoável) do valor exato. As equações de Hartree-Fock representadas no computador assumem a forma (sistema de equações de Roothaan):

$$\mathbf{F}(\mathbf{C})\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\varepsilon^{\mathrm{HF}}. \tag{A.21}$$

Onde $\mathbf{F}(\mathbf{C})$ é a matriz de Fock que representa o conjunto de operadores:

$$\hat{h}_i + \hat{V}_{\mathrm{Hartree}}\left[\{\varphi_{j\neq i}\}\right](\mathbf{r}) + \hat{V}_{\mathrm{troca}}\left[\{\varphi_j\}\right](\mathbf{r}), \tag{A.22}$$

que aparecem no lado esquerdo da Eq. (A.16). $\mathbf{C}$ é a matriz com os coeficientes c_{ij} da Eq. (A.20), e $\mathbf{S}$ é a matriz de *overlap*:

$$S_{ij} = \int d^3\mathbf{r}\xi_i^*(\mathbf{r})\xi_j(\mathbf{r}). \tag{A.23}$$

$\varepsilon^{\mathrm{HF}}$ é uma matriz diagonal com as energias dos orbitais de Hartree-Fock:

$$\varepsilon^{\mathrm{HF}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1^{\mathrm{HF}} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2^{\mathrm{HF}} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \varepsilon_L^{\mathrm{HF}} \end{bmatrix}. \tag{A.24}$$

A matriz que representa a densidade de carga é obtida a partir dos elementos de $\mathbf{C}$:

$$P_{ij} = 2\sum_{k=1}^{n/2} C_{ik}C_{jk}^*. \tag{A.25}$$

E a densidade de carga é obtida através de:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{ij} P_{ij} \xi_i(\mathbf{r}) \xi_j^*(\mathbf{r}). \tag{A.26}$$

As funções de base usadas em diferentes códigos variam bastante. Programas como Gaussian e NWChem usam (ou podem usar) bases formadas por funções gaussianas, enquanto o DMOL3 emprega orbitais atômicos numéricos. Já o código CASTEP, baseado na teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*, DFT), emprega um conjunto de ondas planas como base para o estudo de sistemas com periodicidade espacial (no caso da DFT, a expansão não é feita para orbitais de Hartree-Fock, mas para orbitais de Kohn-Sham, que desempenham um papel equivalente).

Quando se estuda um sistema formado por duas moléculas e se deseja calcular a energia de interação intermolecular, o procedimento a seguir é calcular a energia total de cada molécula em separado e em seguida calcular a energia do sistema como um todo. Se se utiliza uma base localizada em cada átomo, então as bases usadas no cálculo das energias das moléculas individuais são menores em tamanho que a base usada quando se calcula a energia do sistema formado pelas duas moléculas (mais átomos, mais funções de base). Esta diferença produz um erro conhecido como erro de superposição de conjuntos de base (*Basis Set Superposition Error*, BSSE). Para evitar esse problema, utilizam-se átomos "fantasmas"(*ghost atoms*) nos sistemas com menos átomos, ou seja, adicionam-se as funções de base dos átomos ausentes ao conjunto de funções de base dos átomos efetivamente presentes no sistema. Se a base é suficientemente grande, contudo, o erro de BSS pode ser negligenciado.

A.4 Teoria do Funcional da Densidade

O princípio da teoria do funcional da densidade é que qualquer propriedade de um sistema de partículas que interagem é um funcional da densidade de partículas do estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$, ou seja, a densidade de partículas determina em princípio toda a informação contida nas funções de onda para o estado fundamental e os estados excitados do sistema. A demonstração deste princípio em dois teoremas foi feita por Hohenberg e Kohn nos anos 60 (*Inhomogeneous electron gas.* Pierre Hohenberg, Walter Kohn, *Physical Review* 136, B864-B871 (1964)), sendo bastante simples.

Teorema 1

Para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo V_{externo},

o potencial V_{externo} é determinado de modo unívoco, a menos de uma constante, pela densidade de partículas no estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Corolário 1

Como o hamiltoniano é completamente determinado quando se acha V_{externo} (exceto por um valor de energia constante), segue-se que as funções de onda de muitos corpos para todos os estados (fundamental e excitados) são determinadas. Portanto todas as propriedades do sistema são completamente determinadas a partir da densidade do estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$.

Teorema 2

Pode-se definir um funcional universal da energia do sistema $\varepsilon[\rho(\mathbf{r})]$ em termos da densidade $\rho(\mathbf{r})$, válido para qualquer potencial externo V_{externo}. Para qualquer V_{externo} particular, a energia exata do estado fundamental do sistema é o valor mínimo global desse funcional, e a densidade $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza o funcional é a densidade exata do estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$.

Corolário 2

O funcional $\varepsilon[\rho(\mathbf{r})]$ é suficiente, sozinho, para determinar a energia exata do estado fundamental e sua densidade $\rho_0(\mathbf{r})$.

Prova do teorema 1

Sejam dois sistemas, S_1 e S_2, com mesmo número de partículas, todas idênticas. Símbolos com índice subscrito 1 se referem ao sistema S_1 e símbolos com índice subscrito 2 se referem ao sistema S_2.

S_1 e S_2 diferem entre si apenas pelo fato de estarem submetidos a potenciais externos distintos, V_1 e V_2, com $\nabla(V_1 - V_2) \neq 0$.

Sejam ψ_1^0 e ψ_2^0 ($\psi_1^0 \neq \psi_2^0$ quando $\nabla(V_1 - V_2) \neq 0$) as funções de onda correspondentes aos estados fundamentais supostos não-degenerados dos sistemas (observe-se, contudo, que o teorema 1 também pode ser provado para o caso em que o estado fundamental é degenerado, o que não faremos aqui).

Sejam $\hat{H}_1$ e $\hat{H}_2$ os hamiltonianos de S_1 e S_2.

Temos então que:

$$\hat{H}_1 - \hat{H}_2 = V_1 - V_2 \equiv \Delta V \rightarrow \hat{H}_1 = \hat{H}_2 + \Delta V \rightarrow \hat{H}_2 = \hat{H}_1 - \Delta V. \tag{A.27}$$

Pelo princípio variacional:

$$\left\langle \psi_0^1 \right| \hat{H}_1 \left| \psi_0^1 \right\rangle = \varepsilon_1^0 < \left\langle \psi_0^2 \right| \hat{H}_1 \left| \psi_0^2 \right\rangle . \tag{A.28}$$

E:

$$\left\langle \psi_0^2 \right| \hat{H}_2 \left| \psi_0^2 \right\rangle = \varepsilon_2^0 < \left\langle \psi_0^1 \right| \hat{H}_2 \left| \psi_0^1 \right\rangle . \tag{A.29}$$

Logo:

$$\begin{gathered} \langle \psi_0^1 | \hat{H}_1 | \psi_0^1 \rangle = \varepsilon_1^0 < \langle \psi_0^2 | \hat{H}_2 + \Delta V | \psi_0^2 \rangle = \varepsilon_2^0 + \langle \psi_0^2 | \Delta V | \psi_0^2 \rangle \\ \rightarrow \varepsilon_1^0 < \varepsilon_2^0 + \langle \psi_0^2 | \Delta V | \psi_0^2 \rangle \end{gathered} . \tag{A.30}$$

$$\begin{gathered} \langle \psi_0^2 | \hat{H}_2 | \psi_0^2 \rangle = \varepsilon_2^0 < \langle \psi_0^1 | \hat{H}_1 - \Delta V | \psi_0^1 \rangle = \varepsilon_1^0 - \langle \psi_0^1 | \Delta V | \psi_0^1 \rangle \\ \rightarrow \varepsilon_2^0 < \varepsilon_1^0 - \langle \psi_0^1 | \Delta V | \psi_0^1 \rangle \end{gathered} . \tag{A.31}$$

Somando as desigualdades:

$$\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0 < \varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0 + \left\langle \psi_0^2 \right| \Delta V \left| \psi_0^2 \right\rangle - \left\langle \psi_0^1 \right| \Delta V \left| \psi_0^1 \right\rangle . \tag{A.32}$$

Ou seja:

$$\left\langle \psi_0^1 \right| \Delta V \left| \psi_0^1 \right\rangle < \left\langle \psi_0^2 \right| \Delta V \left| \psi_0^2 \right\rangle . \tag{A.33}$$

Mas:

$$\left\langle \psi_0^1 \right| \Delta V \left| \psi_0^1 \right\rangle = \int d\mathbf{r} \Delta V(\mathbf{r}) \rho_0^1 (\mathbf{r}). \tag{A.34}$$

E:

$$\left\langle \psi_0^2 \right| \Delta V \left| \psi_0^2 \right\rangle = \int d\mathbf{r} \Delta V(\mathbf{r}) \rho_0^2 (\mathbf{r}). \tag{A.35}$$

Logo:

$$\int d\mathbf{r} \Delta V(\mathbf{r}) \left[\rho_0^1 (\mathbf{r}) - \rho_0^2 (\mathbf{r}) \right] < 0. \tag{A.36}$$

Suposição: a densidade de partículas no estado fundamental de ambos os sistemas é a mesma, $\rho_0^1(\mathbf{r}) = \rho_0^2(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$.

Neste caso, $\int d\mathbf{r}\Delta V(\mathbf{r})\left[\rho_0^1(\mathbf{r}) - \rho_0^2(\mathbf{r})\right] = 0$, o que entra em contradição com a inequação (36).

Logo a suposição é falsa, ou seja, potenciais externos distintos (sem que a diferença entre eles seja uma constante) produzem densidades eletrônicas para o estado fundamental distintas. Há uma relação de um para um entre densidade eletrônica do estado fundamental e potencial externo (a menos de uma constante), e isto demonstra o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn.

Sendo unívoca a correspondência entre a densidade eletrônica e o potencial externo, também é unívoca a correspondência entre a densidade eletrônica e o hamiltoniano do sistema submetido ao potencial externo. Mas as função de onda de qualquer estado é determinada resolvendo a equação de Schrödinger com esse hamiltoniano. Portanto todos os estados quânticos do sistema de partículas são determinados pela densidade eletrônica do estado fundamental, e com os estados quânticos, todas as propriedades observáveis do sistema (corolário 1).

Prova do teorema 2

Seguindo a prova de Hohenberg-Kohn, consideraremos apenas o caso de uma densidade de partículas para o estado fundamental que pode ser obtida a partir do hamiltoniano com algum potencial externo V_{externo}, ou seja, $\rho_0(\mathbf{r})$ deve ser V-representável.

Restringimo-nos, portanto, a um espaço de densidades de partículas V-representáveis no qual é possível definir funcionais da densidade de partículas. Esta restrição, contudo, não é necessária, e a validade do teorema 2 pode ser estendida a densidades de partículas que não são V-representáveis.

Como todas as propriedades são determinadas de modo único pela densidade de partículas, então cada propriedade pode ser vista como um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, inclusive o funcional da energia total, o que prova o teorema 2:

$$\begin{aligned}\varepsilon^{\text{HK}}\left[\rho(\mathbf{r})\right] &= T\left[\rho(\mathbf{r})\right] + V_{\text{interno}}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + \int d\mathbf{r}V_{\text{externo}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \\ &\equiv F^{\text{HK}}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + \int d\mathbf{r}V_{\text{externo}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\end{aligned} . \tag{A.37}$$

Aqui, $F^{\text{HK}}\left[\rho(\mathbf{r})\right]$ inclui todas as energias internas, cinéticas e potenciais, do sistema de partículas interagentes. $F^{\text{HK}}\left[\rho(\mathbf{r})\right]$, por conseguinte, deve ser uma função universal

pois as energias cinéticas e potenciais internas das partículas dependem apenas da sua densidade.

Agora consideremos um sistema com densidade no estado fundamental $\rho_0^1(\mathbf{r})$ correspondendo a um potencial externo V_1. Seguindo a discussão feita para o teorema 1, o funcional de Hohenberg-Kohn é igual ao valor esperado do hamiltoniano para o estado fundamental único, que possui função de onda ψ_1^0:

$$\varepsilon_1^0 = \varepsilon^{\mathrm{HK}}[\rho_0(\mathbf{r})] = \left\langle \psi_1^0 \right| \hat{H}_1 \left| \psi_1^0 \right\rangle . \tag{A.38}$$

Agora consideremos uma densidade de partículas diferente, $\rho_2(\mathbf{r})$, que corresponde necessariamente a uma função de onda distinta, ψ_2. Segue-se imediatamente que a energia ε_2 deste estado é maior que ε_1^0, uma vez que:

$$\varepsilon_1^0 = \left\langle \psi_1^0 \right| \hat{H}_1 \left| \psi_1^0 \right\rangle < \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle = \varepsilon_2. \tag{A.39}$$

Logo a energia dada pela Eq. (A.37) em termos do funcional de Hohenberg-Kohn para a densidade de partículas do estado fundamental é mais baixa que o valor da mesma energia para qualquer outra densidade de partículas. Daí concluímos que se o funcional $F^{\mathrm{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$ for conhecido, então a minimização da energia do sistema com respeito a variações em $\rho(\mathbf{r})$ permite determinar a densidade de partículas exata para o estado fundamental (corolário 2).

A.5 A abordagem de Kohn-Sham

Infelizmente os teoremas de Hohenberg-Kohn não nos dão qualquer indicação de como construir o funcional da densidade de partículas que fornece a energia total do sistema. A forma exata do funcional para energia total é desconhecida.

A teoria do funcional da densidade é amplamente usada hoje em dia para cálculos de estrutura eletrônica por causa da abordagem proposta por Kohn e Sham em um artigo publicado em 1965 (*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Walter Kohn, Lu J. Sham, *Physical Review* 140, A1133 - A1138 (1965)). O *ansatz* Kohn-Sham (nunca se demonstrou sua validade geral!) consiste em substituir o problema de muitos corpos por um problema de partículas não-interagentes que pode ser resolvido mais facilmente.

Os dois pontos de partida do *ansatz* Kohn-Sham são:

1. A densidade do estado fundamental exata para um sistema real pode ser representada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não-interagentes.

2. O hamiltoniano auxiliar é escolhido de modo a ter o operador energia cinética usual e um potencial efetivo local $V^{\sigma}_{\text{efetivo}}(\mathbf{r})$ atuando em um elétron de *spin* σ no ponto $\mathbf{r}$. A forma local não é essencial, mas é uma simplificação extremamente útil que é muitas vezes tomada como a característica mais importante da abordagem de Kohn-Sham. A despeito da dependência de $V^{\sigma}_{\text{efetivo}}(\mathbf{r})$ em σ (tal condição é necessária, exceto em situações em que o spin se distribui simetricamente pelo sistema), vamos assumir aqui que o potencial externo do sistema real não depende do *spin*.

