



Rochele Cristine Aymay Bevilaqua

**MODELAGEM MOLECULAR DE NANOTUBOS DE CARBONO E PORFIRINAS
COMO NANOSENSORES DE GASES:
UMA ABORDAGEM DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

Santa Maria, RS

2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Rochele Cristine Aymay Bevilaqua

**MODELAGEM MOLECULAR DE NANOTUBOS DE CARBONO E PORFIRINAS
COMO NANOSENSORES DE GASES:
UMA ABORDAGEM DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Solange Binotto Fagan

Santa Maria, RS

2010

ÁREA DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS

Mestrado em Nanociências

A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO-ASSINADA, APROVA A DISSERTAÇÃO:

MODELAGEM MOLECULAR DE NANOTUBOS DE CARBONO E PORFIRINAS
COMO NANOSENSORES DE GASES: UMA ABORDAGEM DE PRIMEIROS
PRINCÍPIOS

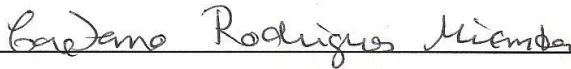
Elaborada por

ROCHELE CRISTINE AYMAY BEVILAQUA

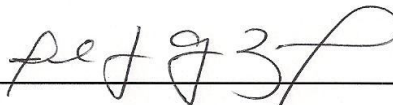
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. Solange Binotto Fagan - UNIFRA



Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda – UFABC/SP



Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin – UFPR/PR

Santa Maria, 27 de agosto de 2010.

B571m Bevilaqua, Rochele Cristine Aymay

Modelagem molecular de nanotubos de carbono e porfirinas como nanosensores de gases: uma abordagem de primeiros princípios / Rochele Cristine Aymay Bevilaqua ; orientação Solange Binotto Fagan – Santa Maria : Centro Universitário Franciscano, 2010.

106 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Nanociências) – Centro Universitário Franciscano, 2010

1. Nanotubos de Carbono 2. Óxidos de Ferro 3. Clorofila
a. 4. Feofitina *a.* 5. Nanosensores 6. Gases I. Fagan,
Solange Binotto II. Título

CDU 546.26:62-181.4

“Qualquer um que não se choque com a Mecânica Quântica é porque não a entendeu.” (Niels Bohr)

Dedico este trabalho aos meus pais, Vanderlei e Ilse, ao meu amor, Bruno, e
à minha inspiração eterna, Victor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus pela oportunidade da Vida, por minhas vitórias e derrotas as quais garantiram-me amadurecimento moral e intelectual.

À minha família que me ensinou a cultivar o amor, o carinho, a compreensão, o respeito e a responsabilidade. Valores esses que me proporcionaram muitas conquistas ao longo de minha trajetória.

Agradeço ao amor da minha vida, Bruno, meu companheiro de todas as horas, pela força, amizade, cumplicidade e carinho. Nossas longas conversas muito colaboraram para que eu não me abalasse com as dificuldades do dia-a-dia fazendo com que me sentisse em um porto seguro. E, ao nosso filho, Victor, que é a tradução perfeita do amor.

À professora Solange Binotto Fagan pela orientação, estímulo, amizade, confiança e suporte desde a iniciação científica e que nunca admitiu desistência nos momentos mais difíceis da minha vida. Além de apresentar-me ao mundo nano, ensinou-me que os cientistas são mantenedores de uma responsabilidade grandiosa em que o conhecimento intelectual que adquirimos ao longo da vida deve ser sempre transmitido àqueles que não têm a mesma oportunidade de aprendizado.

Agradeço à professora Ivana Zanella pelo acompanhamento e auxílio durante essa minha passagem no curso, além da franqueza e solicitude em relação às minhas escolhas sobre que rumo tomar.

Agradeço as pessoas que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho como os professores do curso de mestrado, os amigos e colegas do Laboratório de Simulação de Nanoestruturas oferecendo-me apoio e amizade.

E, finalmente agradeço ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Nanomateriais de Carbono (INCT) que me proporcionou o apoio financeiro, através da CAPES, para a realização do curso de mestrado e ao CENAPAD-SP pelo valioso suporte computacional para realização de todos os cálculos envolvidos neste trabalho.

RESUMO

Nesta dissertação, estudaram-se nanoestruturas para sensoriamento de gases por meio de cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Primeiramente, a proposta se baseia no estudo de nanotubos de carbono preenchidos com óxidos de ferro, em particular a hematita e a magnetita, para interação com O₂, N₂ e CO₂. Em todos os sistemas estudados utilizaram-se tubos semicondutores de diferentes diâmetros. Através da análise de propriedades eletrônicas, verificou-se que os gases ocasionam alterações nos nanotubos de carbono, tornando-os potenciais candidatos para detecção de gases no meio ambiente. Além dessas nanoestruturas baseadas em carbono para servir como nanosensores, uma segunda proposta foi levantada: a utilização de biomoléculas. Optou-se, então, pelo uso de porfirinas, em especial pela clorofila *a* e a feofitina *a*, como uma alternativa economicamente favorável devido ao seu baixo custo e fácil obtenção. De fato, esses pigmentos apresentaram-se como bons dispositivos sensores em razão das energias de ligação (-0,20 eV para a clorofila *a* e -0,13 eV para a feofitina *a*) que indicam uma interação física com os gases O₂, N₂ e CO₂. Portanto, os resultados obtidos sugerem que essas nanoestruturas – nanotubos de carbono preenchidos com óxidos de ferro e a clorofila *a* e seu derivado – podem ser utilizadas como nanosensores efetivos de gases uma vez que a detecção dessas moléculas pode ser facilmente efetuada sem prejudicar a reutilização desses sistemas.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono. Óxidos de Ferro. Clorofila *a*. Feofitina *a*. Nanosensores. Gases.

ABSTRACT

In this work, we study nanostructures through first principles calculations based on the Density Functional Theory to use as gas sensors. At first, the proposal is based on the study of carbon nanotubes filled with iron oxides, particularly hematite and magnetite, for interaction with O₂, N₂ and CO₂. Based on the analysis of electronic properties of semiconductor tubes with different diameters – SWNT (8,0), (10,0) e (13,0) – is verified that gases cause changes in all cases, making them as potential candidates to detect gases on the environment. In addition to these carbon-based nanostructures to serve as nanosensors, a second proposal was raised: the use of biomolecules as gas sensor. We chose the chlorophyll *a* and pheophytin *a* (a derivative without a magnesium atom in its structure) as an economically favorable alternative due to its low cost and easy to obtain. In fact, these pigments proved to be good sensor devices because the modest binding energy (-0.20 eV to -0.13 eV chlorophyll *a* to pheophytin *a*) that indicate a physical interaction with the gases O₂, N₂ and CO₂. So it's possible to say that we can use both of systems – carbon nanotubes filled iron oxides and chlorophyll *a* and its derivative – as filters or gas sensors since the removal of gases from these nanostructures can occur easily making them reusable.

Keywords: Carbon Nanotubes. Iron Oxides. Chlorophyll *a*. Pheophytin *a*. Nanosensors. Gases.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 NANOTUBOS DE CARBONO	14
2.1.1 Os Vetores de Rede no Espaço Real	17
2.1.2 Os Vetores de Rede do Espaço Recíproco	18
2.1.3 Estrutura Eletrônica dos Nanotubos de Carbono	19
2.1.4 Síntese de Nanotubos de Carbono	22
2.1.4.1 Descarga por Arco	22
2.1.4.2 Ablação a Laser	23
2.1.4.3 Deposição Química de Vapor	24
2.2 CLOROFILA	26
2.2.1 Clorofila <i>a</i> e Feofitina <i>a</i>	29
2.2.2 Degradação da Clorofila <i>a</i>	31
2.3 NANOTUBOS DE CARBONO E CLOROFILA COMO NANOSENSORES ...	32
3 METODOLOGIA	36
3.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.	37
3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	38
3.2.1 Aproximação de Densidade Local	50
3.2.2 Aproximação de Gradiente Generalizado	50
3.3 FUNÇÕES DE BASE	51

3.3.1 Número de Orbitais por Átomo	51
3.3.2 Alcance dos Orbitais	52
3.4 TEORIA DO PSEUDOPOTENCIAL	53
3.5 ERRO DE SUPERPOSIÇÃO DE BASE	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1 NANOTUBOS DE CARBONO COMO SENSORES DE GÁS	57
4.1.1 Nanotubos de Carbono Semicondutores Puros Interagindo com Gases	58
4.1.2 Nanotubos de Carbono Preenchidos com Hematita e Magnetita	63
4.1.3 Nanotubos de Carbono Preenchidos com Hematita e Magnetita como Sensores de Gás	76
4.2 CLOROFILA <i>a</i> e FEOFITINA <i>a</i> COMO SENSORES DE GÁS	79
5 CONCLUSÕES	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das sociedades está intimamente ligado às habilidades dos seus membros de produzir e manipular materiais para satisfazer as suas necessidades. De fato, o século XX foi marcado por grandes descobertas que continuam provocando grande interesse científico e tecnológico até hoje, como por exemplo, a nanociência e a nanotecnologia.

Parte da comunidade acadêmica destas áreas relaciona que o ano de referência para o nascimento da nanociência e da nanotecnologia é o de 1959, em que no dia 29 de dezembro, no Instituto de Tecnologia da Califórnia, nos Estados Unidos, o físico Richard Feynman proferiu, na Reunião Anual da Sociedade Americana de Física, uma palestra visionária, chamada “Há mais espaços lá embaixo” (do inglês: “*There's Plenty of Room at the Bottom*”). Feynman anunciava ser possível condensar, na cabeça de um alfinete, as páginas dos 24 volumes da Enciclopédia Britânica para, desse modo, afirmar que muitas descobertas ocorreriam com a fabricação de materiais em escala atômica e molecular (FEYNMAN, 1960). E, assim, decorreu-se a possibilidade de desenvolver um novo universo a partir de estruturas de ínfimas dimensões prevendo o que hoje denominamos de nanotecnologia.