Os cálculos são realizados no sistema auxiliar de partículas independentes usando o hamiltoniano auxiliar:

$$\hat{H}^{\sigma}_{\text{aux}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\sigma}_{\text{efetivo}}(\mathbf{r}). \tag{A.40}$$

A forma de $V^{\sigma}_{\text{efetivo}}(\mathbf{r})$ ainda não é especificada aqui. Para um sistema com $n = n^{\uparrow} + n^{\downarrow}$ elétrons independentes obedecendo a esse hamiltoniano, o estado fundamental tem um elétron em cada um dos n^{σ} orbitais $\psi^{\sigma}_i(\mathbf{r})$ com os mais baixos autovalores ε^{σ}_i do hamiltoniano da Eq. (A.40). A densidade do sistema auxiliar é dada pelas somas dos quadrados dos orbitais para cada *spin*:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi^{\sigma}_i(\mathbf{r})|^2. \tag{A.41}$$

A energia cinética T_s do sistema de partículas não-interagentes é dada por:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \langle \psi^{\sigma}_i | \nabla^2 | \psi^{\sigma}_i \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\nabla \psi^{\sigma}_i|^2. \tag{A.42}$$

Definimos a energia de interação coulombiana clássica da densidade eletrônica interagindo consigo mesma (energia de Hartree) como:

$$\varepsilon_{\text{Hartree}}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \tag{A.43}$$

A abordagem de Kohn-Sham para o problema de muitos corpos interagindo é reescre-

ver a expressão de Honenberg-Kohn para o funcional da energia do estado fundamental na forma:

$$\varepsilon^{\mathrm{KS}}[\rho] = T_s[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{\mathrm{externo}}(\mathbf{r})\,\rho(\mathbf{r}) + \varepsilon_{\mathrm{Hartree}}[\rho] + \varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho]\,. \tag{A.44}$$

Aqui, $V_{\mathrm{externo}}(\mathbf{r})$ é o potencial externo devido aos núcleos atômicos e outros campos externos (supostos independentes do *spin*). A energia cinética de partículas independentes T_s é obtida explicitamente como um funcional dos orbitais, mas também pode ser considerada como um funcional único da densidade eletrônica aplicando os argumentos de Hohenberg-Kohn ao hamiltoniano de partículas não interagentes. Todos os efeitos de troca e correlação eletrônica são incluídos na energia de troca e correlação (*Exchange-Correlation*, XC) $\varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho]$. Se $\varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho]$ for conhecido, então as propriedades do estado fundamental (e dos estados excitados) de um sistema multieletrônico podem ser calculadas a partir das equações de Kohn-Sham para partículas não interagentes. A minimização da energia com respeito aos orbitais de Kohn-Sham ψ_i^σ ortonormalizados (normalização para o número total de elétrons) produz as equações de Kohn-Sham:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) + \left\{V_{\mathrm{externo}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{Hartree}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r},\sigma)} + \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r},\sigma)}\right\}\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma\psi_i^\sigma(\mathbf{r})\,. \tag{A.45}$$

A Eq. (A.45) lembra a forma das equações de Hartree-Fock, mas com a vantagem de exibir um potencial efetivo completamente local. As derivadas funcionais $\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{Hartree}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r},\sigma)}$ e $\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r},\sigma)}$ são chamadas, respectivamente, de potenciais de Hartree $V_{\mathrm{Hartree}}(\mathbf{r})$ e de troca e correlação $V_{\mathrm{XC}}^\sigma(\mathbf{r})$. O potencial de Hartree $V_{\mathrm{Hartree}}(\mathbf{r})$ introduz no esquema de Kohn-Sham uma dificuldade, pois ele inclui a interação de cada elétron consigo mesmo, que pode não ser cancelada exatamente pelo termo de troca caso o potencial $V_{\mathrm{XC}}^\sigma(\mathbf{r})$ seja aproximado. Podemos escrever $\varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho]$ como:

$$\varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho] = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\,{}_{\mathrm{XC}}([\rho],\mathbf{r}). \tag{A.46}$$

Aqui, $\epsilon_{\mathrm{XC}}([\rho],\mathbf{r})$ é uma energia por elétron no ponto $\mathbf{r}$ que depende apenas da densidade $\rho(\mathbf{r},\sigma)$ em alguma vizinhança de $\mathbf{r}$. Apenas a densidade total aparece na Eq. (A.46) porque a interação coulombiana independe do *spin*. Em termos de $\epsilon_{\mathrm{XC}}([\rho],\mathbf{r})$, o potencial de troca e correlação fica:

$$V_{\mathrm{XC}}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathrm{XC}}([\rho], \mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{\mathrm{XC}}([\rho], \mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)}. \tag{A.47}$$

$V_{\mathrm{XC}}^{\sigma}(\mathbf{r})$ não é um potencial que possa ser identificado com interações entre os elétrons e seu comportamento é intrigante. A derivada funcional que aparece no segundo membro da Eq. (A.47) (algumas vezes chamado de "potencial resposta") origina-se da mudança no buraco de troca e correlação com a densidade. Esta derivada é descontínua com respeito ao número de elétrons: quando um único elétron é adicionado, o potencial de troca e correlação $V_{\mathrm{XC}}^{\sigma}(\mathbf{r})$ dá um salto que não depende de $\mathbf{r}$, levando a um desvio (*shift*) uniforme nas autoenergias ε_i^{σ}, o que faz com que mesmo na teoria exata de Kohn-Sham a diferença de energia entre os estados de energia mais baixa não-ocupados e os estados de energia mais alta ocupados em um isolante ou semicondutor não corresponda ao *band gap* real.

As autoenergias de Kohn-Sham ε_i^{σ} não são as energias necessárias para adicionar ou subtrair elétrons do sistema de muitos corpos interagentes, exceto pelo autovalor de energia mais alta que, em um sistema finito, é o negativo da energia de ionização. Nenhum outro valor possui garantia de correção na abordagem de Kohn-Sham.

Mesmo assim, os autovalores de Kohn-Sham podem ser usados para construir quantidades físicas reais. Um caminho é o desenvolvimento de expressões perturbativas para as energias de excitação.

A.6 Funcionais de troca e correlação

Kohn e Sham, no mesmo artigo em que apresentaram seu célebre *ansatz* recordaram que os elétrons em um sólido podem ser considerados em muitas situações como um gás aproximadamente homogêneo. No limite de um gás de elétrons homogêneo, sabe-se que os efeitos de troca e correlação são locais. Portanto, Kohn e Sham propuseram uma aproximação de densidade local (*Local Density Approximation* - LDA) para o funcional de troca e correlação, em que a forma da energia de troca e correlação em um sólido é obtida pela integração em todo o espaço da densidade de energia de troca e correlação $\epsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{hom}}$ de um gás de elétrons homogêneo avaliada usando-se o valor da densidade eletrônica local:

$$\varepsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{hom}}(\rho(\mathbf{r})). \tag{A.48}$$

A densidade $\epsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{hom}}$ pode ser calculada exatamente para a parte de troca e numericamente para a parte de correlação (usando métodos de Monte Carlo). Diferentes parametrizações para $\epsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{hom}}$ são incorporadas nos diferentes códigos DFT. Embora devesse funcionar bem apenas no limite de um material metálico, a aproximação LDA também é relativamente bem sucedida para casos não homogêneos.

O sucesso da aproximação LDA levou ao desenvolvimento de aproximações do funcional de troca e correlação que tentam levar em conta a variação da densidade eletrônica, as chamadas aproximações de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximations*, GGAs), que melhoraram os resultados da aproximação LDA em muitos problemas envolvendo moléculas (e, portanto, de interesse dos químicos). A parametrização de um funcional GGA é bem mais complicada que a de um funcional LDA, envolvendo termos de gradiente da densidade eletrônica. As formas mais utilizadas para a energia de troca em funcionais GGA são as de Becke (B88), Perdew e Wang (PW91) e Perdew-Burke-Enzerhof (PBE). Por outro lado, a energia de correlação é mais difícil de expressar matematicamente, sendo sua contribuição para a energia tipicamente muito menor que a da energia de troca. Perdew e Wang e Perdew-Burke-Enzerhof desenvolveram expressões para a energia de correlação que são bastante usadas, e os químicos adotam com freqüência o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP).

Funcionais híbridos combinam energias de troca de Hartree-Fock explícitas com um funcional de troca e correlação DFT "puro", sendo bastante precisos no cálculo de energias e os mais usados em química quântica. Becke sugeriu uma mistura da energia de troca Hartree-Fock com energias de troca e correlação LDA e GGA, apresentando posteriormente duas parametrizações: B3PW91 e B3LYP. A energia de troca e correlação em um funcional híbrido B3C assume a forma:

$$\varepsilon_{\mathrm{XC}} = \varepsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}} + a_0 \left(\varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{HF}} - \varepsilon_{\mathrm{X}}^{\text{Funcional LDA ou GGA}}\right) + a_{\mathrm{X}}\varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{Becke}} + a_{\mathrm{C}}\varepsilon_{\mathrm{C}}. \tag{A.49}$$

O nome B3C vem do fato de haver em todos esses funcionais a energia de troca de Becke (B), três (3) parâmetros ajustados empiricamente $(a_0, a_{\mathrm{X}}, a_{\mathrm{C}})$ e um funcional de correlação DFT (C). Por usar uma correção não-local mais apropriada para a energia de troca, os *gaps* previstos usando funcionais híbridos são bem mais precisos que aqueles obtidos usando funcionais DFT puros.

A resolução numérica das equações de Kohn-Sham segue um esquema parecido ao visto para os esquemas de Hartree e Hartree-Fock, inclusive usando bases para represen-

tar os orbitais de Kohn-Sham. É comum usar pseudopotenciais ou potenciais efetivos para representar os elétrons mais internos dos átomos. Esses potenciais reproduzem as propriedades de espalhamento do caroço atômico percebidas pelos elétrons de valência, e permitem a redução do custo computacional dos cálculos.

Por não se conhecer a forma exata do funcional de troca e correlação e devido ao emprego bem sucedido de funcionais híbridos parametrizados empiricamente, é discutível para muitos considerar as implementações da teoria do funcional da densidade como cálculos de primeiros princípios.

A.7 Métodos tight-binding conjugados com DFT

Para contornar as limitações de métodos empíricos e o uso de técnicas de primeiros princípios, várias abordagens semiempíricas foram desenvolvidas para simular sistemas com grande número de átomos a um custo computacional razoável, incluindo esquemas de cálculo *tight-binding*. O método *tight-binding* baseado na teoria do funcional da densidade (*Density Functional based Tight binding Method* - DFTB), contudo, evita as dificuldades de uma parametrização empírica calculando os elementos do hamiltoniano *tight-binding* e as matrizes de superposição a partir de uma base de orbitais locais com a ajuda da teoria do funcional da densidade.

No método DFTB, os orbitais de Kohn-Sham $\psi_i(\mathbf{r})$ são expandidos em termos de funções de base ϕ_ν centradas nos núcleos do sistema:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_\nu C_{\nu i}\phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k). \tag{A.50}$$

As funções ϕ_ν são determinadas a partir de cálculos atômicos autoconsistentes na aproximação LDA, que levam até a equação:

$$\sum_\mu C_\mu(h_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) = 0. \tag{A.51}$$

Os elementos da matriz do hamiltoniano $h_{\mu\nu}$ e os elementos de superposição $S_{\mu\nu}$ são definidos como:

$$\begin{gathered} h_{\mu\nu} \equiv \langle\phi_\mu|\,\hat{h}\,|\phi_\nu\rangle\,,\ S_{\mu\nu} \equiv \langle\phi_\mu \mid \phi_\nu\rangle\,, \\ \hat{h} = \hat{t} + V_{\text{efetivo}}(\mathbf{r})\,. \end{gathered} \tag{A.52}$$

O potencial de Kohn-Sham efetivo $V_{\text{efetivo}}(\mathbf{r})$ é aproximado como uma superposição simples dos potenciais dos átomos neutros:

$$\begin{aligned} V_{\text{efetivo}}(\mathbf{r}) &= \sum_j V_j^0(r_j), \\ r_j &= |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j| . \end{aligned} \tag{A.53}$$

Esta aproximação é consistente com as seguintes aproximações para os elementos da matriz do hamiltoniano:

$$h_{\mu\nu} = \begin{cases} \langle \phi_\mu | \hat{t} + V_j + V_k | \phi_\nu \rangle , \text{ se } \mu \cap \nu \in \{j, k\}; \\ 0, \text{ de outro modo.} \end{cases} \tag{A.54}$$

E, portanto, apenas termos de dois termos na matriz do hamiltoniano são considerados, mas todos os termos de dois centros $(h_{\mu\nu}, S_{\mu\nu})$ são calculados exatamente. As aproximações acima formuladas produzem a mesma estrutura das equações seculares do método *tight-binding*, mas com a vantagem de que todos os termos da matriz são calculados, sem introdução de parâmetros empíricos.

Este esquema é adequado quando a densidade eletrônica pode ser representada como uma soma de densidades atômicas com boa aproximação. Contudo, se as ligações químicas são controladas por um equilíbrio de carga delicado entre diferentes componentes atômicos, é necessário melhorar a qualidade dos cálculos. É possível, em tal caso, determinar com mais acurácia as energias totais, forças e capacidade de transferência dos parâmetros *tight-binding* na presença de interações coulombianas de longo alcance levando em conta uma expansão de segunda ordem na energia total de Kohn-Sham com respeito a flutuações na densidade de carga, o que torna o cálculo DFTB autoconsistente. Uma análise de Mulliken é usada para estimar as flutuações na densidade de carga.

Resultados promissores da abordagem DFTB para moléculas orgânicas e sistemas biológicos foram reportados (*Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex material properties.* M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Physical Review B* 68, 7260 (1998)). Atualmente o método DFTB é implementado pelo código DFTB+, disponível livremente para pesquisadores interessados em usá-lo.

A.8 Métodos clássicos de simulação

A simulação precisa de sistemas atômicos e moleculares requer a utilização da mecânica quântica. Contudo, a aplicação prática dessa teoria em modelagem computacional de sistemas grandes (milhares de átomos ou mais) é bastante difícil pelo seu alto custo em tempo de processamento, sendo viável o seu emprego apenas para sistemas pequenos, contendo ordinariamente algo em torno de uma ou duas centenas de átomos. Não é possível (ainda) modelar neste formalismo sistemas como, por exemplo, uma molécula de proteína formada por muitas centenas ou milhares de átomos.

Ainda que tal simulação fosse possível, contudo, boa parte da informação obtida seria descartada, porquanto muitas vezes somente propriedades estatísticas, tais como coeficientes de difusão ou o módulo elástico de Young - que dependem apenas das posições nucleares ou de uma média dessas posições - são objeto de interesse. Nessas circunstâncias, os detalhes do movimento eletrônico tornam-se desnecessários para uma descrição adequada do sistema, e as propriedades podem ser calculadas se uma boa aproximação do potencial no qual os núcleos atômicos se movem for estabelecida.

De fato, existem diversos potenciais (ou campos de força) reportados na literatura que permitem a realização de simulações dentro do formalismo clássico para o estudo de sistemas formados por átomos e moléculas. O termo "clássico"é empregado aqui porque algumas das primeiras simulações realizadas nesses sistemas geravam configurações a partir da integração numérica das equações newtonianas (clássicas) de movimento.

Para chegarmos a uma aproximação clássica para um sistema formado por muitos núcleos e elétrons, o ponto de partida é a equação de Schrödinger da mecânica quântica:

$$\hat{H}\Phi(\mathbf{R},\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Phi(\mathbf{R},\mathbf{r},t)}{\partial t}. \tag{A.55}$$

$\hat{H}$ é o operador hamiltoniano não-relativístico, que contém a informação sobre o movimento e as interações dos núcleos e elétrons. $\Phi(\mathbf{R},\mathbf{r},t)$ é a função de onda, que descreve o estado quântico do sistema e depende das coordenadas espaciais e de *spin* dos núcleos ($\mathbf{R}$) e dos elétrons ($\mathbf{r}$), além do tempo t. Podemos desacoplar o tempo desta equação, obtendo a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}). \tag{A.56}$$

E é a energia do sistema. Como os núcleos são muito mais massivos que os elétrons, é interessante separar o movimento nuclear do movimento eletrônico (aproximação de Born-Oppenheimer, ver seção 1 deste apêndice), obtendo:

$$\hat{H}_e\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}). \tag{A.57}$$

$\hat{H}_e$ é o hamiltoniano eletrônico, construído considerando-se que os núcleos estão imóveis nas posições definidas pelo vetor $\mathbf{R}$. $\mathbf{r}$ é o conjunto de coordenadas espaciais eletrônicas (os *spins* tanto dos núcleos como dos elétrons podem ser ignorados aqui). $\varepsilon(\mathbf{R})$ é a autoenergia do sistema eletrônico, definida a partir das posições nucleares. Podemos representar geometricamente $\varepsilon(\mathbf{R})$ por uma hipersuperfície no espaço de coordenadas $\mathbf{R}$, a qual recebe o nome de superfície de energia potencial.

A resolução da Eq. (A.57) normalmente é feita (com aproximações) usando códigos de cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) como, por exemplo, os softwares Gaussian, DMOL3, CASTEP e SIESTA, ou códigos de cálculos semi-empíricos como VAMP, MOPAC, AMPAC e o próprio Gaussian. No caso dos métodos semi-empíricos, ocorre a parametrização do hamiltoniano com dados experimentais. Todos esses programas, contudo, determinam funções de onda e energias em função das coordenadas nucleares.

Como o cálculo das funções de onda cobra um preço muito alto para sistemas com centenas de elétrons e núcleos, podemos tentar construir uma aproximação na qual a superfície de energia potencial do estado fundamental $\varepsilon(\mathbf{R})$ seja parametrizada empiricamente por uma energia potencial ou "campo de força" $V(\mathbf{R})$. Neste caso, o movimento dos núcleos é descrito por:

$$-\nabla V(\mathbf{R}) = M \cdot \frac{d^2\mathbf{R}}{dt^2}. \tag{A.58}$$

Onde M é uma matriz com a informação sobre as massas nucleares e $\frac{d^2\mathbf{R}}{dt^2}$ é a aceleração nuclear.

A mecânica molecular concentra-se na determinação de geometrias particulares e suas energias, ou ainda de outras propriedades estáticas, incluindo a determinação de estruturas em equilíbrio, energias relativas e freqüências vibracionais harmônicas.

Na mecânica molecular clássica, podemos separar a energia potencial em contribuições de interações de valência, termos cruzados e termos de interações não-ligantes:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{val}} + E_{\substack{\text{termos}\\ \text{cruzados}}} + E_{\text{não-ligante}}. \tag{A.59}$$

A energia das interações de valência, por sua vez, pode ser decomposta nas seguintes contribuições:

(i) estiramento das ligações químicas (*bond*); (ii) deformação do ângulo entre duas ligações químicas (*angle*); (iii) deformação do ângulo de torção envolvendo três ligações químicas (*torsion*); (iv) inversão, também chamado de fator de energia de interações não-planares (*inversion*) (v) um termo de Urey-Bradley, usado para considerar as interações entre pares de átomos ligados a um átomo comum (UB).