A nanociência, e sua aplicação, a nanotecnologia, é claramente uma área de pesquisa e desenvolvimento muito ampla e interdisciplinar, uma vez que se baseia em diversos tipos de materiais (polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores e biomateriais) estruturados em escala nanométrica¹. Estes materiais nanoestruturados possuem inúmeras possibilidades de utilização, como por exemplo, podem ser aplicados ao uso de fármacos encapsulados (XING *et al.*, 2009; SCHUCH, BEVILAQUA e FAGAN, 2007), armazenamentos de gases como hidrogênio aprisionado em nanoestruturas (WICKS, HEUNG e SCHUMACHER, 2008) e ainda uma gama enorme de nanodispositivos semicondutores para a construção da nanoeletrônica (SUSUMU *et al.*, 2006; NARAYAN, 2010; YAMASAKI e MAKINO, 2010; CHOI *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2010; TZALENCHUK *et al.*, 2010; ALIBART *et al.*, 2010). Dentro da nanoeletrônica, existe uma classe especial de materiais conhecidos como nanosensores, aos quais será dedicada a seção a seguir, tamanha sua importância para este trabalho. Muitos exemplos de nanoestruturas estão sendo estudadas para fins de sensoriamento, em especial nanotubos de carbono e biomoléculas têm-se mostrado promissores (HOPPE e SARICIFTCI, 2004; GHOSCH, SOOD e KUMAR, 2003; KONG, *et al.*, 2000; PENZA *et al.*, 2010).

¹ Um nanometro equivale à uma bilionésima parte de um metro (1 nm = 10⁻⁹ m).

Neste trabalho vamos dar ênfase para duas nanoestruturas: uma delas, apresentada à comunidade científica no início da década de 90 – os nanotubos de carbono – e a outra conhecida há mais de dois séculos – a clorofila, na sua forma mais elementar. Ambas, possuem propriedades extremamente diferentes quando comparadas físico-quimicamente que, no entanto, podem ser utilizadas para o mesmo fim: sensoriamento de gases – propósito desta dissertação.

A avaliação dessas nanoestruturas está embasada em um método puramente teórico a partir de simulações computacionais. A modelagem computacional de materiais, que consiste em simular a realidade física dos átomos de um material a partir de computadores nos permite associar métodos que oferecem além de uma descrição qualitativa, acordos quantitativos com o experimento, e dessa forma, proporcionam números confiáveis na ausência deste (LINO, 2007). O método escolhido nesta dissertação é conhecido como Teoria do Funcional da Densidade (do inglês: “*Functional Density Theory*” – DFT) (HOHENBERG e KOHN, 1964; KOHN e SHAM, 1965).

No entanto, mesmo com grandes avanços na área de tecnologias computacionais combinados a uma teoria eficiente, a magnitude do esforço computacional necessário para calcular as propriedades físicas e químicas dos cristais complexos é ainda enorme e, portanto, um grande interesse existe para melhorar métodos computacionais para a estrutura eletrônica de sólidos. Em razão disso, utilizaremos o código computacional SIESTA (do inglês: “*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*”) (SOLER *et al.*, 2002), para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica dos sistemas tratados nesta dissertação.

Em vista de priorizar os detalhes do trabalho, nos próximos capítulos serão apresentadas as discussões gerais sobre as propriedades fundamentais dos nanotubos de carbono e da clorofila, assim como a importância dessas nanoestruturas para o sensoriamento de gases. No capítulo 3, é desenvolvida a metodologia utilizada nos cálculos computacionais. E, finalmente, nos capítulos 4 e 5 são expostos e discutidos os resultados obtidos neste estudo, seguido das conclusões.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Os materiais têm sido a força motriz para a civilização humana desde os primórdios da história. Os materiais naturais da pré-história como a madeira, pedra ou sílex foram substituídos pelo cobre e o bronze e depois pelo ferro: nos períodos comumente aceitos pela civilização humana como Idade da Pedra, Idade do Bronze e Idade do Ferro (ASHBY e CEBON, 1993). Essas alterações ou substituições de materiais por outros, novos e melhores, fez com que o número de materiais disponíveis aumentasse rapidamente desde a metade do século XVII. A partir de então, materiais metálicos inovadores, polímeros, elastômeros², cerâmicas, compósitos e novas rotas de processamento desses materiais passaram a emergir incessantemente. Até que nas últimas duas décadas, uma nova classe de materiais passou a despertar enorme interesse do ponto de vista científico propiciando uma série de novas possibilidades de aplicações tecnológicas – os nanomateriais (WOJCIECHOWSKI, 2000).

Nanomateriais são materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões físicas na escala de algumas dezenas de nanômetros e que apresentam funcionalidades específicas devido a esta miniaturização, ou seja, apresentam novas propriedades físico-químicas (ZARBIN, 2007). Efeitos da redução de tamanho, mudança de dimensionalidade e da mistura de diferentes elementos químicos estão diretamente relacionados com a ativação e controle das novas propriedades destes compostos. Existem muitos artigos de revisão na literatura que descrevem exhaustivamente as propriedades de nanomateriais (GLEITER, 1989; TJONG e CHEN, 2004; WAGNER, 1992; GLEITER, 1990; HERR, KAPS e KONRAD, 2002) e, portanto, são fontes valiosas para aprimorar o conhecimento a respeito dessas estruturas em nanoescala.

Com base nesses estudos, os nanomateriais podem ser vistos como verdadeiros laboratórios de Física e Quântica e como promissora matéria-prima no desenvolvimento de novos dispositivos magnéticos, optoeletrônicos, bem como nas áreas de micro- e nanofabricação e bioengenharia (SCHEIDT, 2008). Destaca-se que alguns nanomateriais apresentam mudanças nos níveis de tensão estrutural como, por exemplo, o composto intermetálico a base de níquel, Ni_3Al , (KORZNIKOV, PAKIELA e KURZYDLOWSKI, 2001). Já outros como o óxido de zinco (ZnO) (ECKERT, SCHLÖRB e SCHULTZ, 1999; RADOI *et al.*, 2003) apresentam desvios do comprimento de onda para o azul em seus

² Elastômeros são polímeros, que na temperatura ambiente podem ser alongados até duas ou mais vezes seu comprimento e retornam rapidamente ao seu comprimento original ao se retirar a pressão. Possuem, portanto, a propriedade da elasticidade e são, comumente, conhecidos como borrachas.

espectros de fotoluminescência com a redução do tamanho dos cristalitos. Isso faz com que novas aplicações sejam possíveis para esses nanomateriais, como é o exemplo tradicional da sílica. Esse mineral altamente quebradiço torna-se tão dúctil quanto o ouro quando cortado na forma de nanofios e, esta incongruência entre os mundos macro e micro foi verificada tanto na sílica amorfa, quanto na sílica cristalina (PRADEEP *et al.*, 2007).

Dessa forma, destacaremos, nesse capítulo, as principais propriedades de dois nanomateriais – os nanotubos de carbono e a clorofila – que podem, efetivamente, ser utilizados como nanosensores. O primeiro, constituído unicamente por átomos de carbono, surge como uma alternativa bastante eficaz dentro da nanoeletrônica em razão de suas propriedades únicas, como serão descritas a seguir, na seção 2.1. Já o segundo, naturalmente encontrado na maioria das plantas, apresenta-se como um semiconductor orgânico de valor inestimável considerando a questão custo-benefício como elucidado na seção 2.2.

2.1 NANOTUBOS DE CARBONO

Em 1991, S. Iijima observou com auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão, objetos tubulares com diâmetros da ordem de dezenas de nanômetros numa amostra de fulerenos³ obtidos em experimentos de descarga por arco⁴. Compostas exclusivamente de carbono, estas estruturas consistiam de várias camadas cilíndricas, separadas pela distância típica de interações de Van der Waals ($\approx 3,14 \text{ \AA}$) e, em razão disso nomeadas de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês: “*Multi-walled carbon nanotubes*” MWNT) (ver Figura 2.1).

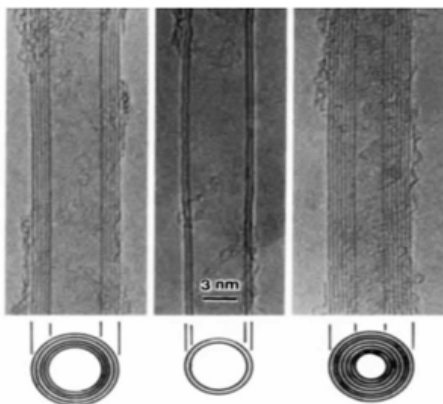


Figura 2.1: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas observados por Iijima (1991).

³ Os fulerenos são estruturas químicas com 44 a 90 átomos de carbono, aparecendo em maior quantidade aquelas com 60 átomos de carbono as quais apresentam um formato de bola de futebol, descobertos por H. W. Kroto e equipe (1995).

⁴ Método de síntese de nanotubos de carbono posteriormente discutida na subseção 2.1.4.1.

Os nanotubos de carbono despertaram grande entusiasmo à comunidade científica uma vez que o carbono apresentava-se em uma nova forma alotrópica; além do diamante, grafite e fulerenos. O interesse por esses novos membros da família do carbono cresceu rapidamente e em 1993, foi sintetizado pela primeira vez um nanotubo de parede única (do inglês: “*Single-walled carbon nanotubes*” SWNT) com o uso de catalisadores metálicos (IIJIMA e ICHIHASHI, 1993; BETHUNE *et al.*, 1993) (ver Figura 2.2).

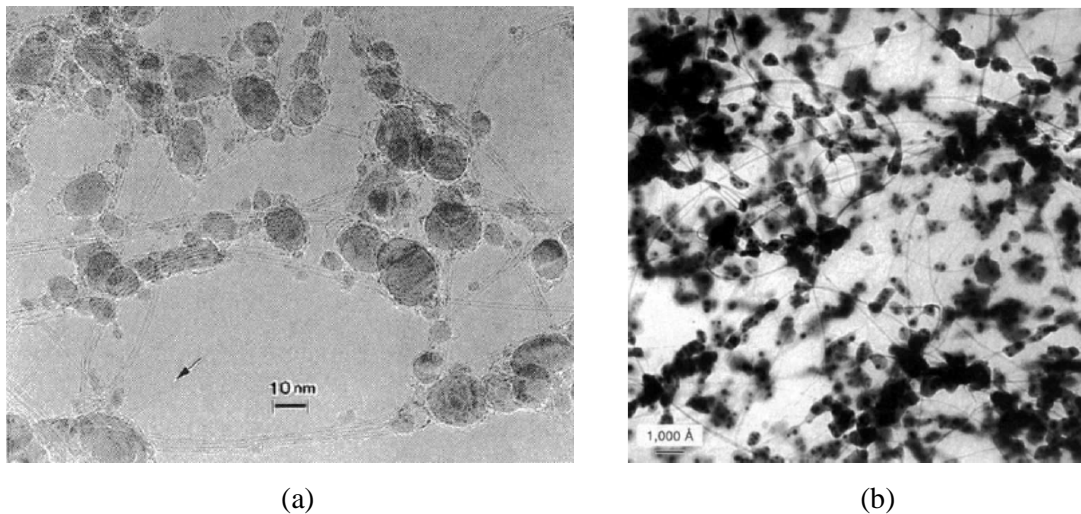


Figura 2.2: Nanotubos de carbono de paredes simples observados por Iijima e Ichihashi (1993) em (a) e Bethune e equipe (1993) em (b).

Portanto, nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas cujas paredes são formadas por átomos tri-coordenados, apresentando simetria axial e uma conformação espiral que denominamos quiralidade. A quiralidade, como será definida nessa seção, é dada por um único vetor chamado vetor quiral. Para especificar a estrutura dos nanotubos de carbono, nós iremos definir alguns vetores importantes que serão derivados desse vetor quiral. Ainda, devido ao seu diminuto diâmetro (~ 1 nm) e sua alta razão entre o comprimento e o diâmetro (da ordem de 10^4 - 10^5) os nanotubos de carbono são de grande importância no estudo das propriedades de materiais unidimensionais (1D), tanto no aspecto teórico como no experimental. Com isso, para muitas propriedades, o nanotubo de carbono pode ser considerado como um cristal unidimensional com um vetor de translação (\vec{T}) ao longo do seu eixo principal, e que tem um pequeno número de átomos de carbono associados à direção circunferencial.

A estrutura do nanotubo de carbono pode ser determinada de forma unívoca pelo vetor quiral (\vec{C}_h) que, ao enrolar a folha de grafeno, cobre toda a circunferência do nanotubo (ver Figura 2.3). O vetor quiral pode ser escrito em função dos vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 do grafeno na forma $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. Os valores de n e m são números inteiros arbitrários que vão caracterizar a estrutura do nanotubo.

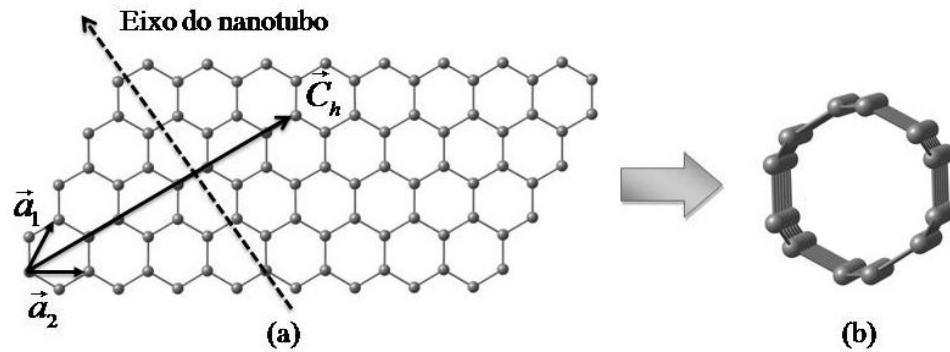


Figura 2.3: (a) Representação do vetor quiral no grafeno e (b) nanotubo de carbono (adaptado de SILVA, 2008).

O nanotubo caracteriza-se, também, pelo seu diâmetro (d_t), e pelo ângulo quiral (θ), que estão relacionados com o comprimento do vetor quiral, $C_h = |\vec{C}_h| = \pi d_t$, e a orientação do mesmo em relação à folha de grafeno (veja Figura 2.3). Os valores de d_t e θ estão relacionados aos índices (n, m) pelas expressões $d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$ e $\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{(2n + m)}$, em que $a = \sqrt{3}a_{C-C} = 0,246 \text{ nm}$ é parâmetro de rede para o grafeno e $a_{C-C} = 0,142 \text{ nm}$ é a distância de ligação $C-C$ entre os primeiros vizinhos.

De acordo com o vetor quiral, podemos classificar os nanotubos de carbono de duas formas: os aquirais e os quirais. Existem dois tipos de nanotubos aquirais: nanotubos (n, n) são denominados *armchair*, enquanto nanotubos $(n, 0)$ são chamados de *zigzag*, que são mostrados na Figura 2.4 (a) e (b). Já os nanotubos quirais (n, m) apresentam $n \neq m$ e $m \neq 0$ (ver Figura 2.4 (c)).

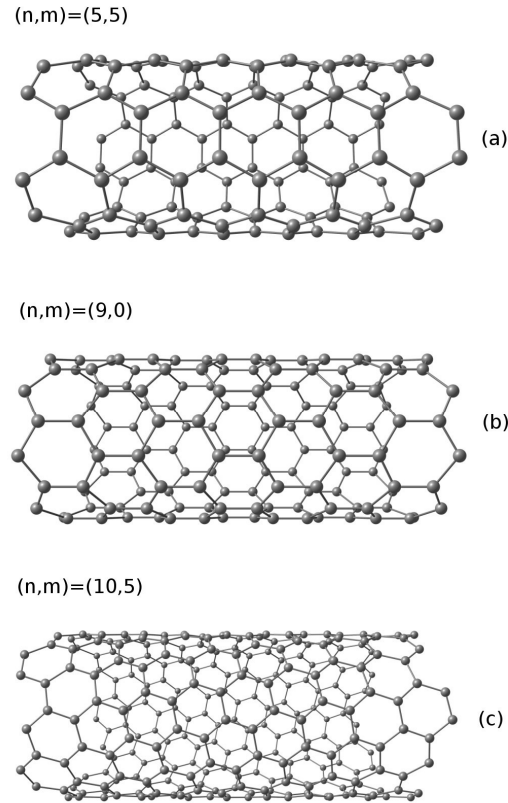


Figura 2.4: Estrutura dos nanotubos de carbono: (a) *armchair* (5,5); (b) *zigzag* (9,0) e (c) *quiral* (10,5).

2.1.1 Os Vetores de Rede no Espaço Real

Com os vetores de rede \vec{T} e \vec{C}_h , define-se a célula unitária do nanotubo de carbono. Ainda, o vetor de translação (\vec{T}) de um nanotubo qualquer pode ser escrito em função de n e m como $\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2$, em que $t_1 = \frac{(2m+n)}{d_R}$ e $t_2 = -\frac{(2n+m)}{d_R}$. E, o seu comprimento é dado por $T = \frac{\sqrt{3}C_h}{d_R}$, em que d é o máximo divisor comum de (n, m) , escrito como $mdc(n, m)$ e d_R é o $mdc(2n+m, 2m+n)$. Os valores de d e d_R estão relacionados por:

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n-m \text{ não é múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{se } n-m \text{ é múltiplo de } 3d. \end{cases} \quad (2.1)$$

Para nanotubos aquirais *zigzag* e *armchair*, $T = \sqrt{3}a$ e $T = a$, respectivamente. A célula unitária do nanotubo desenrolado sobre o plano grafitico tem a forma de um retângulo delimitado pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} . Assim, a área da célula unitária do nanotubo pode ser

calculada a partir do produto vetorial entre esses dois vetores, $|\vec{C}_h \times \vec{T}| = \frac{\sqrt{3}a^2(n^2 + nm + m^2)}{d_R}$.

Dividindo esse valor pela área da célula unitária do grafeno $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2| = \frac{\sqrt{3}a^2}{2}$ encontramos o número de hexágonos na célula unitária do nanotubo,

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R}. \quad (2.2)$$

Cada carbono é compartilhado por 3 hexágonos, e, portanto, cada um deles possuirá $6 \times \frac{1}{3} = 2$ átomos de carbono, em um total de $2N$ átomos de carbono.

2.1.2 Os Vetores de Rede do Espaço Recíproco

Os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 que constituem a rede recíproca do grafeno podem ser construídos a partir dos vetores da rede real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 através da relação $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, em que δ_{ij} refere-se a delta de Kronecker. Nas Figuras 2.5 (a) e (b), são mostradas as redes real e recíproca do grafeno, respectivamente, em que é pertinente salientar a diferença de 30° entre a orientação dos hexágonos no espaço real (Figura 2.5 (a)) e no espaço recíproco (Figura 2.5 (b)). Além disso, a partir da Figura 2.5 (a) nota-se a presença de um losango que representa a célula unitária do grafeno no espaço real e que envolve dois átomos, um A e um B. Da mesma forma, na Figura 2.5 (b), os vetores de rede do espaço recíproco, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , definem a zona de Brillouin do grafeno (área losangular). Contudo, pode-se definir a zona de Brillouin como sendo um dos hexágonos da rede recíproca, envolvendo dois pontos não equivalentes K e K' (BARROS, 2006).

A partir do momento que consideramos o nanotubo de carbono com um cristal 1D, estruturalmente composto por $2N$ átomos na sua célula unitária e com uma simetria translacional dada pelo vetor de translação \vec{T} , o espaço recíproco do nanotubo pode ser

construído encontrando o par de vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 que satisfazem às relações:
 $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$ e $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0$.

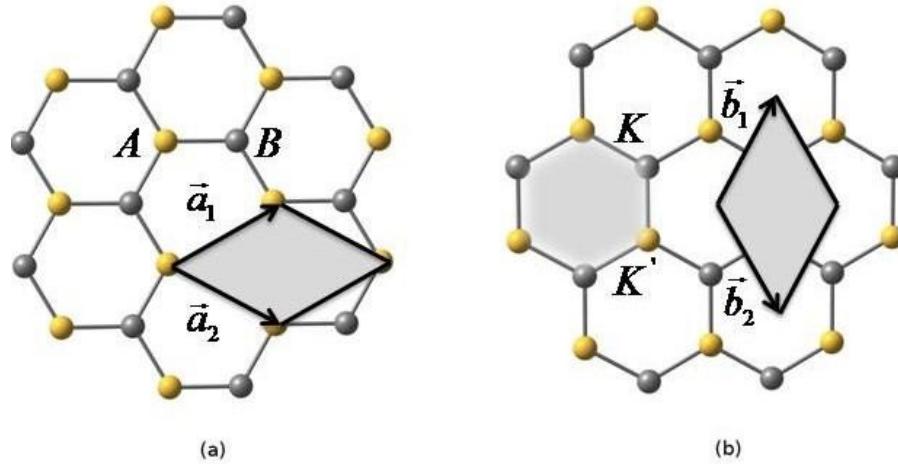


Figura 2.5: (a) Estrutura do grafeno no espaço real. O losango representa a célula unitária do grafeno, delimitada pelos vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Estrutura do grafeno no espaço recíproco mostrando os vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 e a zona de Brillouin por eles delimitada (adaptado de BARROS, 2006).