Em forma algébrica:

$$E_{\text{val}} = E_{bond} + E_{angle} + E_{torsion} + E_{inversion} + E_{\text{UB}}. \tag{A.60}$$

Potenciais ou campos de força de segunda geração são mais precisos por incluir termos cruzados que consideram fatores como as variações nos comprimentos de ligação e nos ângulos entre ligações causadas pela presença de átomos próximos. Esses termos são necessários para reproduzir com acurácia as freqüências vibracionais observadas experimentalmente e, portanto, as propriedades dinâmicas das moléculas. Em alguns casos foi provado que tais efeitos são importantes também no estudo de deformações estruturais. Os termos cruzados podem incluir os seguintes tipos de correção: estiramento-estiramento, estiramento-deformação-estiramento, deformação-deformação, torção-estiramento, torção-deformação-deformação, deformação-torção-deformação e estiramento-torção-estiramento.

Já a energia das interações entre átomos não ligados envolve termos de van der Waals (vdW), eletrostático (Coulomb) e termos de ligação de hidrogênio (*hbond*):

$$E_{\text{não-ligante}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{hbond}. \tag{A.61}$$

Um campo de força típico possui o aspecto geral dado pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{R}) = \sum_b D_b[1-\exp(-a(b-b_0))]^2 + \sum_\theta H_\theta(\theta-\theta_0)^2 + \\ + \sum_\phi H_\phi\,[1+s\cos(n\phi)] + \sum_\chi H_\chi \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b-b_0)(b'-b'_0) + \\ + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) + \sum_\chi \sum_{\chi'} F_{\chi\chi'}\chi\chi' + \sum_i \sum_{j>i} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^{6}} + \frac{q_i q_j}{R_{ij}}\right]. \end{aligned} \tag{A.62}$$

Os primeiros quatro termos são somatórios que refletem a energia necessária para: (i) alterar comprimentos de ligação (b); (ii) deformar os ângulos de ligação (θ) em relação aos seus valores de referência; (iii) girar os ângulos de torção (ϕ) deslocando átomos em volta dos eixos das ligações que determinam esses ângulos; (iv) deslocar átomos para fora do plano formado por suas ligações químicas com seus vizinhos (χ). Os cinco termos seguintes são termos cruzados de interação entre os quatro tipos de coordenadas internas. Finalmente, o termo final descreve as interações não-ligantes como uma soma de termos de atração e repulsão de Lennard-Jones e termos de interação coulombiana, os quais dependem da distância R_{ij} entre pares de núcleos.

O campo de força define a forma funcional de cada termo nesta equação, bem como os parâmetros D_b, a, b_0, etc., além de especificar como obter as coordenadas internas dos átomos a partir das suas coordenadas cartesianas.

Existem vários campos de força disponíveis em diferentes códigos abertos e comerciais. Por exemplo, o campo de força COMPASS (*Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies*), disponível nos softwares DISCOVER e FORCITE, usa parâmetros obtidos a partir de cálculos *ab initio* e permitem prever com precisão propriedades para as fases gasosa (estruturais, conformacionais, vibracionais, etc.) e condensada (equação de estado, energias coesivas, etc.), englobando uma grande variedade de moléculas e polímeros. Outro campo de força bastante usado é o campo de força UNIVERSAL, que cobre toda a tabela periódica e é parametrizado a partir de um conjunto de regras baseadas no tipo de elemento químico, hibridização e conectividade. O campo de força UNIVERSAL foi validado cuidadosamente para compostos do grupo principal, moléculas orgânicas e complexos metálicos.

A.9 Dinâmica molecular clássica

Usando campos de força clássicos é possível efetuar a otimização de geometria de sistemas moleculares com milhares ou até mesmo milhões de átomos. Também é possível realizar simulações de dinâmica molecular aproximando diferentes ensembles da mecânica estatística (NVE, NVT, etc.) e simulações de *annealing*, que garantem que o mínimo de energia de cada estrutura seja um mínimo global. O *annealing* permite explorar o espaço de conformações em busca de estruturas de baixa energia. O procedimento consiste em uma dinâmica molecular na qual a temperatura do sistema é aumentada e reduzida sucessivas vezes, evitando assim que a estrutura fique presa em uma conformação correspondente

a um mínimo energético local.

Em sua forma mais simples, a dinâmica molecular resolve as equações newtonianas de movimento, computando a força sobre cada átomo a partir da derivada da energia potencial (Eq. (A.58)). As equações clássicas de movimento são deterministas, ou seja, as condições iniciais (posições, velocidades) determinam completamente a trajetória do sistema. Do ponto de vista computacional, contudo, imprecisões numéricas se propagam rapidamente, de modo que a mesma simulação em computadores diferentes exibe trajetórias diferentes.

O método padrão para resolver a Eq. (A.58) numericamente é o método de diferenças finitas. O passo de integração Δt depende do método de integração numérica utilizado bem como do próprio sistema. As coordenadas espaciais no início da simulação são em geral estabelecidas a partir de geometrias usuais ou de mais baixa energia do sistema estudado, mas as velocidades iniciais são geradas randômicamente no início da dinâmica, de acordo com a temperatura desejada. Portanto, cálculos de dinâmica molecular não podem ser repetidos exatamente, exceto por campos de força que permitem repetir a semente de número randômico usada em um cálculo anterior.

Cálculos de dinâmica molecular são usualmente aplicados a sistemas grandes. O cálculo da energia leva tempo e exige muita memória. Para obter os *ensembles* corretos, a conservação da energia também é relevante. Logo, os critérios básicos que um bom integrador para dinâmica molecular precisa satisfazer são:

- Rapidez, exigindo idealmente apenas um cálculo de energia por passo de tempo. - Economia de memória. - Capacidade de usar um passo de tempo relativamente longo. - Capacidade de obedecer com boa aproximação o princípio de conservação da energia.

Alguns exemplos de algoritmos de integração em dinâmica molecular:

Algoritmo de Verlet

$$\begin{aligned}
&\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + \tfrac{\Delta t^2 \mathbf{a}(t)}{2}, \\
&\mathbf{a}(t+\Delta t) = \tfrac{\mathbf{F}(t+\Delta t)}{m}, \\
&\mathbf{v}(t+\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \tfrac{1}{2}\Delta t \left[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t+\Delta t)\right],
\end{aligned} \tag{A.63}$$

onde $\mathbf{r(t)}$, $\mathbf{v(t)}$ e $\mathbf{a(t)}$ são, respectivamente a posição, velocidade e aceleração no instante t.

Integrador ABM4

O integrador ABM4 (integrador de quarta ordem de Adams-Bashforth-Moulton de quarta ordem) usa um método de predição-correção. O fato de ser um método de quarta ordem significa que o erro de truncagem é de quinta ordem no passo de tempo utilizado.

Esse método requer dois cálculos de energia por passo e usa os resultados dos três passos anteriores. Portanto, ele é incapaz de iniciar sozinho a simulação. Os três primeiros passos podem ser gerados, por exemplo, usando o método de Runge-Kutta. Mais memória é necessária, por causa da informação prévia que exige armazenamento.

Integrador Runge-Kutta 4

O método de Runge-Kutta de quarta ordem é um dos mais antigos métodos numéricos para resolução de equações diferenciais ordinárias, e exige quatro cálculos de energia por passo de tempo. Infelizmente, sendo normalmente o passo de tempo de uma simulação bastante pequeno, o método de Runge-Kutta não é o mais recomendável em simulações de dinâmica molecular. Ainda assim, sua robustez o torna útil em circunstâncias em que a convergência é mais difícil.

A integração das equações de movimento de Newton permite explorar a hipersuperfície de energia do sistema. Entretanto, a maior parte dos fenômenos naturais ocorre sob condições onde o sistema é exposto a uma pressão externa e/ou trocas de calor com o ambiente. Sob tais condições, a energia total do sistema não é mais conservada e formas estendidas de dinâmica molecular devem ser empregadas.

Vários métodos estão disponíveis para controlar a temperatura e a pressão. Dependendo de quais variáveis de estado (energia E, entalpia $H = E+PV$, número de partículas N, pressão P, *stress* S, temperatura T e volume V) são mantidas fixas, diferentes *ensembles* estatísticos podem ser gerados. Uma série de propriedades dinâmicas podem então ser calculadas a partir das médias ou flutuações dessas quantidades sobre o *ensemble* gerado.

No *ensemble* NVE, ou *ensemble* microcanônico, as equações de Newton são resolvidas sem qualquer controle de temperatura ou pressão. A energia é conservada quando esse *ensemble* adiabático é gerado. No entanto, devido a erros de truncagem e arredondamento durante o processo de integração, existe sempre uma ligeira variação na energia.

Mesmo sem controle de temperatura durante uma dinâmica usando o *ensemble* NVE, pode ser necessário usar condições NVE na fase de equilíbrio da simulação. Alguns programas permitem manter a temperatura dentro de tolerâncias especificadas através do escalonamento periódico das velocidades.

Condições de energia constante reais não são recomendadas para a fase de equilíbrio de

uma simulação, pois sem fluxo de energia para o mundo exterior, a temperatura desejada pode não ser atingida.

Mesmo assim, durante a fase de coleta de dados, se há interesse em explorar a superfície de energia constante do espaço de conformações, ou quando outras razões motivam a eliminação de perturbações introduzidas por acoplamentos de temperatura e pressão, este *ensemble* é bastante útil. Seus resultados podem ser usados para determinar a função resposta termodinâmica.

Para o *ensemble* NVT, a temperatura e o volume são mantidos constantes. É o chamado *ensemble* canônico, sendo obtido controlando a temperatura termodinâmica. O escalonamento direto da temperatura deve ser usado na fase de inicialização, e outros métodos de controle são usados durante a fase de coleta de dados.

O *ensemble* NVT é a escolha apropriada para busca de conformações no vácuo sem condições de contorno periódicas (sem condições de contorno periódicas, o volume, a pressão e a densidade não são definidas e a dinâmica de pressão constante não pode ser realizada).

Mesmo quando condições de contorno periódicas são usadas, se a pressão não é um fator relevante, o *ensemble* de volume e temperatura constantes tem como vantagem a produção de perturbações menores da trajetória, devido à ausência de acoplamento com um banho de pressão.

No *ensemble* NPT, a pressão e a temperatura são mantidas fixas, e a célula unitária possui volume (e em alguns códigos forma) variável. A pressão pode ser controlada usando diversos métodos, como o de Berendsen ou o de Parrinello-Rahman. O *stress* pode ser controlado pelo método de Parrinello-Rahman, que permite mudanças nos parâmetros de rede e na forma da célula unitária. O *ensemble* NPT é preferível quando valores corretos de pressão, volume e densidades são importantes na simulação. Também pode ser usado na fase de equilíbrio para atingir as condições de temperatura e pressão antes de passar para o *ensemble* de volume constante ou energia constante ounde a coleta de dados é efetuada. Se o campo de força utilizado prevê pressões muito altas para o volume experimental, pode ser mais realista simular na pressão experimental que no volume experimental. A pressão simulada muito alta indica que o sistema está comprimido demais, restringindo os movimentos atômicos e atrasando as relaxações da dinâmica.

Finalmente, no *ensemble* NPH a pressão e a entalpia são mantidas constantes, sendo este *ensemble* análogo ao NVE, mas com a capacidade de variar o volume da célula

unitária. A entalpia H, que é igual a $E + PV$, é constante quando a pressão é mantida fixa sem controle de temperatura. Embora não haja controle de temperatura durante a fase adiabática da dinâmica NPH, pode ser necessário usar algum controle durante a fase de equilíbrio da simulação. As funções respostas naturais (calor específico a pressão constante, expansão térmica, compressibilidade adiabática, etc.) são obtidas a partir de expressões para as flutuações estatísticas da energia cinética, volume e *strain*.

Como os *ensembles* são construções artificiais, eles produzem médias que são consistentes quando representam o mesmo estado da estrutura. Mesmo assim, as flutuações variam em diferentes *ensembles*. Algumas das flutuações estão relacionadas a derivadas termodinâmicas, tais como o calor específico e a compressibilidade isotérmica.

Um dos objetivos da dinâmica molecular é obter as propriedades de equilíbrio termodinâmico de uma estrutura. Se uma variável dinâmica microscópica A assume valores $A(t)$ durante uma trajetória, então a média temporal:

$$\langle A \rangle_t = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t) \tag{A.64}$$

retorna o valor termodinâmico da variável selecionada. Esta variável dinâmica pode ser qualquer função das coordenadas e momenta das partículas da estrutura.

Através da realização de uma média temporal, pode-se calcular as propriedades de primeira ordem de um sistema (por exemplo, energia interna, energia cinética, pressão e virial). De modo semelhante, usando expressões microscópicas na forma de flutuações dessas propriedades de primeira ordem, podem ser obtidas propriedades termodinâmicas de um sistema como o calor específico, a expansão térmica e o módulo volumétrico.

No limite termodinâmico, as propriedades de primeira ordem obtidas num *ensemble* são equivalentes às obtidas em outros *ensembles* (diferenças da ordem de $1/N$). No entanto, as propriedades de segunda ordem diferem de um *ensemble* para o outro. Por exemplo, o calor específico para pressão constante é distinto do calor específico para volume constante. É importante, por causa disso, usar o *ensemble* apropriado quando se faz uma simulação para obter essas propriedades.

Em uma simulação de dinâmica molecular, a temperatura é calculada a partir da energia cinética total do sistema e do número total de graus de liberdade. Para um sistema não-periódico:

$$\frac{(3N-6)\,k_BT}{2} = \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i v_i^2}{2}. \tag{A.65}$$

Aqui seis graus de liberdade são subtraídos porque a translação e a rotação do centro de massa do sistema são ignorados. Para um sistema periódico:

$$\frac{(3N-3)\,k_BT}{2} = \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i v_i^2}{2}. \tag{A.66}$$

Apenas três graus de liberdade correspondendo ao movimento de translação do centro de massa podem ser ignorados, uma vez que a rotação de uma célula central impõe um torque sobre as células vizinhas.

As velocidades iniciais em uma simulação com temperatura são geradas de modo a produzir uma distribuição de Maxwell-Boltzmann para a temperatura desejada. Mesmo assim, a distribuição não permanece constante, especialmente quando o sistema não começa em uma configuração de energia mínima da estrutura simulada. Isto ocorre com freqüência, pois o nível de otimização inicial de geometria, geralmente, é apenas suficiente para eliminar "pontos quentes".

Para manter a temperatura correta, as velocidades computadas devem ser ajustadas. Além de produzir a temperatura desejada, o mecanismo de controle de temperatura deve reproduzir o *ensemble* estatístico correto, o que significa que a ocorrência de uma certa configuração deve obedecer às leis da mecânica estatística.

Ilustrando com um caso concreto, para uma dinâmica NVT reproduzir o *ensemble* canônico, $P(E)$ (a probabilidade de uma configuração com energia E ocorrer) deve ser proporcional a $\exp\left(-\frac{E}{k_BT}\right)$, o faltor de Boltzmann. Vários métodos de controle de temperatura, ou termostatos, podem ser usados.

O mais simples é o escalonamento direto de velocidades, que é uma maneira drástica de mudar as velocidades dos átomos de modo que a temperatura alvo seja exatamente ajustada toda vez que o sistema estiver acima ou abaixo da temperatura alvo fora de uma tolerância selecionada previamente. Não é uma aproximação a ser usada em *ensembles* termodinâmicos realistas, pois ela elimina as flutuações naturais do sistema. Ela serve apenas para fazer com que um sistema atinja o equilíbrio rapidamente, sendo depois substituída por um termostato mais apropriado.

O método de Berendsen ou de acoplamento com um banho de temperatura, usa um

fator multiplicativo sobre as velocidades que depende do tamanho do passo temporal, de um tempo de relaxação característico do sistema, da temperatura alvo e da temperatura instantânea. É uma aproximação simples que não emprega hamiltonianos.

A dinâmica de Nosé produz *ensembles* canônicos verdadeiros tanto no espaço das coordenadas como no espaço dos momenta. A principal idéia por trás desse termostato é que um grau de liberdade adicional (fictício) é adicionado à estrutura para representar a interação da estrutura com o banho térmico. Este grau de liberdade fictício possui uma massa Q. As equações de movimento do sistema estendido são resolvidas. Se o potencial escolhido para aquele grau de liberdade é correto, a dinâmica de energia constante (NVE) do sistema estendido produz o *ensemble* canônico para a estrutura real.

O hamiltoniano do sistema estendido é:

$$H^* = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \phi(\mathbf{q}) + \frac{Q\zeta^2}{2} + gk_BT \ln S. \tag{A.67}$$

A escolha da massa fictícia Q deve ser baseada num equilíbrio entre a estabilidade da solução e os movimentos de mais alta freqüência da estrutura. Nosé sugeriu que Q deve ser proporcional a gk_BT, onde g é o número de graus de liberdade na estrutura, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

A temperatura instantânea em uma simulação possui um desvio padrão associado a suas flutuações que varia conforme o *ensemble* utilizado. Para o *ensemble* canônico, as flutuações na temperatura instantânea são dadas por (σ é o desvio padrão):

$$\sigma(T_{\text{instan}}) = T\sqrt{\frac{2}{N_f}}. \tag{A.68}$$

Aqui, N_f é o número de graus de liberdade do sistema. Por exemplo, para um sistema com 100 átomos e 300 K, o desvio padrão na temperatura instantânea é de aproximadamente 24 K.