2.1.3 Estrutura Eletrônica dos Nanotubos de Carbono

A estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono é obtida através da estrutura eletrônica do grafeno. O grafeno é um sistema metálico, pois nos seis vértices do hexágono (pontos k da primeira zona de Brillouin), a banda de valência toca a banda de condução. Contudo, ao enrolar o grafeno, os vetores de onda que outrora eram todos permitidos, sofrerão restrições e apenas alguns serão aceitos.

Dessa forma, para um nanotubo de carbono, enquanto o número de estados permitidos na direção do eixo do tubo é grande, na direção circunferencial este número será bem reduzido. O número de estados permitidos pode ser analisado através do número de linhas paralelas dentro da primeira zona de Brillouin do grafeno. Os estados eletrônicos em um nanotubo infinitamente longo são linhas paralelas no espaço k , contínuas ao longo do eixo do tubo e quantizadas ao longo da circunferência. Portanto, esses pontos k 's permitidos dependem do diâmetro e da quiralidade dos tubos (FAGAN, 2003). Na Figura 2.6 mostramos os valores permitidos de k de um nanotubo de carbono (linhas oblíquas) sobrepostos à primeira zona de Brillouin do grafeno.

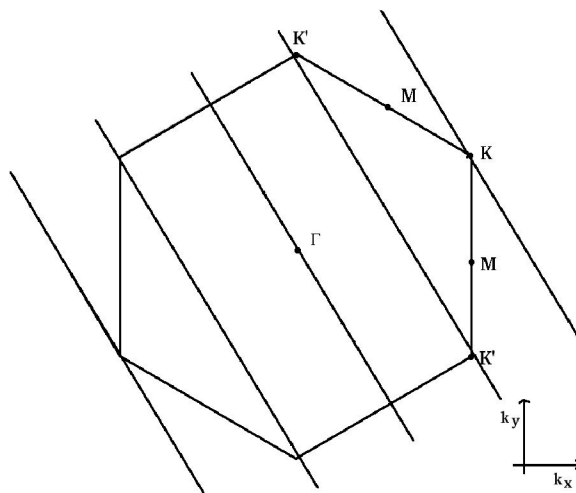


Figura 2.6: Estados permitidos de uma nanotubo de carbono superpostos à primeira zona de Brillouin do grafeno (HARRIS, 1999).

Portanto, para o nanotubo *armchair* existem estados cruzando os pontos nas extremidades da primeira zona de Brillouin, garantindo o caráter metálico desses tubos, como o tubo (5,5) apresentado na Figura 2.7 (a). Para os nanotubos em que $n - m$ é diferente de um múltiplo de três ($n - m \neq 3 \times i$)⁵, os estados eletrônicos não passam pelos pontos extremos da primeira zona de Brillouin, portanto, tem-se um intervalo proibido de ocupação (do inglês: “*gap*”) entre a banda de condução e a banda de valência originando nanotubos semicondutores (SAITO *et al.*, 1992).

Para nanotubos com $n - m$ igual a um múltiplo de três ($n - m = 3 \times i$), certos estados eletrônicos do nanotubo caem nos pontos especiais da primeira zona de Brillouin. Esses tipos de nanotubos caracterizam-se como semi-metais, mas tornam-se semicondutores de *gap* quase nulos devido ao efeito de curvatura do tubo que induz uma re-hibridização nos orbitais (FAGAN, 2003).

Na Figura 2.7 mostramos a estrutura de bandas de nanotubos *armchair* (5,5), *zigzag* (8,0) e *zigzag* (12,0) obtidas em cálculos *ab initio* com parâmetros semelhantes ao utilizados ao longo desta dissertação. No nanotubo (5,5) observamos um cruzamento das bandas de valência e condução no nível de Fermi, determinando um estado metálico. No nanotubo (8,0), por outro lado, observamos um semicondutor com *gap* da ordem de 0,6 eV, enquanto no nanotubo (12,0) observamos um *gap* em torno de 0,04 eV.

⁵ i é um número inteiro.

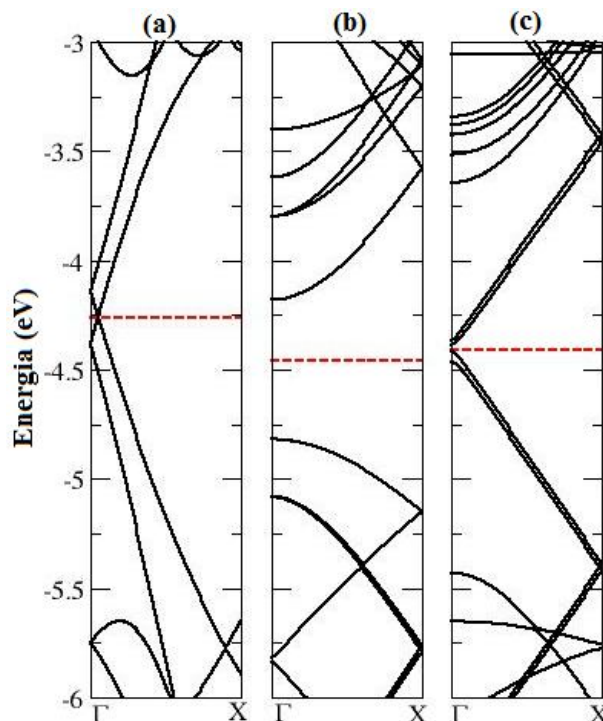


Figura 2.7: Estrutura de bandas dos nanotubos: (a) *armchair* (5,5), (b) *zigzag* (8,0) e *zigzag* (12,0). A linha pontilhada em vermelho corresponde à energia de Fermi.

Outro aspecto interessante dos nanotubos de carbono diz respeito à condutividade. Uma vez que a área dos nanotubos de carbono é muito grande em relação ao seu diâmetro, facilitando assim o tunelamento dos elétrons, os efeitos quânticos são importantes na descrição de propriedades de transporte (REGAN *et al.*, 2004). Nanotubos perfeitos apresentam ausência absoluta de defeitos e de vibrações (fônons), portanto, não há praticamente centros de espalhamento e os elétrons propagam-se livremente de uma extremidade à outra, permitindo tratá-los como uma partícula em uma caixa (POOLE e OWENS, 2003). Sendo a caixa suficientemente pequena, o movimento eletrônico é quantizado.

Diante de tantas propriedades que os nanotubos de carbono apresentam, não é nada surpreendente que hoje em dia um grande número de pesquisas é realizado para melhorar e controlar estas propriedades mediante diferentes métodos. Devido à grande área superficial, os nanotubos oferecem várias possibilidades de dopagem tanto do ponto de vista físico quanto químico (SOUZA FILHO e FAGAN, 2007). Dessa forma, os defeitos estruturais servem para ajudar na adesão de grupos moleculares que promovam uma nova funcionalização. Obviamente, os nanotubos podem tolerar um número limitado de defeitos, mas, mesmo assim, eles representam um ponto de partida promissor para o desenvolvimento da nanoeletrônica.

2.1.4 Síntese de Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono podem ser sintetizados de várias maneiras. As três mais comuns são: descarga por arco, ablação a laser e deposição química de vapor (do inglês: “*Chemical Vapour Deposition*” – CVD). Todos os três processos usam as mesmas ferramentas, contudo de maneiras diferentes: uma fonte de carbono, que pode ser tanto sólida como líquida ou gasosa, um método para aquecer o carbono que será liberado da fonte e torná-lo disponível para o crescimento dos nanotubos, e um material catalisador para iniciar o processo de crescimento (o método de descarga por arco apenas necessita de catalisador quando objetiva-se a fabricação de SWNT).

2.1.4.1 Descarga por Arco

O método de descarga por arco é bastante utilizado na preparação de nanotubos de carbono. Além de ser reconhecido como o primeiro método com a capacidade de produzir SWNT e MWNT, tem sido otimizado para ser capaz de produzir nanotubos de carbono em grande escala (O’CONNEL, 2006).

O princípio deste método, como o próprio nome sugere, está baseado em uma descarga por arco elétrico, gerado entre dois eletrodos cilíndricos de grafite, com diâmetro entre 6 e 10 mm, em uma câmara de aço, geralmente, contendo um gás inerte (ver Figura 2.8). Os dois eletrodos de grafite, denominados cátodo e ânodo, são alocados a uma distância suficientemente pequena um do outro (< 1 mm), permitindo que a corrente passe e gere um plasma entre eles. Nesta região do plasma, a temperatura é extremamente alta (3000-4000°C) em que o grafite é sublimado no eletrodo positivo (ânodo) e depositado no eletrodo negativo (cátodo) ou nas paredes da câmara. Tais depósitos contêm os nanotubos.

O rendimento de nanotubos de carbono depende da estabilidade do plasma formado entre os eletrodos, da densidade de corrente, da pressão do gás inerte e do resfriamento dos eletrodos e da câmara. Geralmente é utilizado hélio (He) ou argônio (Ar) como atmosfera para a reação, porém os melhores resultados na produção de MWNT foram obtidos em maior quantidade nesta técnica através da utilização do gás He (KARTHIKEYAN, MAHALINGAM e KARTHIK, 2009). Além disso, SWNT são produzidos com maior facilidade quando um bastão de grafite é utilizado para a produção juntamente com catalisadores do tipo ferro (Fe) ou cobalto (Co) (IJIMA e ICHIHASHI, 1993).

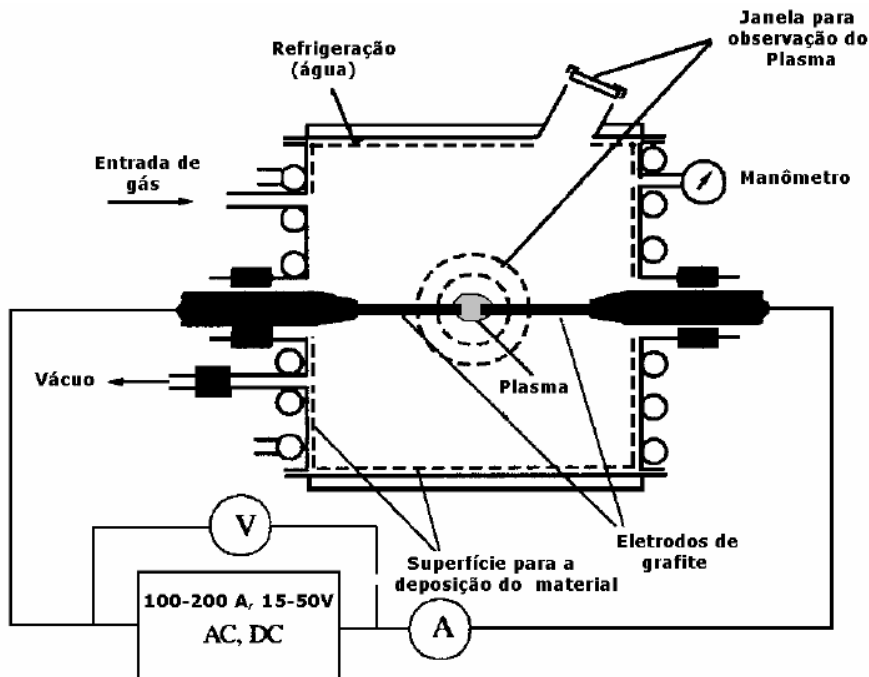


Figura 2.8: Representação esquemática do aparato experimental utilizado na descarga por arco para síntese de nanotubos de carbono (adaptado de FERREIRA, 2003).

2.1.4.2 Ablação a Laser

Historicamente, a ablação por laser foi o primeiro método utilizado para gerar fulerenos na fase gasosa (KROTO *et al.*, 1985). Atualmente, o método de ablação por laser também tem sido utilizado na síntese de nanotubos de carbono, e assemelha-se em alguns aspectos ao método de descarga por arco. Neste método, o carbono é vaporizado da superfície de grafite na presença de gás inerte, geralmente He ou Ar (Figura 2.9).

O procedimento consiste em colocar o grafite no meio de um tubo de quartzo que é levado para um forno tubular com temperatura controlada. Após essa etapa, o tubo de quartzo é fechado e evacuado (< 10 torr) e sua temperatura aumentada para 1200°C . O preenchimento do tubo com gás inerte é, então, realizado e o laser é focalizado sobre o alvo de grafite com o auxílio de lentes para produzir um ponto (do inglês: “spot”) de 3 a 6 mm. O laser utilizado, geralmente, é um laser pulsado de alta potência – Laser Nd:YAG operando com 532 nm, 30 Hz e aproximadamente 500 mJ por pulso (YAKOBSON e SMALLEY, 2007) – o qual varre toda a superfície do grafite para mantê-la lisa e uniforme. Por fim, o fluxo de gás inerte faz com que as espécies de carbono geradas sejam arrastadas da zona de alta temperatura para um coletor cônico de Co, resfriado por água, localizado na extremidade oposta do tubo de quartzo.

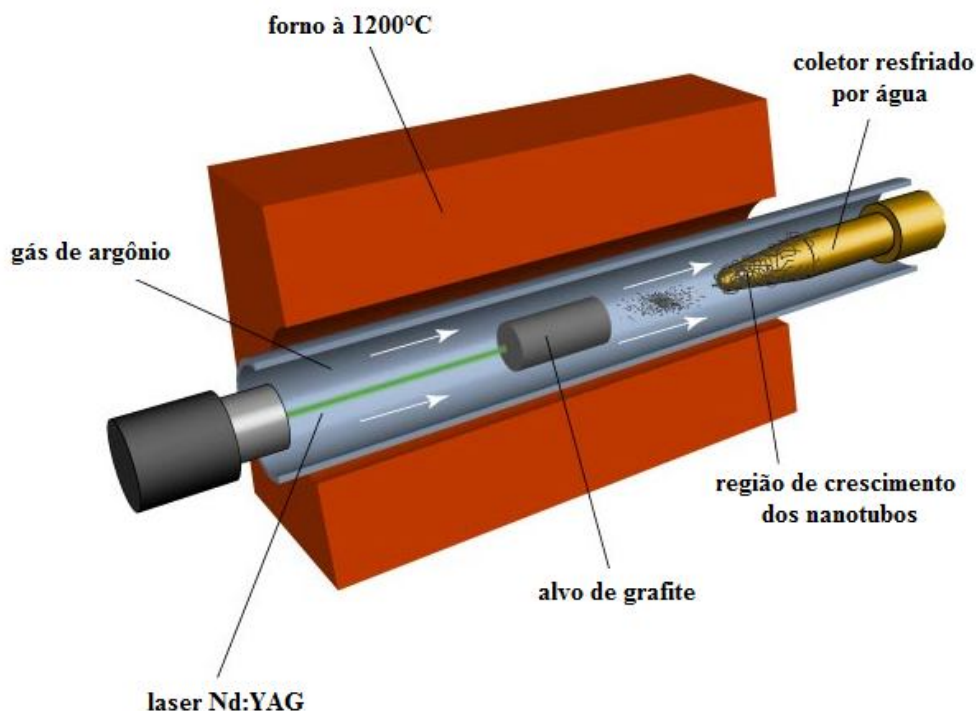


Figura 2.9: Representação esquemática do aparato experimental de ablação a laser (adaptado de YAKOBSON e SMALLEY, 2007).

O método de ablação por laser também produz nanotubos SWNT e MWNT. Os MWNT são produzidos quando o grafite puro é submetido à ablação e os SWNT quando uma pequena quantidade de metal de transição (geralmente Co, níquel (Ni), Fe e ítrio (Y) ou uma combinação deles) é misturado ao grafite. Os nanotubos produzidos por ablação a laser são mais puros do que aqueles produzidos por descarga por arco (70-90% de pureza) (THESS *et al.*, 1996). Contudo, as impurezas encontradas são partículas de grafite, carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas necessitando, desse modo, de uma etapa de purificação.

2.1.4.3 Deposição Química de Vapor

O método de deposição química de vapor difere dos métodos de ablação a laser e descarga por arco por não utilizar uma fonte de carbono sólida. Neste método, o carbono é gasoso, onde as principais fontes incluem o metano (CH_4), o monóxido de carbono (CO) e o acetileno (C_2H_2), que são separados por uma fonte externa de energia, isto é, ou um plasma ou por uma resistência aquecida. Os carbonos reativos difundem-se através da superfície de um dispositivo, onde existem partículas catalisadoras, ou seja, onde partículas de Ni, Fe ou Co já haviam sido previamente depositadas. Os átomos de carbono grudam-se às partículas

catalisadoras e dependendo dos parâmetros de crescimento, podem começar a crescer tanto SWNT como MWNT. A vantagem da CVD é a possibilidade de um processo em larga escala, simples e controlado, no qual se pode ter bom domínio da espessura e comprimento dos tubos (ANDREWS *et al.*, 1999). A Figura 2.10 mostra um esquema do aparato experimental necessário para fabricação de nanotubos por esse método.

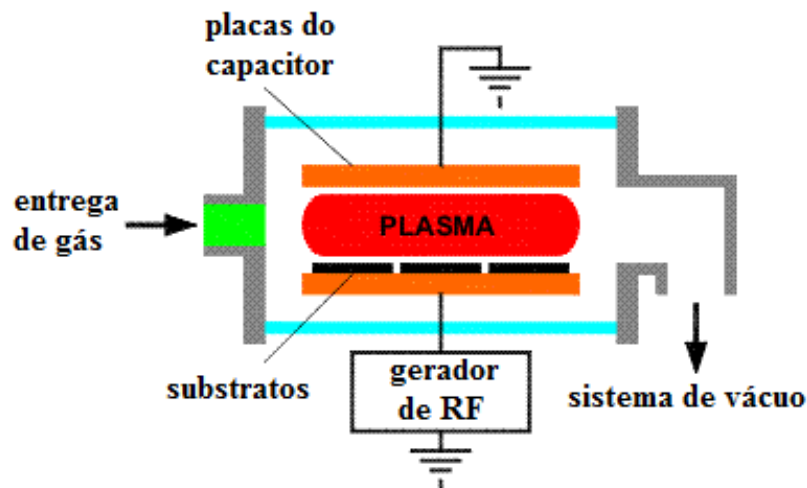


Figura 2.10: Representação esquemática de um reator CVD.

Qualquer uma das técnicas citadas anteriormente produz SWNT ou MWNT com determinadas concentrações de impurezas, as quais podem ser removidas com um tratamento ácido. Porém, isto além de danificar os nanotubos, introduz outras impurezas no material. Essas barreiras na fabricação de nanotubos de carbono tornam o esforço por parte de indústrias e de cientistas ainda maior para reduzir custos na produção em larga escala viabilizando a sua aplicação industrial (ZHANG *et al.*, 2005).

De fato, no presente trabalho, não serão testados nenhum dos processos de síntese de nanotubos citados acima. Contudo, o entendimento desses métodos é oportuno em razão de que nossa motivação concentra-se em pesquisas experimentais realizadas por Schnitzler e colaboradores (2003) em que são produzidos MWNT, preenchidos com óxido de ferro, por CVD. A partir dos resultados obtidos pela equipe de pesquisadores, propomos estudar de forma teórica SWNT preenchidos com óxidos de ferro a fim de esclarecer o motivo pelo qual a condutividade do sistema depende fortemente da atmosfera ao redor da amostra através da análise das modificações nas propriedades eletrônicas e estruturais desses tubos quando expostos a diferentes ambientes.