Alguns códigos, como o GULP, incorporam campos de força de Brenner, capazes de simular o rompimento e a formação de ligações químicas (*Reactive Empirical Bond Order* - REBO - *forcefield*) para o hidrogênio, carbono, oxigênio e silício em dinâmicas moleculares.

APÊNDICE B – Artigos relacionados com a presente dissertação

Aceito para publicação:

C_{60} derived nanobaskets: stability, vibrational signatures, and molecular trapping. Submetido e aceito na revista Nanotechnology.

A submeter:

Structural and electronic properties of nested carbon nanocones.

C_{60}–derived nanobaskets: stability, vibrational signatures, and molecular trapping

S. G. dos Santos, M. S. Pires, V. Lemos, V. N. Freire

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará,

Caixa Postal 6030, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

E. W. S. Caetano

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará,

Av. 13 de Maio, 2081, Benfica, 60040-531 Fortaleza, Ceará, Brazil

D. S. Galvão, F. Sato

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas,

13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

E. L. Albuquerque

Departamento de Física Teórica e Experimental,

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,

59072-970 Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

(Dated: July 13, 2009)

Abstract

C_{60}–derived nanobaskets, with chemical formulae (symmetry point group) $C_{40}H_{10}$ (C_{5v}), $C_{39}H_{12}$ (C_{3v}), $C_{46}H_{12}$ (C_{2v}), were investigated. Molecular dynamic simulations (MDSs) indicate that the molecules preserve their bonding frame for temperatures up to 300 K (simulation time 100 ps), and maintain atomic cohesion during 4 ps at least for temperatures up to 3500 K. The infrared spectra of the C_{60}–derived nanobaskets were simulated through density functional theory (DFT) calculations, allowing for the attribution of infrared signatures specific to each carbon nanobasket. The possibility of using C_{60}–derived nanobaskets as molecular containers is demonstrated by performing a DFT study of their bonding to hydrogen, water, and L-alanine. The carbon nanostructures presented here show higher bonding energy (~ 1.0 eV), suggesting that a family of nanostructures, C_n–derived ($n = 60, 70, 76, 80$, etc.) nanobaskets, could work as molecular containers, paving the way for future developments such as tunable traps for complex molecular systems.

I. INTRODUCTION

By recognizing the corannulene molecule ($C_{20}H_{10}$, a cyclopentane ring fused with 5 benzene rings in a bowl shape) as a subset of a geometric object similar to a soccer ball, Eiji Osawa predicted, in 1970, that a molecular carbon ball could exist [1, 2]. The fullerenes (C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{80}, etc) were discovered in 1985, a research that awarded its authors with the 1996 Nobel Prize of Chemistry [3–6]. There is interest in the study of bowl-shaped fullerene fragments [7], and new synthetic methods to produce a variety of corannulene and derivatives have been developed [8–11], some of them as flat structures and some others as significantly curved (deeper) carbon bowls. Actually, the most curved C_{60} subunits ever prepared, the pentaindenocorannulene ($C_{50}H_{20}$) and the tetraindenocorannnulene ($C_{44}H_{18}$), were just recently synthesized [12].

The simplest model describing the electronic interaction of fullerenes and their bowl-shaped fragments with atoms and molecules is the empirical Lennard-Jones potential for dispersive interactions (*i.e.* van der Waals) [13], where adsorptions are often predicted with binding energies of about -0.2 eV. Modified corannulene bowls, fragments of C_{60} fullerene or other bowl-shaped hydrocarbons related to fullerenes, can improve molecular binding by mixing π-type and σ-type orbitals due to their internal curvature. In general, the shallow bowls formed by these molecules are unable to generate a trapping potential strong enough to hold molecules as simple as H_2 with binding energies larger than -0.5 eV. Therefore, molecular trapping for bigger structures, such as amino acids or vitamins, is practically impossible for shallow carbon bowls.

The deep-bowl $C_{40}H_{10}$ [14, 15], the newly obtained pentaindenocorannulene ($C_{50}H_{20}$) and tetraindenocorannnulene ($C_{44}H_{18}$) [12], and other two C_{60}–related bowl–shaped hydrocar-

bons, $C_{30}H_{12}$ and $C_{36}H_{12}$ (with C_3 and C_{3v} symmetry, respectively [16]), might, in principle, provide better molecular trapping characteristics due to their larger bowl curvature. Nevertheless, to the knowledge of the authors, there is no publication reporting on the feasibility of molecular trapping in their concavities, or even if the binding energies are higher than the van der Waals energy (related to the molecular polarizabilities disregarding a covalent-like bonding due to the curvature). In highly curved nanobaskets, it is possible to observe molecular trapping in connection with the increase of the π type – σ type orbitals mixing induced by the enhanced concavity [13, 17]. We believe that if C_{60}–derived nanostructures with the capacity to host molecules in their concavities were demonstrated, their potential for technological applications, like the potential of other fullerene derivatives [18, 19], would be worth to investigate.

On the other hand, the possibility of opening a hole on the fullerene cage through chemical cleavage has attracted attention since the resulting open–cage derivative can capture small molecules into their cavities. These systems generate the expectation of many interesting applications involving endohedral complexes with metal fragments, noble gases, and other simple atoms inside the cages [20]. Enlarging the fullerene surface cleavage enables a more efficient encapsulation of atoms and small molecules via insertion through the aperture [21]. For example, 100% encapsulation of a hydrogen molecule into an open–cage fullerene derivative and gas–phase generation of $H_2@C_{60}$ was already achieved [21]. Fullerene nanocage capacity for hydrogen storage was studied [22], being obtained by molecular dynamics simulations a maximum of 58 hydrogen atoms inside a C_{60} nanocage, which was found to remain a metastable structure. The $H_{58}@C_{60}$ hydrogen content is $\sim 7.5\,\mathrm{wt}\,\%$, which formally exceeds the U.S. Department of Energy (DOE) target for the year 2010 [23].

The aperture size of a hole on the fullerene cage depends, of course, on the chemical cage–

scission reaction, the largest ones producing bucky–bowls with 35-40 carbons. To quantify the aperture size of open–cage fullerenes, an index was proposed by Chuang *et al.* [24]. The development of new routes to produce deep-bowl–shaped corannulenes [12, 14] as well as controlled fullerene cage scission [20, 21] opens the possibility of constructing carbon–based nanobaskets, a type of nanostructure which differs from bowl–shaped hydrocarbons due to their increased capacity for molecular trapping. Even though the encapsulation of small molecules into open–cage C_{60} derivatives achieved some success, a serious limitation exists, for the encapsulation of larger molecules, such as the bio-molecules, due, mainly, to the limited open orifice in C_{60} (as a matter of fact, superbowl molecules with hundreds of atoms have been proposed and could be used soon to deliver a wide range of drug molecules to specific targets in the human body [25–27]). This limitation is a drastic drawback for medical applications, particularly considering drug delivery activity, due to the large drug–size involved.

To overcome this difficulty, new methods of encapsulation should be investigated, allowing for larger bio–molecules to be trapped and transported. We investigate in the present work how small molecules bind to bowl–shaped fullerene–based nanobaskets playing with the concavity of the nanobasket, its symmetry, and type of border. Three symmetry distinct and representative C_{60}–derived nanobaskets are modeled here by using classical molecular dynamic simulations, and the limits of bonding frame and atomic cohesion stability are investigated. They are the nanobaskets with chemical formulae (symmetry point group) $C_{40}H_{10}$ (C_{5v}, see [14] for a route of synthesis), $C_{39}H_{12}$ (C_{3v}), $C_{46}H_{12}$ (C_{2v}). Their infrared (IR) spectra were also calculated, and their vibrational signatures are obtained to allow distinguishing these molecules from each other. One may ask why we have chosen these structures instead of the recently synthesized [12]. This is so because we wanted to carry out

first a systematic study of small deep carbon bowls (nanobaskets) with different symmetries but approximately the same number of atoms. The carbon bowls reported in reference [12] are shallow and their borders are not smooth.

The molecular trapping properties of the C_{60}–derived nanobaskets are analyzed for light molecular and heavy molecular weighted molecules. Their capacity of trapping H_2, H_2O, and $HO_2CCH(NH_2)CH_3$ (the amino acid L-alanine) is estimated by using density functional theory calculations. L-alanine, the simplest chiral amino acid among the twenty found in living organisms, exists in a neutral form (in vacuum) and a zwitterion form H_3N^+–$CH(CH_3)$–COO^- (solvated in water and when forming crystals). These molecules are found to be highly confined with binding energies of the order of -1.0 eV regardless of nanobasket symmetry. This binding energy is compared with that obtained for the same molecules trapped in corannulene bowl. This latter is shown to be in great disadvantage compared to the nanobaskets predicted in this work, with binding energies of the order of -0.5 eV for both light and heavy molecular weight molecules.

Finally, it is also demonstrated that the C_{80}–derived nanobasket ($C_{60}H_{12}$) constitutes an effective open nanocage for vitamin–C for which the binding energy is of the order of -1.3 eV. Therefore, the present contribution proposes a strategy capable of encapsulation of larger molecules based on quantum mechanical principles. The ensemble of results suggests that C_n–derived ($n = 60, 70, 76, 80$, etc.) nanobaskets can be proposed as a family of molecular containers for simple as well as complex molecules like amino acids and vitamins, with promising bio-optoelectronic, energy storage, and drug delivery applications.

II. C_{60}–DERIVED NANOBASKETS: BONDING FRAME AND STRUCTURAL STABILITY

The C_{60}–derived nanobaskets $C_{40}H_{10}$, $C_{39}H_{12}$, and $C_{46}H_{12}$ are depicted in Fig. 1(a,d), Fig. 1(b,e), and Fig. 1(c,f), respectively. They were obtained by effecting different planar cuts (breaking C–C bonds and removing a few carbon atoms) in the atomic cage of the C_{60} fullerene, producing molecular structures with point group symmetries C_{5v}, C_{3v}, C_{2v}, and with an average concavity diameter 0.35 nm. The C_{60}–derived nanobasket of C_{5v} symmetry has a pentagon of carbon atoms forming its vertex (see Fig. 1(a,d)); for the nanobasket of symmetry C_{3v} (C_{2v}), the vertex atoms form a hexagon (two pentagons and two hexagons), as shown in Fig. 1(b,e) (Fig. 1(c,f)). The dangling bonds at the nanobaskets borders were passivated using hydrogen atoms. It was necessary to passivate two bonds for a single carbon atom, at times, giving rise to different hydrogen patterns for each symmetry, producing distinct trapping characteristics for each nanobasket. Passivation of dangling bonds by functionalization with amine and carbonyl groups is also feasible, generating functionalized nanobaskets with molecular trapping features that are worthwhile investigating, and will be approached nextly, by some of us. It was noticed that a similar cage-cutting procedure can be used on C_n fullerenes (n = 60, 70, 76, 80, etc.), creating C_n-based nanobaskets with larger diameters, and promising applications in the development of tunable traps (by varying n) for more complex molecules.

Even if it is possible to experimentally construct fullerene–based nanobaskets, it is still necessary to estimate their bonding frame and structural stabilities as the temperature changes, the former to ensure that the carbon cage bonding pattern is preserved (and consequently the trapping properties) and the latter to know under which circumstances the

nanobaskets lose completely their atomic cohesion. With this purpose, molecular dynamic simulations (MDSs) were performed in this work considering the second generation of the reactive empirical bond-order potential (REBO) and its modified version, as developed by Brenner [28, 29]. The great advantage of this potential is the possibility of simulating the break up and formation of chemical bonds induced, for example, by applying mechanical tensions or high temperatures (dynamical atomic rehybridization). Non–bonded atoms are described by the 6-12 Lennard–Jones potential. The simulations were performed starting with the nanobaskets in vacuum at room temperature. Heating steps of $\sim 500\,\mathrm{K}$ were applied up to the point in which the molecule in question was severely deformed.

The MDSs suggest that although a variation of the nanobaskets shape with temperatures can occur at $\sim 300\,\mathrm{K}$, the variation is too small as compared to the undeformed structures. Figure 1(g), Fig. 1(h), and Fig. 1(i) shows that the C_{60}–derived nanobaskets $C_{40}H_{10}$, $C_{39}H_{12}$, and $C_{46}H_{12}$ at 300 K, respectively, preserve their bond patterns with negligible variations of shape in comparison to the 0 K structures. Such a small variance is not sufficient, however, to alter significantly the trapping characteristics of the nanobaskets. As a matter of fact, the water trapping properties of the nanobaskets depicted in Fig. 1(g), Fig. 1(h), and Fig. 1(i) were calculated and shown to be very close to those of Fig. 1(c), Fig. (d), and Fig. 1(e), respectively. Finally, Fig. 1(j), Fig. 1(k), and Fig. 1(l) show the nanobaskets $C_{40}H_{10}$, $C_{39}H_{12}$, and $C_{46}H_{12}$ reaching the limits of their atomic cohesions at T = 4000 K, 3500 K, and 3500 K, respectively, within the simulation time. Note that pentaindenocorannulene ($C_{50}H_{20}$) and tetraindenocorannulene ($C_{44}H_{18}$), the largest fullerene subunits of the C_{60} fullerene, were shown to be be thermally robust and air stable crystalline solids up to 400 ^{o}C [12].

The upper limit temperature for the trapping of molecular hydrogen, water, and L-alanine to occur was obtained to be about 200 K for all nanobaskets within simulation time.

At this temperature, even a molecule placed initially in the backside of a nanobasket will be attracted by its concavity and be trapped. The trapping occurs within the first fifty picoseconds (ps), and the group (NH_2, COOH, CH_3) by which the L-alanine is trapped keeps changing during the time evolution. The low temperature value restricts possible applications of the proposed nanobaskets as molecular trapping nanodevices to temperatures below room temperature. On the other hand, by replacing the hydrogen passivation of the nanobaskets borders with functional groups (such as amine or carbonyl), molecular trapping properties could be enhanced, extending the use of nanobaskets to molecular containers for temperatures higher than 300 K. To check for this possibility, we have modified the borders of a single $C_{46}H_{12}$ molecule, first by replacing four hydrogen atoms with oxygen atoms and, afterwards, replacing the remaining hydrogen atoms with NH_2 groups (see Fig. 2). These functionalized nanobaskets have chemical formulae $C_{46}H_4O_4$ and $C_{46}H_8N_4O_4$. We will call them nbO (only oxygen functionalization) and nbNO (oxygen and amine functionalization). Additional molecular dynamics simulations were carried out for these structures to study their ability to bind hydrogen, water, carbon dioxide and L-alanine. The NVT ensemble was used with a temperature of 350 K and all runs reproduced 500 ps of temporal evolution. Several trials revealed that hydrogen molecules could not be trapped by the functionalized structures, but it was possible to keep a single L-alanine molecule trapped to both the nbO and nbNO molecules. It was observed the formation of hydrogen bonds from the amine and carboxyl groups to the carbonyl (and amine for the nbNO nanobasket) group at the functionalized border (Fig. 2(c,d)), which certainly contribute to improve the molecular trapping. For water (and carbon dioxide), three molecules were put inside of the nbNO nanobasket. After several simulation runs we confirmed that two of these molecules always escape, but one becomes captured by the border of the nbNO structure (Fig. 2(e)).

III. VIBRATIONAL SIGNATURES IN THE INFRARED SPECTRUM

Since the production of C_{60}–derived nanobaskets is feasible by using new synthesis methods adapted from the coranullene chemistry [14, 15], as well as C_{60} cage–scission reactions [20, 21], and considering its stability under different temperatures (during the molecular dynamic simulations) in respect to its bonding patterns and atomic cohesion, it is opportune now to ask if there is any characterization process capable to differentiate among the nanostructures $C_{40}H_{10}$, $C_{39}H_{12}$, and $C_{46}H_{12}$. Pursuing this objective, infrared spectra were obtained by using first principles calculations within the formalism of density functional theory (DFT), as implemented in the DMOL3 code [30].

The exchange–correlation functional parametrized by Perdew, Burke and Ernzerhof [31] in the generalized gradient approximation (GGA) was chosen, as the GGA approximation is able to better describe the inhomogeneous nature of molecular densities. A double numerical plus polarization (DNP) basis set of high accuracy was adopted to expand the Kohn-Sham orbitals with a cutoff radius of 3.7 Å. A comparison of different GGA functionals/basis sets accuracy in describing vibrational frequencies for 122 molecules [32] shows that the PBE/6-311+G(2df,p) combination has a scale factor of 0.9948 (1.0 means an average correction of 0 cm^{-1} in comparison with experiment). The DNP basis set is as accurate as the 6-311+G(3df,2pd) gaussian basis set (which is larger than 6-311+G(2df,p)), as shown in references [30, 33]. Thus, we are confident that our infrared spectra is useful to identify the nanobaskets. Core electrons were replaced by semicore DFT pseudopotentials with some degree of relativistic correction. Electron density was expanded up to octupolar angular momentum functions. Between successive self–consistent field (SCF) iterations, the electron density used as input for the next iteration is a mixture of 20% of the current density and

80% of the density calculated in the previous step. A DIIS (*Direct Inversion in an Iterative Subspace*) scheme was used to accelerate the SCF convergence, as well as a thermal smearing of 0.005 Hartree in orbital occupation. The convergence threshold for each SCF cycle was a total energy variation smaller than 10^{-6} Hartree within two successive steps. The geometry optimization was considered converged when the following criteria were satisfied: (i) total energy variation smaller than 10^{-5} Hartree, (ii) maximum force per atom smaller than 0.002 Hartree/Å and (iii) maximum atomic displacement per atom smaller than 0.005 Å.

Infrared selection rules predict for the selected nanobaskets the following symmetries: $C_{40}H_{10}$ (C_{5v}): 15 A_1 + 28 E_1; $C_{39}H_{12}$ (C_{3v}): 27 A_1 + 49 E; $C_{46}H_{12}$ (C_{2v}): 44 A_1 + 42 B_1 + 41B_2. The predicted distribution of intensities, obtained using DFT, is given in Fig. 3. In this figure, solid lines represent $C_{40}H_{10}$ IR spectra, dashed lines stand for $C_{39}H_{12}$ spectra, and dotted lines for $C_{46}H_{12}$. Figure 3 shows strong features appearing at distinctive wavelengths for each nanobasket, that could be considered their IR signature. In the case of $C_{40}H_{10}$, for instance, six peaks are exclusively observed at 589 cm^{-1}, 670 cm^{-1}, 686 cm^{-1}, 733 cm^{-1}, 787 cm^{-1}, and 1379 cm^{-1}. These peaks could be used to identify the $C_{40}H_{10}$ among its counterparts $C_{39}H_{12}$ and $C_{46}H_{12}$. The peaks at 589 cm^{-1} and 670 cm^{-1} are assigned to a normal mode with two-dimensional irreducible representation E_1; the peaks at 687 cm^{-1}, 733 cm^{-1}, 787 cm^{-1}, and 1379 cm^{-1} are created by infrared light absorption from normal modes with irreducible representation E_1, being the mode of highest frequency a *rocking* movement of the hydrogen atoms at the edge of the nanobasket.

Four peaks at 914 cm^{-1}, 937 cm^{-1}, 3012 cm^{-1}, and 3156 cm^{-1} (all of them with irreducible representation E) could play a similar role in the case of distinguishing $C_{39}H_{12}$. The highest frequency peak corresponds to a normal mode involving only carbon atoms connected to a single hydrogen atom (these carbon atoms are denoted here as C^H atoms) where the C–H

bond lengths are stretched. Finally, the $C_{46}H_{12}$ nanobasket could be identified through its four IR singular features at 516 cm^{-1}, 618 cm^{-1}, 843 cm^{-1}, and 3000 cm^{-1}, with irreducible representations B_1 and B_2. The mode at 843 cm^{-1} consists in the wagging movement of the hydrogen atoms bonded to C^H atoms. A detailed IR analysis assigning wave vectors will be postponed to a next-coming publication of us.

IV. HYDROGEN, WATER, AND L-ALANINE TRAPPING

To study the ability of the nanobaskets to retain molecular hydrogen, water and L-alanine, the binding energy as a function of the distance between the nanobasket vertex and the center of mass of each trapped molecule was calculated. All calculations were carried out within the DFT framework using, again, the DMOL3 code [30]. This time, however, the exchange–correlation functional in the local density approximation LDA–PWC [34] was chosen, with all electrons explicitly taken into account, including core electrons, and absence of thermal smearing for electronic occupations. All the remaining parameters and convergence thresholds are the same used in the previous section for the normal mode and infrared spectra computations. It is a well known fact that most current DFT methods fail to describe accurately the dispersion forces involved in non-covalent bonding. The LDA functional was chosen here because it estimates intermolecular interaction energies better than the GGA approach. Nevertheless, the LDA description may still be unable to take into account the electron exchange interactions which lead to dispersion forces [35–37]. Some reports [38, 39] have demonstrated that DFT methods incorporating re-optimized nonlocal exchange functionals are required to study non-covalent complexes with corannulene, similar to the ones studied in this paper. Thus our LDA energies are conservative values only, and accurate binding energies of the systems investigated here would require using these new

functionals for dispersion interactions. As our primary goal for the moment is to present qualitative trends in binding energies, not absolute energy values, we will limit ourselves to the LDA formalism. For the sake of comparison, we have also performed simulations to estimate the intensity of the interaction between corannulene $C_{20}H_{10}$ and the proposed nanobaskets.

The DNP basis set available in the DMOL3 code and used in this work exhibits a very small basis set superposition error (BSSE), as shown in reference [30], so we have not taken the BSSE into account when calculating binding energies. Indeed, Inada and Orita, in a recent paper [33], investigated the binding energies of a set of hydrogen bonded complexes using the DFT formalism to check the efficiency of numerical basis sets implemented by DMOL3 in comparison with Gaussian basis sets. They have found that the BSSE corrections in DNP are smaller than those necessary using the Gaussian 6-311+G(3df,2pd) basis set, and the differences in counterpoise corrected binding energies using DNP and using the very large aug-cc-pVTZ basis are less than 9 kJ/mol for all of the complexes studied.

The initial geometry of the molecules relative to the nanobaskets was selected in the following way: first the atomic positions for each nanobasket were kept fixed in the coordinates obtained from previous LDA geometry optimizations (for each single nanobasket isolated in vacuum). Test molecules (hydrogen, water and L-alanine) were put inside the nanobaskets and submitted to a classical annealing simulation to obtain improved geometries with the smallest possible total energy. For this simulation, the FORCITE code from Accelrys Inc. (http://accelrys.com/products/materials-studio/modules/forcite.html) was used, with a universal forcefield to describe interactions and convergence thresholds for geometry optimization of: (i) total energy variation smaller than 2×10^{-5} kcal/mol, (ii) maximum force smaller than 0.001 kcal/mol/Å, (iii) stress smaller than 0.001 GPa, and (iv) maximum

atomic displacement smaller than 10^{-5} Å. Some of the trapped molecular configurations found after the annealing are shown in Fig. 4. From the classically optimized geometries, a series of input structures were obtained to carry out geometry optimizations and total energy estimates in the first principles quantum approach.

The molecular trapping inside the nanobaskets is described through the interaction energy as a function of the distance d between the center of mass of the trapped molecule and the nanobasket (or corannulene) vertex, which is the innermost point inside the concavity of the nanobasket (or coranullene). This interaction energy is given by $E_I = E_{NB+X} - (E_{NB} + E_X)$, where E_{NB+X} is the total energy of the system nanobasket + molecule, E_{NB} is the energy of the isolated nanobasket, and E_X is the energy of the isolated molecule to be trapped. This definition also works for the trapping by the corannulene, with the single difference being the replacement of the nanobasket by the corannulene. The binding energy is defined as negative when the force is attractive.

Each trapped molecule was rigidly moved from the optimized position along an imaginary axis connecting its center of mass to the nanobasket (corannulene) vertex, changing the d value. For each distance, a new geometry optimization for the trapped molecule was carried out, in order to check if, in the new position, the total energy of the relaxed structure was smaller than the energy calculated in the previous position. If this was the case, the new geometry was used as a new starting point for the interaction energy calculation. This procedure was repeated up to the point when geometry updates were no longer necessary and the trapped molecule geometry could be kept fixed for all values of d. These geometries are depicted in Fig. 5. In the case of L-alanine, the trapping geometry was optimized by taking into account three possibilities of interaction involving the COOH, NH_2, and CH_3 groups, each group being placed nearest to the vertex of the nanobasket. The final result of

all this computational task is shown in Fig. 6(a,b,c,d).

For all molecules trapped inside the concavity of the corannulene, the interaction energy exhibits a shallow profile, being -0.6 eV in the case of a L-alanine molecule with the amine group oriented towards the corannulene vertex. The molecular hydrogen has an interaction energy profile with minimum energy of -0.2 eV. The weakest attractive interaction, however, was observed for the L-alanine with the carboxyl group facing the vertex of the corannulene, with minimum energy of -0.15 eV. Water inside the corannulene shows a minimum energy of interaction of approximately -0.5 eV. The differences between the energy curves for corannulene are not very pronounced in comparison with the curves for the nanobaskets due to the enhanced interaction of the trapped molecules with the hydrogen atoms used to passivate the dangling bonds at the edge of the carbon nanobaskets derived from C_{60}. This difference of behavior in the interaction energy of the nanobaskets was due to a border effect, as can be seen in Fig. 7, left side, which displays the electron density for the L-alanine aminoacid interacting with the corannulene and the C_{3v} nanobasket under optimal conditions (the geometries correspond to the strongest interaction energy for both complexes).

The corannulene–aminoacid system exhibits two disconnected electron density isosurfaces for an isovalue of 0.1 electron/cubic bohr, while the nanobasket–aminoacid complex shows a mingling of the electron density isosurfaces at the nanobasket borders involving the amine and carboxyl functional groups. Indeed, the binding of L-alanine to the nanobaskets is stronger, in general, when the CH_3 group is inside the concavity and the amine and carboxyl groups are interacting with the border atoms. A Hirshfeld population analysis reveals that the alanine molecule adsorbed in the corannulene concavity has a charge of -0.1530 e, whereas

for the alanine inside the C_{3v} nanobasket the Hirshfeld charge is -0.1089 e. This confirms that the interaction between the amino acid and the corannulene is mainly electrostatic (or like an ionic bond), while the interaction with the nanobasket involves less charge polarization and more electron sharing. Therefore, it is possible to give theoretical support to the hypothesis that quantum effects are more important in the trapping of large molecules inside the carbon nanobaskets based on the C_{60} fullerene.

Considering the interaction energy of the C_{60}–derived nanobaskets, it is possible to see that the molecular trapping created by the enhanced concavity in comparison with the corannulene leads to minimum energies attaining values that are smaller than those observed for the corannulene bowl. In order to check how the concavity increases $\pi - \sigma$ hybridization, partial density of states (PDOS) were obtained by us for the isolated corannulene and the isolated C_{3v} nanobasket, as shown in the right side of Fig. 7. The s and p contributions to the density of states for the carbon atoms were obtained from the previous first principles calculations using the LDA exchange–correlation functional. Our estimate of the degree of $\pi - \sigma$ hybridization was made by comparing the areas under the s and p PDOS curves for both the corannulene and the C_{3v} nanobasket in an energy range from -1.5 eV to 0 eV (gauged to be the HOMO energy level), encompassing the highest energy occupied orbitals of each molecule. The s/p PDOS area ratio for corannulene was calculated to be 0.01194. For the C_{3v} nanobasket the s/p ratio was 0.04262. Therefore, the s/p ratio observed for the C_{3v} nanobasket is 3.57 times that observed for corannulene, confirming a higher degree of $\pi - \sigma$ orbital mixing. Indeed, the phenomenon of sp^3 hybridization in curved graphitic systems has been discussed by many authors, for example Gulseren *et al.* [40], Niyogi *et al.* [41] and Haddon [42], and it is widely accepted that the inside of a curved graphitic structure is less reactive than the outside [43, 44]. One can suspect that in the nanobaskets studied

here CH-π interactions and strong dispersion effects are present. However, it is necessary to go beyond the LDA approach to compute the van der Waals interaction between the molecules, as LDA only reproduces these interactions by error cancelling, as opposed to MP2 or the dispersion augmented DFT-D method of Grimme *et al.* [38, 45–47] or the long-range corrected density functionals proposed by Hirao *et al.* [48–51].

For the L-alanine molecule, the binding energy can be much larger than the values obtained for molecular hydrogen and water. Changing the symmetry point group of the nanobasket does not cause a sensible change of the smallest value for E_I. In the case of a C_{2v} ($C_{46}H_{12}$) nanobasket, however, the energy minima appear at larger distances d in comparison with the other molecular symmetries. The interaction energy minima for L-alanine occur for d between 4 Å and 5 Å, while for water and molecular hydrogen they occur between 1 Å and 2 Å for all nanobaskets and also for the corannulene. This is due to the fact that the L-alanine molecule is, mostly, outside the stronger trapping region of the concavity (border effects). In addition, for the less symmetrical nanobasket, the interaction energy curves are shallower for L-alanine in comparison with the remaining, more symmetrical nanobaskets.

Taking into account that the molecules of L-alanine and water have the highest binding energies, it is reasonable to infer that the molecular trapping of the nanobaskets is more effective for larger molecules with some degree of internal polarization. The L-alanine molecule with the CH_3 group closer to the vertex of the C_{5v} and C_{3v} nanobaskets has the largest binding energy, approximately 1.0 eV, a value that largely exceeds the molecular non-covalent binding energy on the C_{60} fullerene surface. In comparison with the CH_3 group approximation, when the amine group faces the vertice of the nanobasket, the binding energy decreases – by about 0.05 eV for the C_{5v} structure and 0.1 eV for the C_{3v}. When it is the COOH group that is oriented towards the nanobasket – the binding energy decreases by 0.3 eV and by

0.5 eV in comparison with the binding energy when the approximation is through the CH_3 group, for the structures C_{5v} and C_{3v}, respectively. In the case of the C_{2v} nanobasket, with the amine group facing its vertex, the binding energy of the L-alanine molecule surpasses by a small quantity the value calculated with CH_3 oriented towards the basket, creating a condition that mimics the molecular trapping by corannulene.

Orientation of the COOH group of L-alanine towards the vertex of the carbon cage, causes the binding energy to be increased in comparison to the value found for a single water molecule, just for the nanobasket with point group symmetry C_{5v}. The curve of interaction energy for the water molecule placed close to the C_{2v} nanobasket is flat for d between 2.5 Å and 4 Å. This flatness indicates the existence of a second energy minimum which is close to the first in the space of possible configurations of the nanobasket–water complex. The results leads to infer that the trapping of water and molecular hydrogen depends mainly on the depth of the nanobaskets and their symmetry (notwithstanding the subtle character of the later), while for a relatively larger molecule, such as L-alanine, border effects have a remarkable influence on the interaction energy profile.

The C_{60}–derived nanobaskets trapping properties stimulate research in the field of bottom–up nanodesign to produce a novel family of nanostructures, $C_{n>60}$–derived (n = 70, 76, 80, etc.) nanobaskets, serving as molecular containers. The degree of the concavity, the size of the larger nanobaskets and their functionalization should play a central role in the future development of tunable traps for complex molecules. Actually, we have performed calculations to study the interaction of a single ascorbic acid (vitamin C) molecule with a C_{80}–derived nanobasket ($C_{60}H_{12}$) with aperture diameter of 0.80 nm. All calculations followed the same procedures used for the C_{60}–derived nanobaskets: (i) classical molecular dynamics with a REBO forcefield to check the stability of the isolated nanobasket as a func-

tion of temperature, (ii) classical annealing for the ascorbic acid interacting with the $C_{60}H_{12}$ molecule to select the best geometries, (iii) LDA calculations to obtain trapping energy profiles for the selected geometries of step (ii). Addressing the thermal stability issue, the $C_{60}H_{12}$ preserved its bonding integrity for temperatures up to 3500 K within the simulation time of 4 ps, similar to the C_{60} fullerene derived nanobaskets. The binding energy of ascorbic acid to the C_{80}–derived nanobaskets predicted by using the DFT formalism can be as large as 1.3 eV, depending on the portion of the ascorbic acid molecule closest to the $C_{60}H_{12}$. see Fig. 8, right side, for the largest binding energy geometry and trapping potential. The left side shows another relative geometry for the ascorbic acid-$C_{60}H_{12}$ interaction with a binding energy of about 0.6 eV. Further details on these calculations should be published elsewhere.

V. CONCLUDING REMARKS

It is possible that carbon nanobaskets could be obtained by using, either the methods currently employed to produce deep–bowl shaped corannulenes [12, 14] or through controlled fullerene cage scission [20, 21]. In this work, classical molecular dynamics simulations was employed to model C_{60} fullerene derived nanobaskets. Their bonding pattern stability was demonstrated for temperatures up to 300 K with atomic cohesion lost for temperatures above 3500 K after 4 ps. This investigation suggests the potential use of these structures (or similar ones) in technological applications related to the trapping of molecular species. One can hope that a family of C_n–derived ($n = 60, 70, 76, 80$, etc) nanobaskets, primarily viewed as molecular containers after functionalization, could pave the way for future developments as tunable traps for complex molecular systems. Such tunability includes playing with the various structural parameters of the nanobasket such as depth, symmetry, and border geometry. As a final example, the trapping of ascorbic acid on a C_{80}–derived non-functionalized

nanobasket was demonstrated, with binding energy that can reach up to 1.3 eV, depending on the oxygen species oriented towards the concavity. We have also presented infrared (IR) spectra signatures for each nanobasket from first principles quantum calculations. In the case of the $C_{40}H_{10}$ nanobasket, six peaks were selected among these strong features as its vibrational IR signature. Four peaks appearing exclusively in the IR spectrum of $C_{39}H_{12}$ were chosen for the task of distinguishing this nanobasket from its similar nanostructures. For the $C_{46}H_{12}$ molecule at least four IR singular features were found to identify the structure.

Acknowledgments – VNF, VL, DSG, and ELA are senior CNPq researchers, the first three and the later received financial support from CNPq–Rede NanoBioestruturas, project n. 555183/2005-0. EWSC received financial support from CNPq–process number 304338/2007-9 and CNPq–process number 482051/2007-8. DGS and FS also acknowledge support from FAPESP. SGS and MSP were sponsored by a graduate fellowship from CNPq and CAPES, respectively.