2.2 CLOROFILA

A clorofila é uma molécula complexa, pertencente à classe das porfirinas. As porfirinas são moléculas de extrema importância que estão presentes em muitos sistemas biológicos, como por exemplo, nos citocromos⁶ e nas hemoglobinas⁷, os quais são responsáveis pela transferência de elétrons na cadeia respiratória e pelo transporte de oxigênio na corrente sanguínea, respectivamente (WHITE, HANDLER e SMITH, 1968).

As porfirinas (Figura 2.11) e seus derivados compreendem um grande grupo de diversas entidades químicas que são constituídas essencialmente de quatro anéis pirrólicos ligados entre si por uma ponte metínica, formando um grande macrociclo. As diferenças estruturais na série de porfirinas decorrem do grau de insaturação dos anéis pirrólicos e nas posições axiais do macrociclo (STERNBERG e DOLPHIN, 1998).

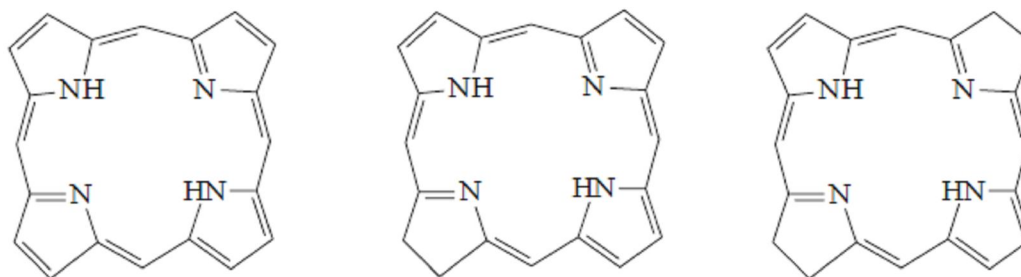


Figura 2.11: Estruturas da porfirina, clorina e bacterioclorina, respectivamente (SOARES, 2006).

Dentro da classificação dos derivados porfirínicos, a clorofila pertence à classe das clorinas (Figura 2.11). A clorofila, do ponto de vista estrutural, possui, assim como as porfirinas, ciclos tetrapirrólicos, porém, estes são complexados com o íon magnésio (Mg^{2+}). Outra característica da clorofila é a presença de um ácido propiônico no quarto anel pirrólico, o qual é esterificado por um álcool acíclico de cadeia longa, geralmente o fitol, conferindo um caráter hidrofóbico à molécula (GROSS, 1991; RÜDIGER e SCHOCH, 1988). Contudo, a presença de um quinto anel isocíclico, anexo ao complexo porfirínico, contendo um grupo

⁶ São proteínas, geralmente ligadas a uma membrana, que contêm grupos heme e que efetuam o transporte de elétrons. São encontradas sob a forma de proteínas monoméricas (i.e. *citocromos c*) ou como subunidades de complexos enzimáticos; maiores catalisadores de reações redox. Podem ser encontrados na membrana interior das mitocôndrias e no retículo endoplasmático de eucariontes, nos cloroplastos de plantas, em microorganismos fotossintéticos e em bactérias.

⁷ É um pigmento que dá cor aos glóbulos vermelhos (eritrócitos), presente no sangue, responsável por transportar oxigênio, levando-o dos pulmões aos tecidos de todo o corpo.

carbonílico de cetona, é suficiente para caracterizar o composto como sendo uma clorofila, independentemente de suas cadeias laterais ou estados de oxidação (SOARES, 2006).

Encontrada nos vegetais verdes, a clorofila é um pigmento cujo equilíbrio depende de vários fatores: da temperatura, da radiação, do pH e da estrutura do próprio vegetal. No vegetal, a clorofila atua na captação da luz e no transporte de energia para os centros de reação, onde ocorre a conversão de dióxido de carbono (CO₂) e da água em carboidratos, através da fotossíntese.

O processo de fotossíntese serve para a produção fotoquímica de matéria orgânica, com liberação de oxigênio, através do “seqüestro do carbono” da atmosfera, enquanto que durante a respiração da maioria dos organismos, ocorre o consumo de oxigênio e liberação de gás carbônico. É justamente esse ciclo de equilíbrio de retirada e liberação de carbono na atmosfera que favoreceu e favorece a existência de um ambiente propício à vida na Terra.

O número de clorofilas diferentes na natureza não é elevado, havendo, aproximadamente, 10 tipos isolados de partes verdes de plantas. Em alguns organismos, apenas uma clorofila é detectada, enquanto em outros, a clorofila majoritária é acompanhada por outros pigmentos verdes auxiliares. O componente verde mais abundante é a clorofila *a*, seguido pela clorofila *b*, as clorofilas *c* (*c1* e *c2*), a clorofila *d* e a protoclorofila (SOARES, 2006). Em bactérias fotossintéticas têm-se as bacterioclorofilas (DOLPHIN, 1978).

Os pigmentos fotossintéticos presentes e a sua abundância variam de acordo com a espécie. A clorofila *a* está presente em todos os organismos que realizam fotossíntese oxigênica. A clorofila *a* é o pigmento utilizado para realizar a fotoquímica (o primeiro estágio do processo fotossintético), enquanto que os demais pigmentos auxiliam na absorção de luz e na transferência de energia radiante para os centros de reação, sendo assim chamados de pigmentos acessórios. Os principais pigmentos acessórios também incluem outros tipos de clorofilas: clorofila *b*, presente em vegetais superiores, algas verdes e algumas bactérias; clorofila *c*, em feófitas e diatomáceas; e clorofila *d*, em algas vermelhas (TAIZ e ZIEGLER, 2004).

As clorofilas *a* e *b* encontram-se na natureza em uma proporção de 3:1, respectivamente, e diferem nos substituintes de carbono C-3. Na clorofila *a*, o anel de porfirina contém um grupo metil (-CH₃) no C-3 e a clorofila *b* contém um grupo aldeído (-CHO). Já a diferença encontrada entre a clorofila *c* e a clorofila *a* se deve, essencialmente, à ausência do grupamento fitol nas clorofilas *c*. E, na clorofila *d* tem-se a substituição do grupo (-CH=CH₂), no anel I da molécula, pelo grupo (-O-CHO) (ver Figura 2.12).

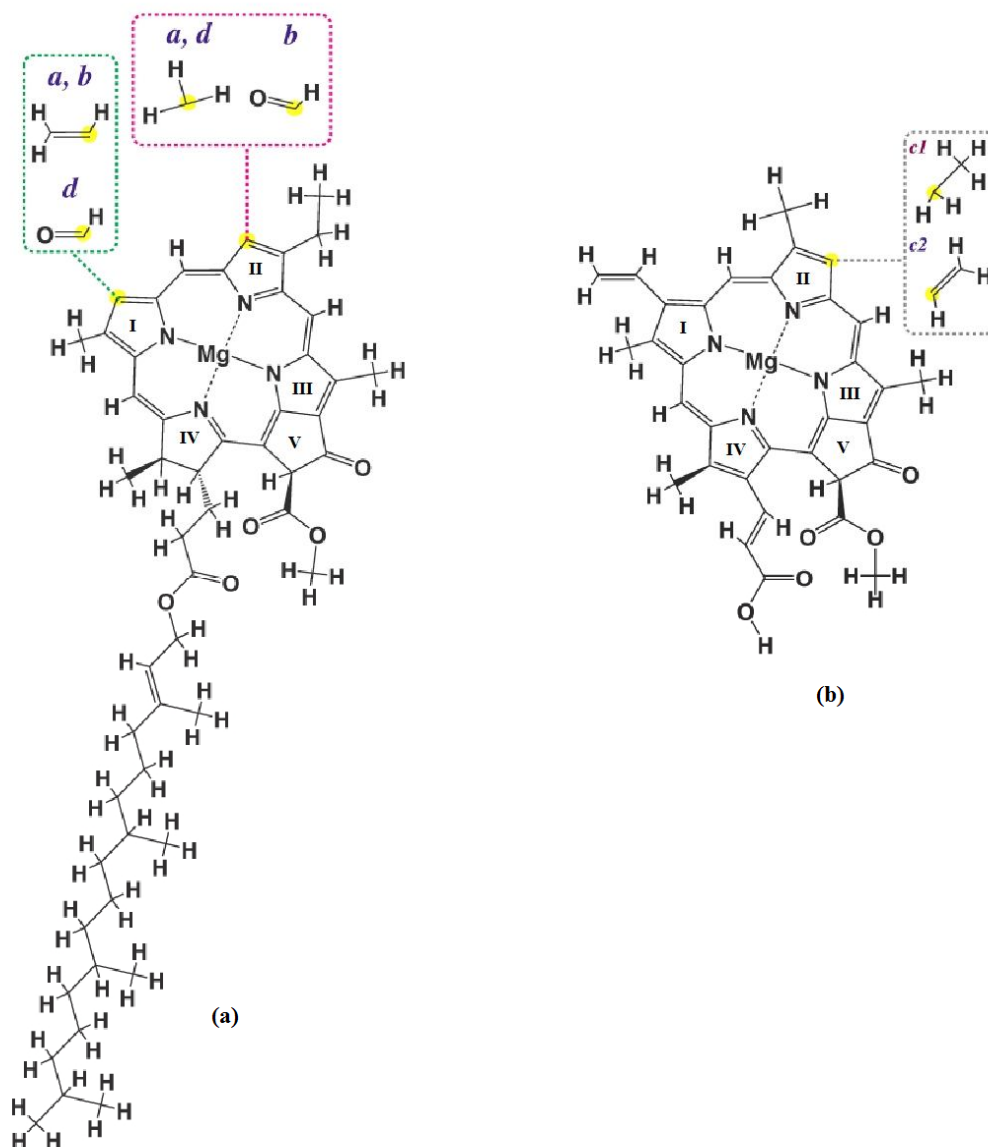


Figura 2.12: Estrutura química comum às clorofilas: (a) *a*, *b* e *d* e (b) *c1* e *c2*.

As clorofilas localizam-se nos cloroplastos⁸, organelas onde ocorre a fotossíntese. (STREIT *et al.*, 2005). Elas absorvem luz visível, que é então convertida em energia química potencialmente usada no processo de fotossíntese. Assim sendo, as clorofilas atuam como verdadeiras nanomáquinas-verdes; um complexo sistema de centros moleculares ativos presentes em camadas organizadas, que são responsáveis pela absorção da energia luminosa, por seu armazenamento sob forma de energia química e por sua posterior liberação controlada para uso pelo organismo como um todo (PIMENTA e MELO, 2007).