---

[1] Osawa, E.; *Kagaku (Chemistry)* **1970**, *25*, 854.

[2] Osawa, E.; Kroto, H. W.; Fowler, P. W.; Wasserman, E.; *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **1993**, *343*, 1.

[3] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; OBrien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.

[4] Kroto, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.,* **1992**, *31*, 111.

[5] Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157.

[6] Hirsch, A. *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994.

[7] Rabideau, P. W.; Sygula, A. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 235.

[8] Scott, T.; Bronstein, H. E.; Preda, D. V.; Ansems, R. B. M.; Bratcher, M.; Hagen, S. *Pure &*

Appl. Chem. **1999**, *71*, 209.

[9] Sygula, A.; Rabideau, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6323.

[10] Seiders, T. J.; Elliott, E. L.; Grube, G. H.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7804.

[11] Seiders, T. J.; Baldrige, K. K.; Elliott, E. L.; Grube, G. H.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7439.

[12] Jackson, E. A.; Steinberg, B. D.; Bancu, M.; Wakamiya, A.; Scott, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 484.

[13] Britz, D. A.; Khlobystov, A. N. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 637.

[14] Mehta, G.; Srirama Sarma, P. V. V. *Chem. Commun.* **2000**, 19.

[15] Mehta, G.; Rao, H. S. P. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13325.

[16] Schulman, J. M.; Disch, R. L. *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 189.

[17] Rakitin, A.; Papadopoulos, C.; Xu, J. M. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 033411.

[18] Bakry, R.; Vallant, R. M.; Najam-ul-Haq, M.; Rainer, M.; Szabo, Z.; Huck, C. W.; Bonn, G. K.; *Int. J. of Nanomedicine* **2007**, *2*, 639.

[19] Benjamin, S. C.; Ardavan A.; Briggs, G. A. D.; Britz, D. A.; Gunlycke, D.; Jefferson, J.; Jones, M. A. G.; Leigh, D. F.; Lovett, B. W.; Khlobystov, A. N.; Lyon, S. A.; Morton, J. L. J.; Porfyrakis, K.; Sambrook, M. R; Tyryshkin, A. M.; *J. Phys.: Cond. Matter* **2006**, *18*, S867.

[20] Iwamatsu, S.-I.; Murata, S.; Andoh, Y.; Minoura, M.; Kobayashi, K.; Mizorogi, N.; Nagase, S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4820.

[21] Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7152.

[22] O. V. Pupysheva, A. A. Farajian, B. I. Yakobson, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 767.

[23] R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolfd, *J. Power Sources*, **2006**, *159*, 781.

[24] Chuang, S.-C.; Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6447.

[25] Barrett, E. S.; Irwin, J. L.; Edwards, A. J.; Sherburn, M. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 16747.

[26] Ewan, S. *Drug Discovery Today* **2005**, *10*, 454.

[27] Liu, X.; Liu, Y.; Li, G.; Warmuth, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 901.

[28] Brenner, D. W. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 9458.

[29] Brenner, D. W.; Shenderova, O. A.; Harrison, J. A.; Stuart, S. J.; Ni, B.; Sinnott, S. B. *J. Phys.: Condens. Mater.* **2002**, *14*, 783.

[30] Delley, B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508; **2000**, *113*, 7756.

[31] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.

[32] Merrick, J. P.; Moran, D.; Radom, L; *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683.

[33] Inada, Y.; Orita, H.; *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 225.

[34] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.

[35] Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364.

[36] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4209.

[37] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5121.

[38] Grimme, S.; Antony, J.; Schwabe, T.; Mück-Lichtenfeld, C. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 741.

[39] Wong, B. M.; *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 51.

[40] Gülseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, S.; *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 116802.

[41] Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1105.

[42] Haddon, R. C. *Science* **1993**, *261*, 1545.

[43] Chen, Z.; Thiel, W.; Hirsch, A. *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *4*, 93.

[44] Kuzmany, H.; Kukovecz, A.; Simon, F.; Holzweber, M.; Kramberger, Ch.; Pichler, T. *Synth. Metals* **2004**, *141*, 113.

[45] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.

[46] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463.

[47] Ahlrichs, R.; Penco, R.; Scoles, G. *Chem. Phys.* **1977**, *19*, 119.

[48] Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425.

[49] Song, J-W.; Tokura, S.; Sato, T.; Watson, M. A.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 154109.

[50] Song, J-W.; Watson, M. A.; Nakata, A.; Hirao K. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 184113.

[51] Sato, T.; Tsuneda, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 234114.

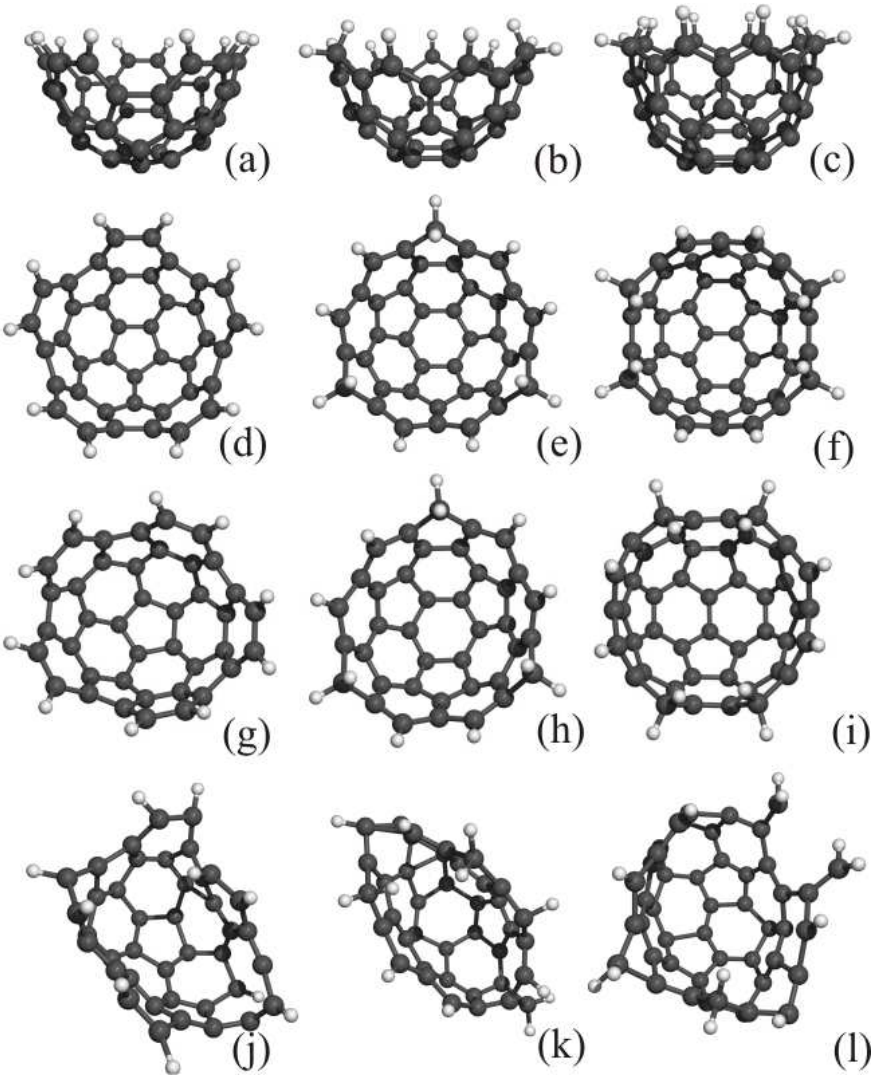

FIG. 1: Top and lateral views of the nanobaskets after performing a first principles geometry optimization: (a,d) $C_{40}H_{10}$, (b,e) $C_{39}H_{12}$, and (c,f) $C_{46}H_{12}$; room temperature bonding frame stability of the nanobaskets (g) $C_{40}H_{10}$, (h) $C_{39}H_{12}$, and (i) $C_{46}H_{12}$ after classical molecular dynamics with simulated time of 100 picoseconds; striking structural deformations and loss of atomic cohesion for the nanobaskets (j) $C_{40}H_{10}$, (k) $C_{39}H_{12}$, and (l) $C_{46}H_{12}$ after classical molecular dynamic simulations with simulation time of 5.0 ps, 5.4 ps, and 4.3 ps at 4000 K, 3500 K, and 3500 K, respectively.

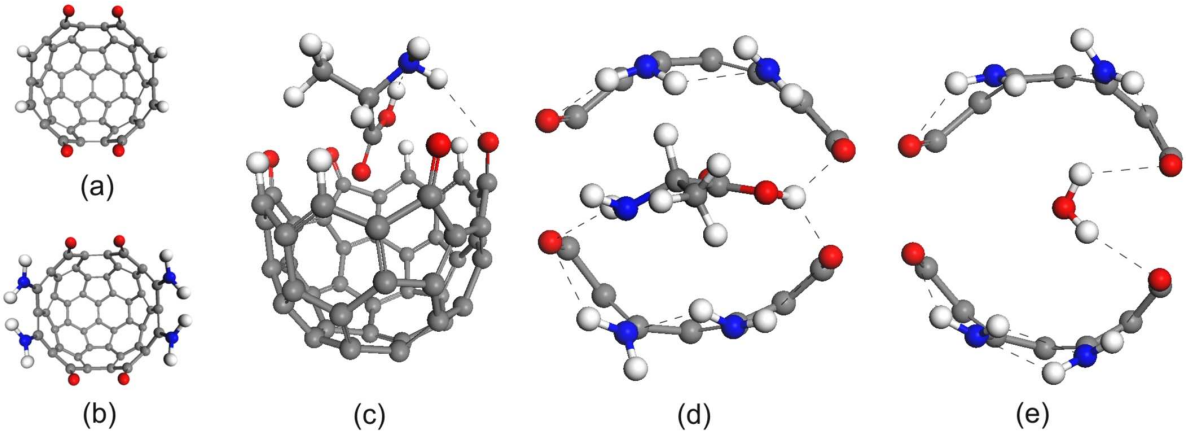

FIG. 2: (a) Functionalization of $C_{46}H_{12}$ with four oxygen atoms, $C_{46}H_4O_4$ (nbO). (b) Functionalization of $C_{46}H_{12}$ with four oxygen atoms and four amine groups, $C_{46}H_8N_4O_4$ (nbNO). (c) Typical snapshot of the molecular dynamics simulation (T = 350 K) showing the nbO molecule trapping a L-alanine molecule, which forms a single hydrogen bond from its amine group to oxygen. (d) Snapshot showing the interaction of L-alanine with the border of the nbNO molecule, revealing three hydrogen bonds being formed between them. (e) Snapshot of a single water molecule trapped by the nbNO border through two hydrogen bonds.

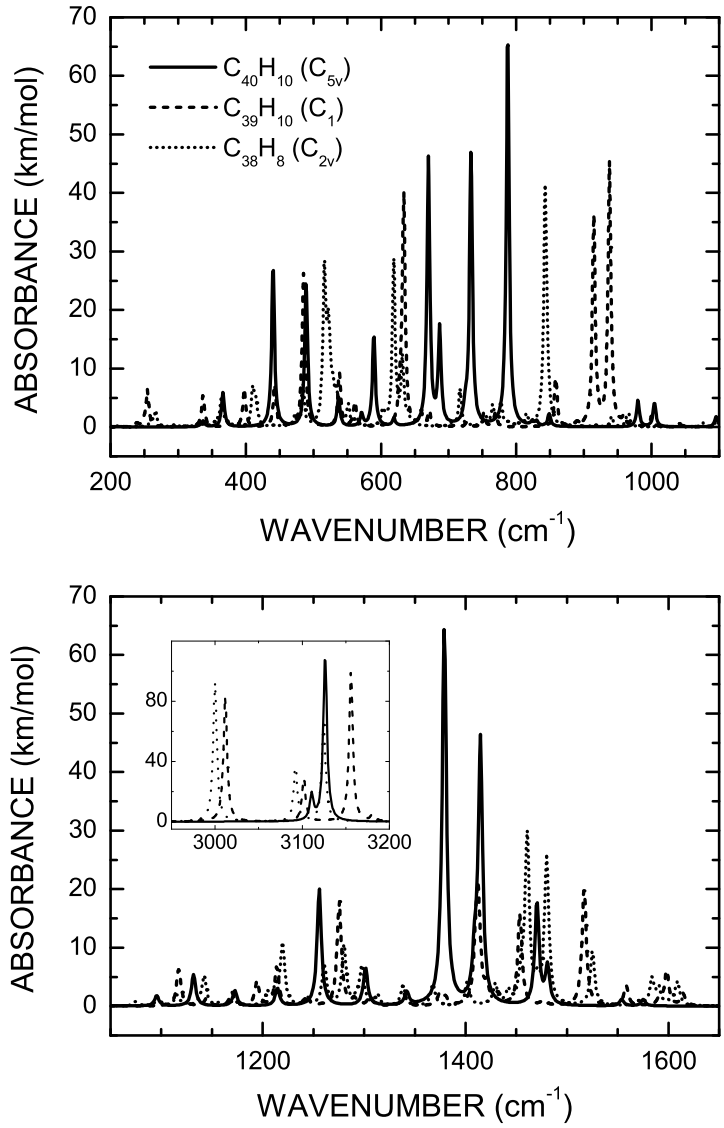

FIG. 3: Top: infrared spectra of the $C_{40}H_{10}$ (solid), $C_{39}H_{12}$ (dashed), and $C_{46}H_{12}$ (dotted) nanobaskets in the frequency range 200 – 1100 cm^{-1}; bottom: infrared spectra for the nanobaskets in the frequency range 1150 – 1650 cm^{-1}. The inset shows the infrared spectra in the 2950 – 3200 cm^{-1} range.

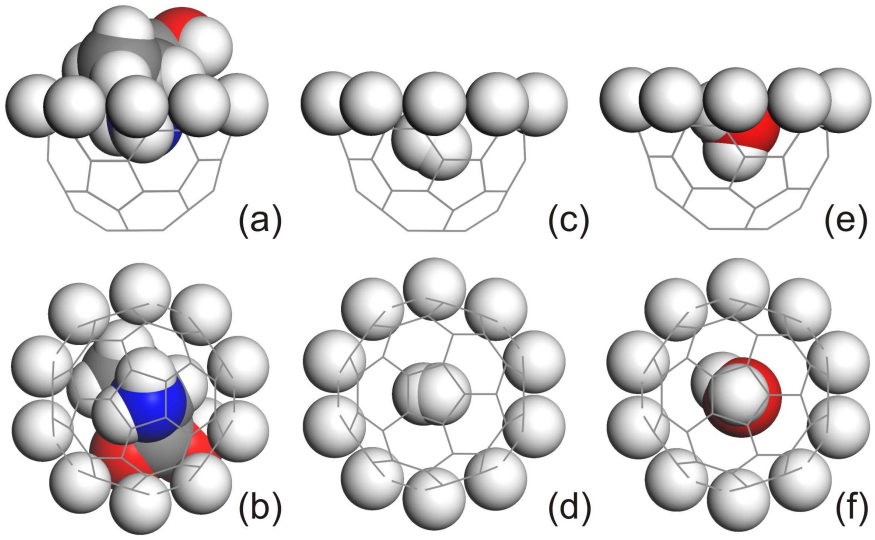

FIG. 4: Lateral and top views of the $C_{40}H_{10}$ nanobasket molecular trapping after performing the classical annealing/geometry optimization. (a) Lateral and (b) top view of the L-alanine trapping by its NH_2 group; (c) lateral and (d) top view of the molecular hydrogen trapping; (e) lateral and (f) top view of the water trapping. The large atomic balls (see the circle) are used to indicate the van der Waals radius of the carbon atoms at the border of each nanobasket.

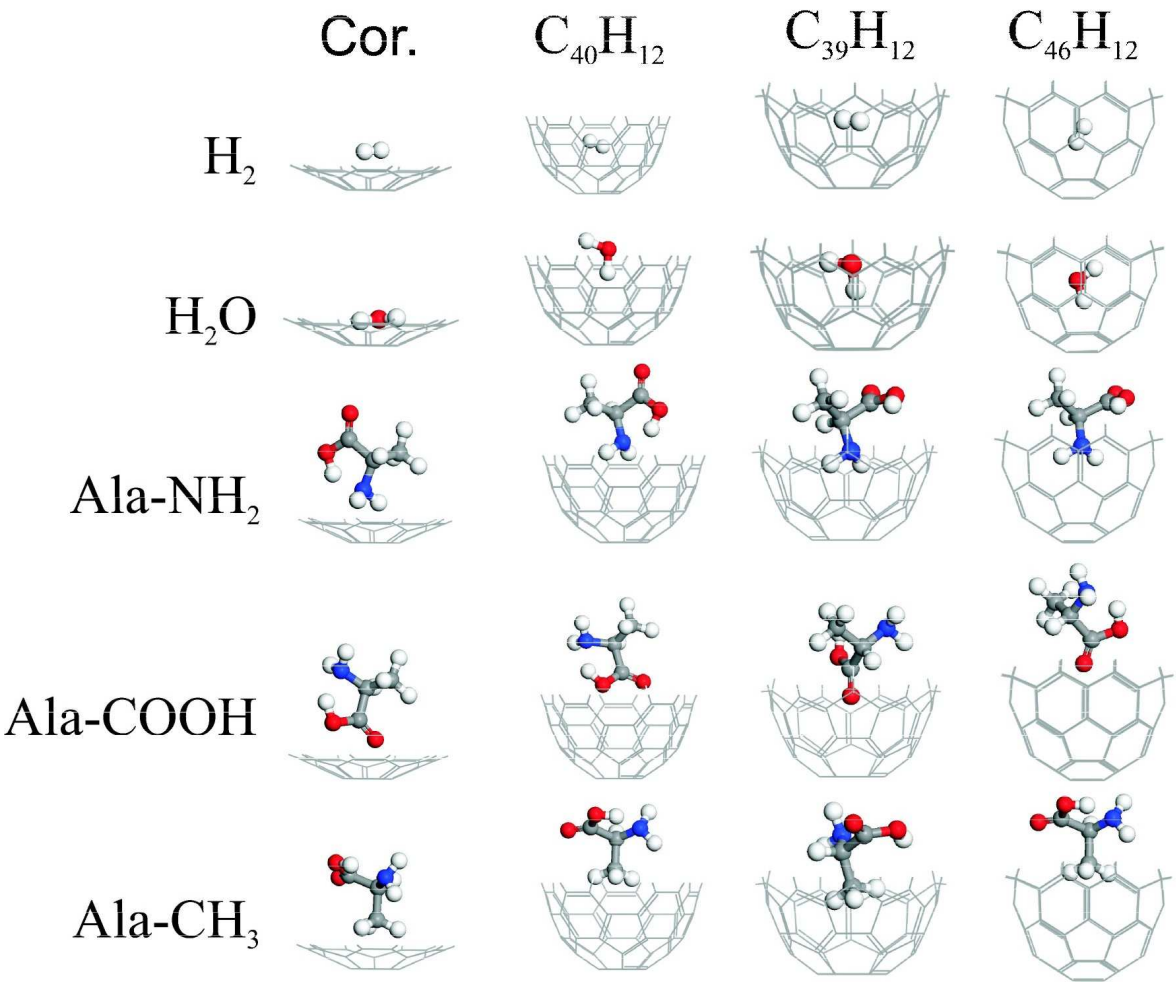

FIG. 5: Horizontal: lateral views of the initial configurations for molecular hydrogen (first line), water (second line), L-alanine trapped by the NH_2 (third line), COOH (fourth line), and CH_3 (fifth line) groups; vertical: corannulene (first row), $C_{40}H_{10}$ (second row), $C_{39}H_{12}$ (third row), and $C_{46}H_{12}$ (fourth row). These geometries were obtained after the classical annealing/geometry optimization procedures.

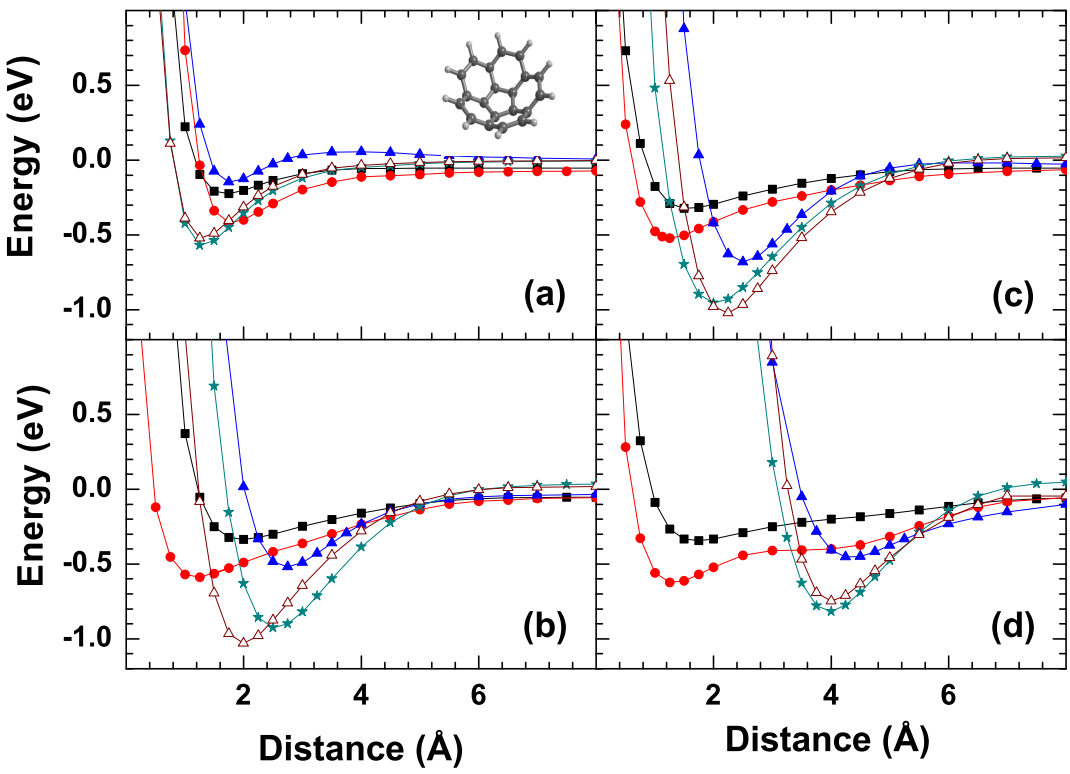

FIG. 6: Trapping energy profiles for the (a) corannulene molecule, and nanobaskets (b) $C_{40}H_{10}$ (C_{5v}), (c) $C_{39}H_{12}$ (C_{3v}), and (d) $C_{46}H_{12}$ (C_{2v}). Trapped molecules: molecular hydrogen (squares), water (circles), L-alanine with the COOH (solid triangles), NH_2 (stars) and CH_3 (open triangles) oriented towards the vertex. The inset in (a) shows a corannulene molecule.

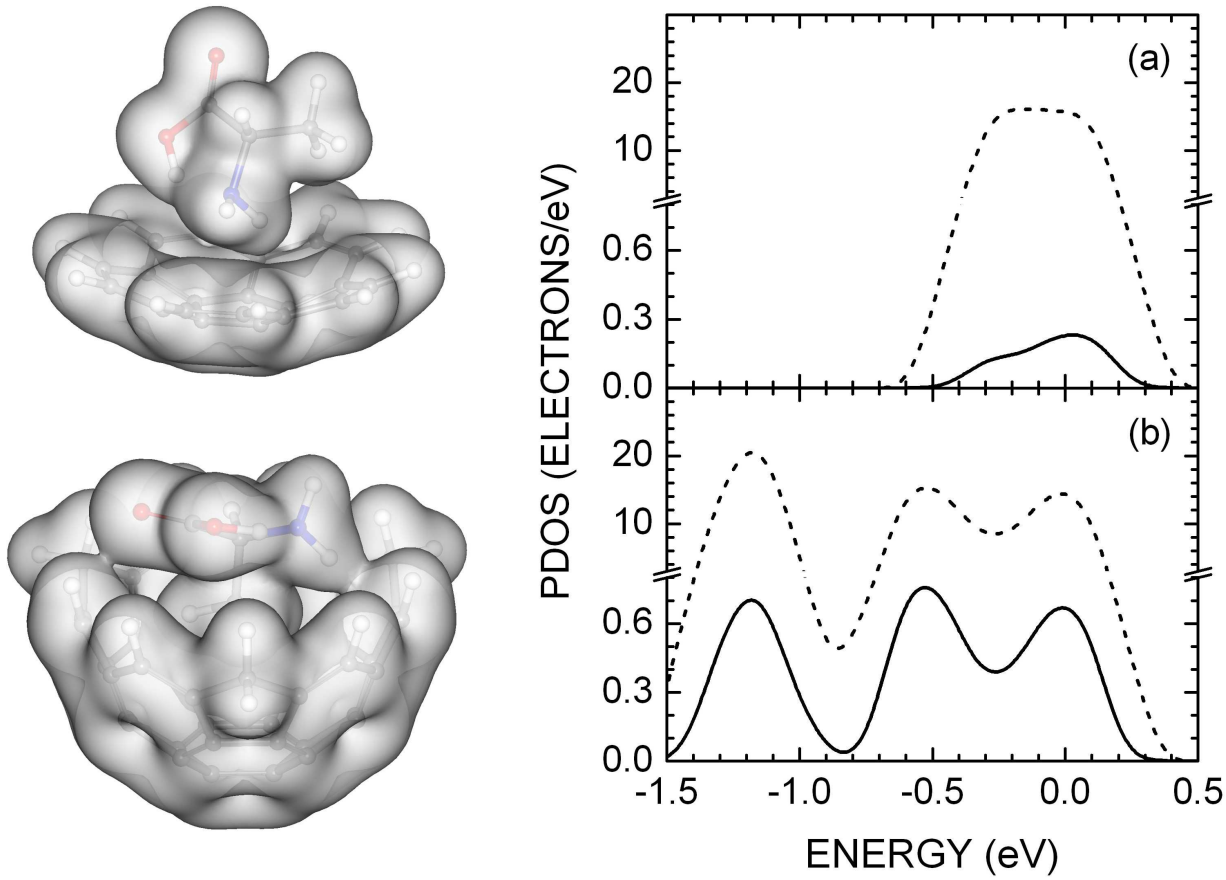

FIG. 7: Left: electron density isosurfaces (isovalue = 0.1 electron/a_0^3, a_0 being the Bohr radius) for both the corannulene (top) and the C_{3v} nanobasket (bottom). Right: partial density of states for the carbon atoms of the (a) corannulene and (b) the C_{3v} nanobasket in the energy range close to the HOMO state. p and s contributions are shown using dashed and solid lines, respectively.

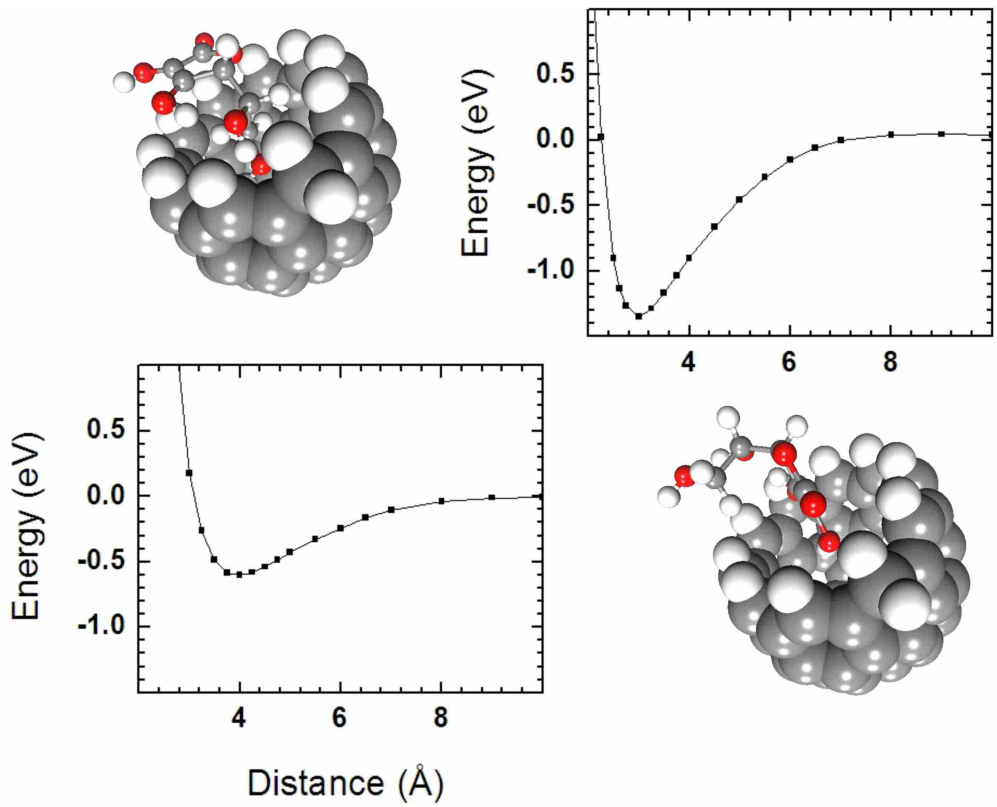

FIG. 8: Trapping potentials for C_{80}–derived ($C_{60}H_{12}$) nanobaskets holding an acid ascorbic molecule by two different sides.

Structural and Electronic Properties of Nested Carbon Nanocones

M. S. Pires, V. N. Freire
Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

E. W. S. Caetano
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Av. 13 de Maio, 2081, Benfica, 60040-531 Fortaleza, Ceará, Brazil

D. L. Azevedo
Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, Campus do Bacanga, 65080-040 São Luis, Maranhão, Brazil
(Dated: May 13, 2009)

Equilibrium geometries and local density of states of nested coaxial and tilted carbon nanocones (CNCs) with different number of pentagons at their tips were investigated using classical molecular dynamics (MD) and density-functional-based tight-binding (DFTB) calculations. Different nanocone heights were taken into account in the simulations in order to understand how size and border effects modify the structural and electronic features of nested CNCs. It is shown that the stacking of nanocones enhances the local density of electronic states, with those just above the Fermi energy level being particularly important to improve field emission properties.

PACS numbers:

Carbon nanocones (CNCs) are curved nanoscale structures observed during the synthesis process of carbon nanotubes and nanotube bundles [1–3]. Depending on the healing capability of graphite to prevent the formation of dangling bonds [4], the nanocone apex can be closed or open. The aperture angle of a single nanocone is defined by the number of topological defects at its tip. Considering nanocones built up from graphene sheets with topological defects created by n pentagons ($n = 1, \ldots, 5$) of carbon replacing hexagons and using Euler's theorem, it can be shown that only five aperture angles are allowed: $19.2\,^\circ$, $38.9\,^\circ$, $60.0\,^\circ$, $83.6\,^\circ$, and $112.9\,^\circ$ [3, 5, 6]. In general, for a given aperture angle, different pentagon distributions are possible, producing different nanocone isomers. Other classes of positively curved graphitic nanocones with square and triangular carbon arrangements at the apex were also studied in the literature [7, 8]. Nanocones occur as caps at the ends of nanotubes, or also as free-standing structures, which can be individual or stacked [1, 2, 9–12]. Structures with three pentagons at their tips (aperture angle $60.0\,^\circ$) are the most abundant after nucleation [13].

Density functional theory (DFT), semiempirical molecular orbital calculations, and π-orbital axis vector (POAV) analysis were employed to study the energetics and geometries of single CNCs. One theoretical prediction is that nanoconic tip structures with (1,1) pentagons are more stable than those with (2,0) pentagons [14]. The correlation between the electronic structure and the conical geometry was also studied using a tight-binding approach where the local density of states (LDOS) was obtained and through *ab initio* calculations of the electron density for CNCs [15]. The LDOS exhibited pronounced and sharp peaks related to the particular configuration of carbon pentagons at the nanocone's tip which creates resonant electronic states. For some particular geometries, these resonant states are very close to the Fermi energy, and contribute to enhance the field-emission properties of the nanocones, a valuable feature for potential applications in nanotechnology [16, 17]. Curvature effects when studying closed tip nanocones containing pentagons, heptagons, and hexagons were investigated by Charlier and Rignanese[15]. Navia *et al.* carried out systematic calculations on the electronic properties of open- and closed-apex CNCs using a suitable *sp* tight-binding Hamiltonian [4]. The electronic properties of CNCs were described locally varying size and symmetry, and it was found that the symmetry of the edge sites at the open apex (zig-zag or armchair) plays a crucial role in the determination of the electronic structure [4].

The thermal annealing of graphitic conical nanofibers produced coalesced structures exhibiting heptagonal and pentagonal carbon rings located in the cauterized rims between adjacent cones [18]. A molecular model resembling such structures was proposed and used to calculate their electronic properties using a self-consistent local approach based on a realistic tight-binding Hamiltonian [18]. The calculations demonstrated that coalesced nanocones behave like conductors and a local analysis of the density of states (DOS) showed that the electronic structure is highly sensitive to curvature changes [18].