⁸ Membranas dos tilacóides que são formadas por dupla camada de fosfolipédeo (sistemas de membrana mosaico fluido).

Esse pigmento é um cromóforo fotossintético natural, ou seja, responsável pela cor dos vegetais. Quando a luz atinge um cromóforo, a excitação de um elétron faz com que sejam emitidos fótons de uma cor específica. Estes conseguem fazer com que cargas elétricas se movimentem mais rapidamente do que em qualquer outro semicondutor orgânico conhecido e, por isso, compõem uma nova classe de semicondutores orgânicos de grande interesse para a nanoeletrônica (NERI *et al.*, 2002).

Na área da saúde já existem pesquisas sobre aplicabilidade da clorofila para tratamento de doenças que tenham como característica comum o crescimento celular anormal, a exemplo do câncer. O destaque é para a Terapia Fotodinâmica (do inglês: “*Photodynamic Therapy*” PDT) que tem como base a ação conjunta de um agente fotossensibilizador e luz de comprimento de onda adequado para formação de oxigênio singlete⁹ ($^1\text{O}_2$), o qual leva o tecido doente à necrose e/ou apoptose (HEBDERSON e DOUGHERTY, 1992). A utilização da clorofila como agente fotossensibilizador é bastante viável já que esse pigmento apresenta um espectro de absorção favorável para aplicação em PDT (600 a 670 nm), como mostra a Figura 2.13, além de ser de fácil obtenção e baixo custo.

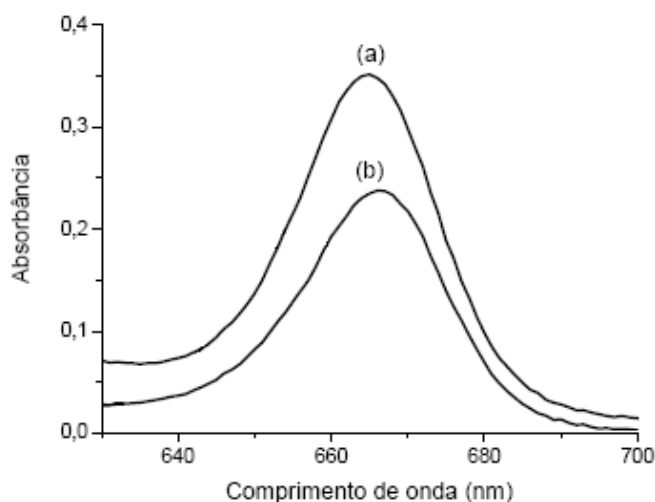


Figura 2.13: Comparação entre os espectros de absorção da clorofila *a* (a) e da feofitina *a* (b) (SOARES, 2006).

2.2.1 Clorofila *a* e Feofitina *a*

A estrutura da clorofila *a* foi confirmada por síntese total e a sua configuração absoluta foi da mesma forma estabelecida (ver Figura 2.14). A clorofila *a* está presente em todos os

⁹ Principal espécie citotóxica na Terapia Fotodinâmica.

organismos que realizam fotossíntese oxigênica, o que corresponde aproximadamente a 75% dos pigmentos verdes encontrados nas algas e nas plantas que produzem sementes, sendo facilmente extraída (SMITH, GOFF e SIMPSON, 1985). Trata-se do único pigmento verde encontrado em algas amarelo-verdes, azul-verdes e algumas algas vermelhas. Em plantas superiores é encontrada acompanhada por menores quantidades de outras clorofilas.

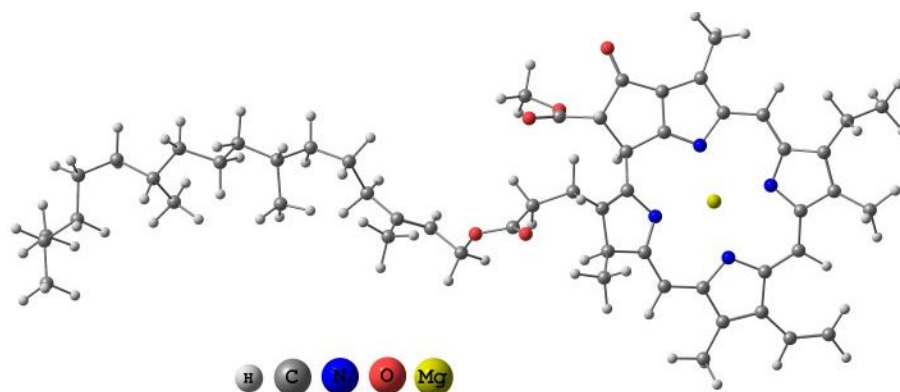


Figura 2.14: Estrutura molecular da clorofila *a*.

Esta clorofila (Figura 2.14) é uma clorina metalada com um íon Mg^{2+} e que contém uma cadeia fitílica anexa ao anel porfirínico. A presença desta cadeia longa e apolar confere uma alta hidrofobicidade à molécula, portanto insolúvel em meio aquoso. Além de servir como afixador da molécula às membranas internas dos cloroplastos.

Modificada para a versão desmetalada, a clorofila *a* denomina-se feofitina *a*, em que o íon Mg^{2+} é substituído por dois átomos de H (ver Figura 2.15) através de uma reação de hidrólise ácida (DUJARDIN, LASZIO e SACKS, 1975). Durante esse processo, a cor verde escura da clorofila é substituída pela cor verde amarelada das feofitinas (MOREIRA *et al.*, 2010).

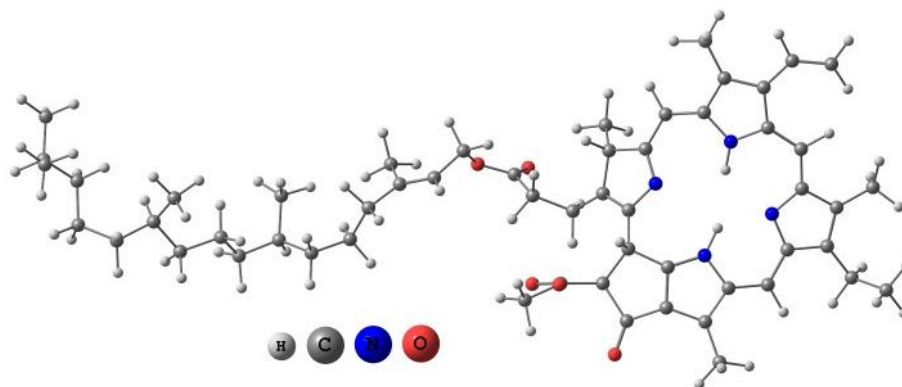


Figura 2.15: Estrutura molecular da feofitina *a*.

2.2.2 Degradação da Clorofila *a*

Até o final da década de 80, o processo de degradação em vegetais era considerado um “enigma biológico” (HENDRY, HOUGHTON e BROWN, 1987). A partir de então, significativos progressos para a elucidação dos mecanismos de degradação foram alcançados e sugeriram-se dois tipos de reações: Tipo I, em que consiste a perda do fitol, do Mg^{2+} e outras modificações nas cadeias laterais da molécula, e as reações do Tipo II, que correspondem à fragmentação oxidativa do anel tetrapirrólico (SHIOI *et al.*, 1995).

O processo tem seu início na ação de duas enzimas, denominadas clorofilase e Mg-dequelatase, as quais removem o fitol e o Mg^{2+} , respectivamente, formando clorofilídeos e feofitinas. Além da ação das enzimas, acredita-se que fatores não-enzimáticos também possam estar envolvidos (AMIR-SHAPIRA, GOLDSCHMIDT e ALTMAN, 1987; HEATON e MARANGONI, 1996; MARANGONI, 1996; HEATON, YADA e MARANGONI, 1996).

A coloração dos clorofilídeos é semelhante à da clorofila original, enquanto as feofitinas e os feoforbídeos, que são os produtos resultantes da ação da Mg-dequelatase sobre as clorofilas e os clorofilídeos, respectivamente, apresentam uma cor verde tendendo ao marrom, deduzindo-se que a remoção do átomo de Mg é fundamental para a mudança de cor (LANGMEIER, GINSBURG e MATILE, 1993).

No entanto, o passo fundamental, responsável pela perda total da cor, deve-se à abertura do anel tetrapirrólico com inserção de um átomo de oxigênio (O), por meio de um processo co-oxidativo, catalisado pela enzima feoforbídeo *a* mono-oxigenase (CURTY, ENGEL e GOSSAUER, 1995; RÜDIGER, 1997). A confirmação deste processo foi conseguida posteriormente por Hörtensteiner e colaboradores (1998) e Matile e equipe (1999). Os produtos primários da ação dessa enzima são compostos incolores, fluorescentes, que são rapidamente transformados em catabólitos não-fluorescentes de estruturas químicas ainda pouco elucidadas (OBERHUBER *et al.*, 2001; OBERHUBER e KRÄUTLER, 2002; TAKAMIYA, TSUCHIYA e OHTA, 2000; WÜTHRICH *et al.*, 2000). Além da feoforbídeo *a* mono-oxigenase, outras enzimas oxidativas, como a peroxidase e a lipoxigenase, também podem contribuir com a descoloração da clorofila (JOHNSON-FLANAGAN e SPENCER, 1996; MARTÍNEZ *et al.*, 2001). A Figura 2.16 ilustra o processo de degradação da clorofila *a* pela ação de enzimas que atuam durante a maturação ou senescência¹⁰ do vegetal.

¹⁰ Senescência é um termo que se aplica aos processos que acompanham o envelhecimento e morte de uma planta ou de uma parte dela.