Considering the proposal of CNCs as potential

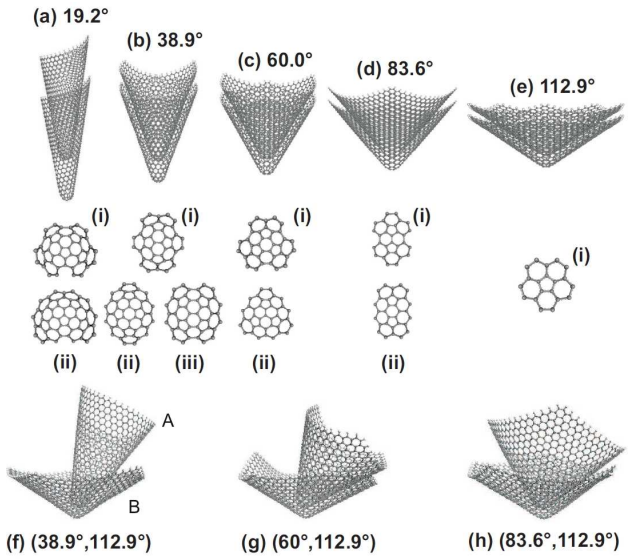

FIG. 1: Top: nested CNCs with same aperture angle, each one with about 1,000 carbon atoms. Aperture angles: (a) 19.2 °, (b) 38.9 °, (c) 60.0 °, (d) 83.6 °, and (e) 112.9 °. Middle: pentagon configurations compatible with each aperture angle (isomers). Bottom: stacking CNCs with distinct aperture angles: (f) (38.9 °,112.9 °), A is the innermost CNC and B is the outermost CNC, (g) (60.0 °,112.9 °), and (h) (83.6 °,112.9 °).

nanoprobes in scanning probe microscopy based on the electronic structure properties of single carbon nanocones [15], the field emission enhancement of closed stacked carbon nanocones [16, 19–21] motivated us to investigate these nanostructures. In the case of coaxially nested CNCs with identical aperture angles (see top of Fig. 1), our calculated equilibrium locations are in good agreement with those obtained by adopting the continuum approximation, which assumes that the carbon atoms are uniformly distributed over the surface of each molecule and uses the Lennard-Jones potential energy [22]. Sometimes, when the stacked CNCs have different angles, the axis of symmetry of the innermost nanocone (A) becomes tilted with respect to the symmetry axis of the outermost nanocone (B, see Fig. 1(f)). This tilting depends on the different angles and on the number of atoms of A not contained within the volume of B. Under these circumstances, a direct comparison with the calculated equilibrium geometries using the continuum approximation of Baowan and Hill [22] is not possible since their modelling did not include the possibility of tilting.

Single CNCs with a variable number of carbon atoms and cone angles θ of 19.2 °, 38.9 °, 60.0 °, 83.6 °, and 112.9 ° were constructed. Pairs of CNCs with same number of carbon atoms were stacked coaxially to be used as input data for the simulations. Distinct pentagon configurations at the tip of a nanocone compatible with a given aperture angle (isomers) are displayed in the middle part of Fig. 1: there is one possibility for $\theta = 19.2\,^\circ$, two for $\theta = 38.9\,^\circ, 60.0\,^\circ, 112.9\,^\circ$, and three for $\theta = 83.6\,^\circ$. To investigate the structural and electronic properties of the nested carbon nanocones, classical molecular dynamics (MD) simulations as well as density-functional-based tight-binding calculations were carried out. Stable coaxial stacked CNCs are formed when the nanocones have the same aperture angle as in Fig. 1(a–e) or, otherwise, when the number of carbon atoms of the innermost nanocone A outside the volume of the B nanocone is large (case not shown here). As shown in Fig. 1(f–h), the innermost nanocones become tilted when their aperture angles are smaller than the aperture angle of the outermost nanocone. This kind of stacking is described here by using the notation (A nanocone aperture angle, B nanocone aperture angle).

The main advantage of classical molecular dynamics simulations in comparison with their quantum counterparts is the possibility to study large systems, with hundreds of thousands or even millions of atoms. So we have chosen this approach to estimate the main structural features and interaction of stacked CNCs with thousands of atoms. The MD calculations in this work were performed as follows: first, individual CNCs were prepared and their geometries optimized using the universal force field available in the FORCITE code. Afterwards, the best nanocone geometries corresponding to total energy minima were subjected to simulations of thermal annealing to improve their quality, as some of the nanocones could be trapped in metastable configurations, their geometries corresponding to non-global minima of the total energy hypersurface. The optimal CNCs found after the annealing process were stacked coaxially in pairs with the initial distance between their apexes complying with reference [22]. A new geometry optimization was carried out for each pair of stacked nanocones, followed by a new annealing to find a geometry close to the global total energy minimum. Using the minimal total energy structures predicted by the second annealing simulations for CNCs with identical aperture angle, their total energies as functions of the distance between the apexes were obtained, with the nanocones being rigidly displaced along their common axis of symmetry. For the geometry optimizations, the convergence thresholds (adopting a convergence window of three cycles) were: energy variation smaller than 0.001 kcal/mol, maximum force per atom of 0.5 kcal/mol/Å, maximum stress of 0.5 GPa, maximum atomic displacement of 0.015 Å. Atom based van der Waals and electrostatic contributions to total energy were taken into account, with cutoff radius of 15.5 Å. During the annealing computations 20 annealing cycles, 50 heating ramps per cycle and 100 dynamic steps for each ramp – using the NVT ensemble with initial temperature of 100 K and mid-cycle temperature of 2600 K – were simulated for each structure. The time step was 0.8 fs and a geometry optimization was carried out subsequent to each annealing cycle.

For the purpose of studying the electronic structure of the nested CNCs we have also performed calculations within the density-functional-based tight-binding

method (DFTB) [23] using the DFTB+ code [24]. The DFTB formalism is obtained from a second-order expansion of the Kohn-Sham total energy with respect to charge density fluctuations in Density-Functional Theory (DFT). The zeroth order approach is equivalent to a non-self-consistent tight-binding calculation, while the second order correction produces a parameter-free expression for the generalized Hamiltonian matrix elements, modified by a self-consistent redistribution of Mulliken charges (SCC). The computational cost of a DFTB run is much smaller than a typical DFT run, so systems with hundreds or even thousand and atoms can be investigated using this method. For our CNCs a series of DFTB geometry optimizations was carried out employing the conjugate gradient algorithm with maximum force component per atom of 2×10^{-3} eV/Å. The DFTB Hamiltonian was evaluated with the charge self-consistency (SCC) option enabled, maximum difference in any charge between two cycles of 10^{-5} times the free electron charge, highest angular momenta for C and H corresponding to p and s states, respectively, zero total electric charge, non-polarized spin, electron levels filled using a Fermi distribution with temperature of 100 K and Slater-Koster files for atom pairs obtained from the mio-0-1 parameter set [25, 26]. The local density of states (LDOS) was obtained from the spectrum of electronic eigenstates and investigated in the energy range close to the Fermi level for single nanocones with 300 up to 3,000 carbon atoms. Dispersion effects were neglected in these computations, so we must consider their results as crude approximations useful only to reveal behavior trends [29].

Since size effects can change markedly the electronic properties of carbon nanostructures [27], their role on the electronic structure of single CNCs was investigated [28], as suggested to be necessary [18]. The results show that size effects are very important when the number of carbon atoms is smaller than 1,000. The LDOS pattern close to the Fermi energy level does not change appreciably when the number of carbon atoms is higher or of the order of 2,000 [28], which is in agreement with the number of atoms 2,000–2,500 in carbon nanocones necessary to avoid the effects of dangling bonds on their electronic properties [15], and the finite and infinite cone calculation of Munõz-Navia *et al.* [18]. This assure that to minimize size effects on the calculations of the electronic properties of nested CNCs, the number of carbon atoms in each individual nanocone has to be at least about 2,000.

Our molecular dynamics calculations show that two nested similar CNCs have the same symmetry axis when the number of carbon atoms in each one is higher than or of the order of 1,000. However, some degree of tilting of the symmetry axis of the internal CNC with respect to the vertical symmetry axis of the external one always exist when the number of carbon atoms in both CNCs is $< 1,000$, principally in the case of small angles. The uniaxial nesting of equal CNCs with angles 19.2°, 38.9°, 60.0°, 83.6°, and 112.9° is shown in the top of Fig. 1. If the angle of the internal CNCs is smaller than the angle of the external ones, the nesting of two unequal CNCs gives always to a tilted internal CNC with respect to the symmetry vertical axis of the external CNC, as shown in the bottom part of Fig. 1 for the (19.2°,60.0°), (38.9°,83.6°), and (60.0°,112.9°) nested CNCs. To describe the structural and potential energy interaction of nested CNS, it is necessary to assure the presence of enough carbon atoms in each nanocone for the interaction between the carbon atoms of different nanocones (intercones carbon interaction) to be well evaluated (see the inset in Fig. 2). In such way, a good description of the equilibrium position and potential energy interaction of nested CNCs can be obtained through a consistent evaluation of the intercones carbon interaction.

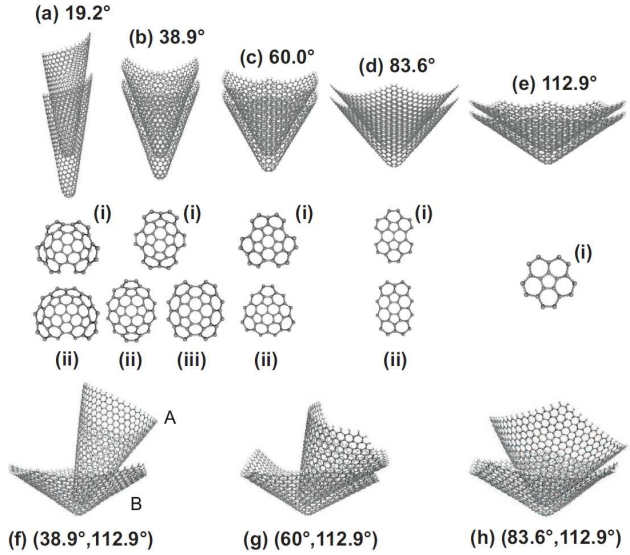

FIG. 2: Size effects on the potential energy of two equal 19.2° uniaxial nested CNCs with 1,000, 2,000, and 3,000 carbons. The inset shows these CNCs and their interacting intercone carbons (IIC).

Size effects on the potential energy interaction between two equal 19.2° uniaxial nested CNCs with 1,000, 2,000, and 3,000 carbons are shown in Fig. 2. The equilibrium distance between the CNCs sidewalls is in the 3.4–3.6 Å range, which is close to the interlayer graphene-graphene equilibrium distance of 3.1–3.2 Å ruled by weak chemical interaction and van der Waals forces between graphene layers [29]. When 1,000 and 3,000 carbons are considered in each nested nanocone, we obtain that: (i) the equilibrium distance between the CNCs apexes changes weekly from 20.21 Å to 20.30 Å, respectively; (ii) there is an important dependence of the CNCs potential energy interaction on size effects. The minimum of the CNCs interaction energy changes from aaa eV to bbb eV, with an internanocone energy of cc1–cc2 meV and dd1–dd2 meV per atom, respectively, *i.e.*, a binding energy of kk1–kk2 meV and pp1–pp2 meV, respectively. This behavior is directly related with the increasing number of interacting intercone carbons (IIC), which can be ob-

served in the inset of Fig. 2.

TABLE I: Distances (in Å) between the apexes of innermost (A) and outermost (B) nested CNCs with angles 19.2°, 38.9°, 60.0°, 83.6°, and 112.9°. They were calculated with: (a) TB-DFT; (b) molecular dynamics; (c) a Lennard-Jones potential energy function approach [22].

↓ B ‖ A →		112.9°	83.6°	60.0°	38.9°	19.2°
(a)	112.9°	4.1631	3.1161	3.1614	3.2001	3.2110
	83.6°	—	5.2663	3.9256	3.9973	4.0197
	60.0°	—	—	6.9211	7.2785	5.3703
	38.9°	—	—	—	10.3732	8.0004
	19.2°	—	—	—	—	20.6060
(b)	112.9°	4.0636	3.6783	4.1735	4.9673	3.6324
	83.6°	—	5.0526	4.1864	4.4600	4.7309
	60.0°	—	—	6.7430	5.8593	6.0307
	38.9°	—	—	—	10.1260	9.0244
	19.2°	—	—	—	—	20.2067
(c)	112.9°	4.1631	3.1161	3.1614	3.2001	3.2110
	83.6°	—	5.2663	3.9256	3.9973	4.0197
	60.0°	—	—	6.9211	7.2785	5.3703
	38.9°	—	—	—	10.3732	8.0004
	19.2°	—	—	—	—	20.6060

The equilibrium distances between the apexes of innermost and outermost nested CNCs with angles 19.2°, 38.9°, 60.0°, 83.6°, and 112.9° were calculated using DFTB and molecular dynamics. The distance between the apexes of nested CNCs with equal angles increases from 4.0636 Å to 20.2067 Å when the angles decrease from 112.9° to 19.2°. This indicates that nested CNCs of small angles are better to be used for molecular storage than those of bigger angles (ser?). Comparison with the equilibrium locations for nested co-axial CNCs calculated by Baowan and Hill [22] using a Lennard–Jones potential energy function and the usual continuum approximation (see Table I) shows that: (i) the agreement is very good for co-axial nested CNCs, which are those of equal angles and whose distance are at the main diagonal of Table I – a,b,c; (ii) the agreement is worse in the case when the angle of the internal CNCs is smaller than the angle of the external ones since Baowan and Hill [22] retained that they are co-axial, while our molecular dynamics calculations show that the internal CNC is inclined with respect to the symmetry vertical axis of the external CNC.

Acknowledgments – V.N.F., E.W.S.C. are researchers of the Conselho Nacional de Pesquisa Científica e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) in Brazil, and received financial support from project CNPq-Rede NanoBioestruturas, No. 555183/2005-0. EWSC received financial support from CNPq–process numbers 478885/2006-7, 482051/2007-8, and 304338/2007-9. M.S.P. received a fellowship from CNPq during the development of this work.

[1] S. Iijima, Nature (London) **354**, 56 (1991).
[2] M. Ge, K. Sattler, Chem. Phys. Lett. **220**, 192 (1994).
[3] A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynum, T. W. Ebbesen, Nature **388**, 451 (1997).
[4] M. Munñoz-Navia, J. Dorantes-dávila, M. Terrones, H. Terrones, Phys. Rev. B **72**, 235403 (2005).
[5] T. W. Ebbesen, Acc. Chem. Res. **31**, 558 (1998).
[6] B. Ekşioğlu, A. Nardarajah, Carbon **44**, 360 (2006).
[7] D. J. Klein, A. T. Balaban, J. Chem. Inf. Model. **46**, 307 (2006).
[8] B. Trzaskowski, A. F. Jalbout, L. Adamowicz, Chem. Phys. Lett. **444**, 314 (2007).
[9] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature (London) **356**, 776 (1992).
[10] S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, Nature (London) **363**, 603 (1993).
[11] C.-T. Lin, W.-C. chen, M.-Yu Yen, L.-S. Wang, C.-Y. Lee, T.-S. Chin, H.-T. Chin, Carbon **45**, 411 (2007).
[12] A. D. Lueking, H. R. Gutierrez, D. A. Fonseca, E. Dickey, Carbon **45**, 751 (2007).
[13] J. A. Jaszczak, G. W. Robinson, S. Dimowski, Y. Gogotsi, Carbon **41**, 2085 (2003).
[14] J. Han, R. Jaffe, J. Chem. Phys. **108**, 2817 (1998).
[15] J.-C. Charlier, G.-M. Rignanese, Phys. Rev. Lett. **86**, 5970 (2001).
[16] J.J. Li, C.Z. Gu, Q. Wang, P. Xu, Z.L. Wang, Z. Xu, X.D. Bai, Appl. Phys. Lett. **87**, 143107 (2005).
[17] I.-C. Chen, L.-H. Chen, X.-R. Ye, C. daraio, S. Jin, Appl. Phys. Lett. **88**, 153102 (2006).
[18] M. Munõz-Navia, J. Dorantes-Dávila, M. Terrones, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, M.S. Dresselhaus, H. Terrones, Chem. Phys. Lett. **407**, 327 (2005).
[19] M. Endoa, Y.A. Kim, T. Hayashi, T. Yanagisawa, H. Muramatsu, M. Ezaka, H. Terrones, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Carbon **41**, 1941 (2003).
[20] C.-T. Lin, C.-Y, Lee, H.-T. Chiu, T.-S. Chin, Langmuir **23**, 12806 (2007).
[21] C.-T. Lin, W.-C. Chen, M.-Y. Yen, L.-S. Wang, C.-Y. Lee, T.-S. Chin, H.-T. Chiu, Carbon **45**, 411 (2007).
[22] D. Baowan, J. M. Hill, J. Math. Chem. **43**, 1489 (2007).
[23] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C. Kohler, M. Amkreutz, M. Sternberg, Z. Hajnal, A. Di Carlo, and S. Suhai, J. Phys. Cond. Matter, **14**, 3015 (2002).
[24] B. Aradi, B. Hourahine, and Th. Frauenheim, J. Phys. Chem. A, **111**, 5678 (2007).
[25] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, Phys. Rev. B **58**, 7260 (1998).
[26] T. A. Niehaus, M. Elstner, Th. Frauenheim and S. Suhai, J. Mol. Struc. (THEOCHEM) **541**, 185 (2001).
[27] S.-D. Liang, N.Y. Huang, S.Z. Deng, N.S. Xu, Appl. Phys. Lett. **85**, 83 (2004).
[28] M.S. Pires, V.N.Freire, E.W.S. Caetano, D.L. Azevedo, submitted to Appl. Phys. Lett. (2009).
[29] Y.J. Dappe, M.A. Basanta, F. Flores, J. Ortega, Phys. Rev. B **74**, 205434 (2006).

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