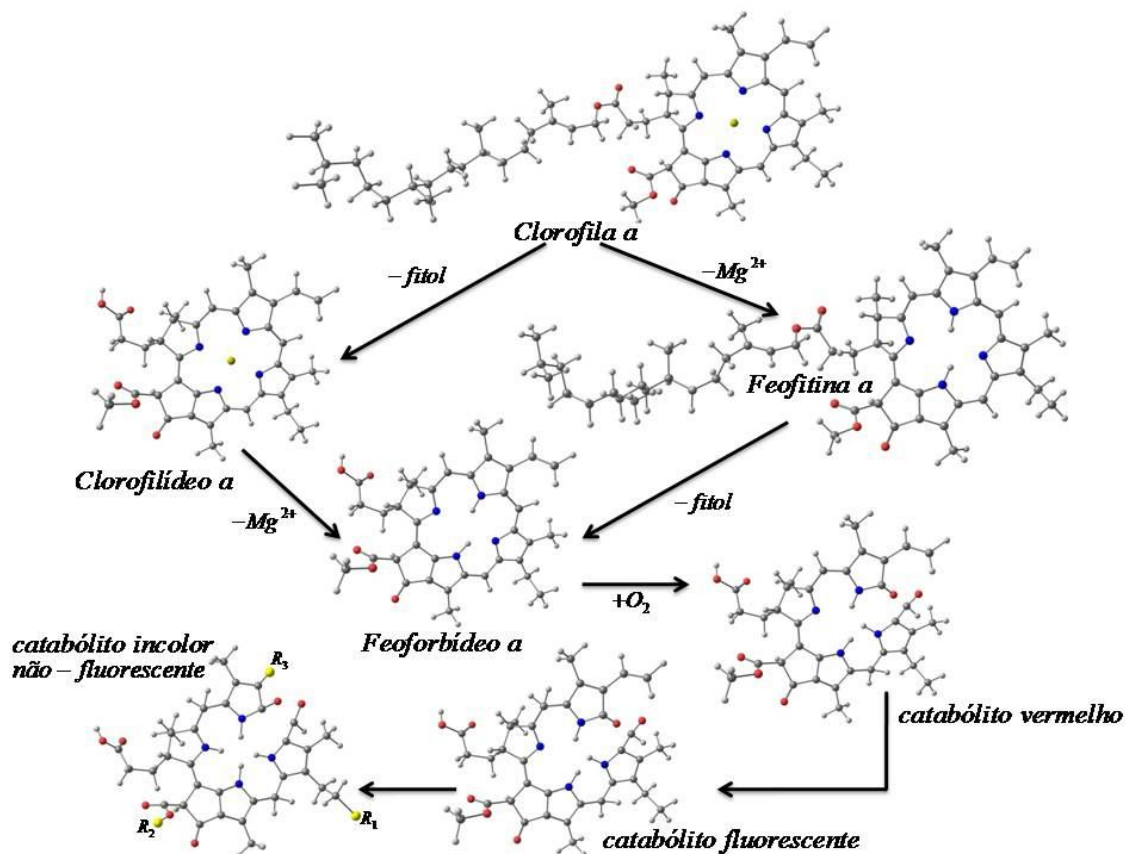


Figura 2.16: Etapas da degradação da clorofila e estruturas moleculares de seus principais catabólitos.

Em razão da destacável importância da clorofila *a* na manutenção da vida do planeta Terra, o propósito desta dissertação é, também, utilizar esse pigmento majoritário, assim como seu derivado desmetalado – a feofitina *a* –, no sensoriamento de gases.

2.3 NANOTUBOS DE CARBONO E CLOROFILA COMO NANOSENSORES

Nanosensores são sensores baseados em materiais nanoestruturados; são o resultado da aplicação da nanotecnologia aos sensores com o intuito de garantir melhorias na funcionalidade do dispositivo (TAYLOR, 2005).

O funcionamento dos nanosensores é, ao contrário do que possa parecer, bastante simples. Primeiro, coloca-se o nanosensor em contato com a substância que ele deve detectar. Ao encontrar moléculas da "substância-alvo", alteram-se algumas propriedades do nanosensor como, por exemplo, estruturais, mecânicas, ópticas, condutividade elétrica, entre outras. E,

portanto, da mesma forma que os sensores convencionais, os nanosensores podem ser largamente usados na medicina, na indústria e na robótica, além de outras aplicações.

Na área médica, esses nanodispositivos vêm sendo desenvolvidos ao longo dos últimos anos, mas até 2009 eles só funcionavam em condições controladas de laboratório. Para superar o desafio de trazer os nanosensores para a prática, alguns pesquisadores desenvolveram um sensor construído a partir de nanofios para detectar e medir as concentrações de biomarcadores específicos para câncer de mama e próstata (STERN *et al.*, 2010). Já na indústria, em vez do silício duro e quebradiço dos sensores tradicionais, propõe-se o uso de membranas extremamente finas de germânio (Ge) para construção de um sensor de imagem totalmente hemisférico que imitam o olho humano (YUAN *et al.*, 2009). Ainda, na robótica, existem nanosensores de movimento, dimensão e velocidade para aprimoramento dos sistemas de segurança (ELLING, GRECO e HAULSEN, 2009).

Segundo a literatura científica, os nanotubos de carbono ocupam posição destacável como promissores nanosensores em razão de suas propriedades. Existem várias propostas como, por exemplo, biosensores formados por nanotubos de carbono e fragmentos sintéticos de DNA que ativam um sinal elétrico quando se ligam a uma determinada bactéria (ZELADA-GUILLÉN *et al.*, 2009); SWNT envoltos por uma molécula de DNA podem ser colocados no interior de células vivas para detectar quantidades-traço de contaminantes, com o auxílio de luz na faixa próximo ao infravermelho (HELLER *et al.*, 2006); MWNT decorados com pequenos aglomerados (do inglês: “*clusters*”) de prata apresentam alta sensibilidade ao dióxido de nitrogênio (NO₂) e à amônia (NH₃) (PENZA *et al.*, 2007), assim como a resistência elétrica dos SWNT pode aumentar ou diminuir dramaticamente na presença das mesmas moléculas (KONG *et al.*, 2000). Ainda, Ghosh e colaboradores (2003) destacaram o potencial de dispositivos contituídos essencialmente de nanotubos de carbono como sensores de fluxo e extremamente sensíveis à conversão de energia.

Em meio a inúmeras possibilidades de aplicação dos nanotubos de carbono como sensores, existem também alguns impasses para torná-los uma ferramenta de uso comum na sociedade, como exemplo a questão da toxicidade dos nanotubos de carbono que ainda não é muito bem entendida (SAAVEDRA, 2008). É com base nisso, que alternativas são buscadas para driblar essas adversidades. Uma delas é a utilização de biomoléculas, como o caso das porfirinas. Além de ser um material bastante comum e de baixo custo, sem restrições aparentes quanto sua utilização, apresenta propriedades muito interessantes que podem ser aproveitadas para fins de sensoriamento.

Grande parte dos trabalhos publicados no meio científico propõem o uso de macrociclos conjugados, porfirinas e metaloporfirinas, como sensores. Em 1985, Tredgold e equipe utilizaram porfirinas como sensores de gases tóxicos – NO₂, CO e gás sulfídrico (H₂S). Um ano mais tarde, Honeybourne e colaboradores descreveram um processo de ajuste molecular das propriedades físico-químicas dos semicondutores orgânicos, com referência especial para pigmentos naturais tetrapirrólicos. Ainda, grande parte dessa equipe de pesquisadores, fez uso dos mesmos compostos orgânicos para detecção de tetróxido de dinitrogênio (N₂O₄) (HONEYBOURNE *et al.*, 1988).

A partir da década de 90 novas idéias surgiram como a utilização de: platinoporfirinas (Pt-porfirinas) no desenvolvimento de filmes de polímeros luminescentes para sensores óticos de oxigênio (PAPKOVSKY *et al.*, 1992; GEWOHR e DELPY, 1993; LEE *et al.*, 1993; OGLESBY *et al.*, 1994; HARTMANN e TRETNAK, 1996) e de óxidos de nitrogênio (NO_x) (PAPKOVSKY *et al.*, 1995); hematoporfirinas¹¹ como sensores óticos de umidade com boa reprodutibilidade e tempo de resposta muito rápida (MORISAWA, UEMATSU e MUTO, 1992); cobaltoporfirinas (Co-porfirinas) como sensores de gases tóxicos – NO₂, NH₃, CO e H₂S (SUN *et al.*, 1992; LIU *et al.*, 1996); tetrafenilporfirinas¹² como dispositivos sensíveis ao gás cloreto de hidrogênio (HCl) e insensíveis aos gases de cloro (Cl₂), NH₃, NO₂ e monóxido de nitrogênio (NO) em temperatura ambiente (SADAOKA *et al.*, 1995; SADAOKA, RODRIGUEZ e TAGLIATESTA, 1995; TANAKA *et al.*, 1996; SMITH *et al.*, 1996; LEE e OKURA, 1997; SUPRIYATNO *et al.*, 2002; ITAGAKI *et al.*, 2006) e, metaloporfirinas contendo ródio (Rh), Co, rutênio (Ru) e manganês (Mn) para detecção de gases que abrangem as categorias das aminas, álcoois, sulfuretos (BRUNINK *et al.*, 1996) e de benzeno (LERAY, VERNIÈRES e BIED-CHARRETON, 1999).

É bastante pertinente salientar que dentre os inúmeros trabalhos citados acima, nenhum contempla o uso da clorofila, mas garantem valioso conhecimento a respeito das potencialidades dos complexos porfirínicos que obviamente incluem esse pigmento. A proposta de utilização da clorofila como nanosensor é ainda muito nova uma vez que poucos trabalhos relatam sua capacidade de sensoriamento de gases. Algumas pesquisas científicas mostram a possibilidade da clorofila apresentar grande sensibilidade ao ozônio (O₃) (GUIDI *et al.*, 1997) e à molécula de oxigênio (O₂) (PRANGE *et al.*, 2002; ZERBINI e GRASSI,

¹¹ São derivados do heme, livres do átomo de ferro, com quatro grupos metila, dois grupos hidroxietil e dois grupos de ácido propiônico ligados aos anéis pirrólicos.

¹² Porphirina com grupo fenila nas posições meso do anel.

2010), por exemplo, devido ao fechamento dos estômatos, ao aumento da quantidade de CO₂ intercelular e às modificações na fluorescência da clorofila.

Em razão do número reduzido de trabalhos envolvendo a clorofila para fins de sensoriamento, propomos uma maneira mais específica de entender o comportamento da clorofila/feofitina *a* na sua forma mais elementar e na presença de gases através de métodos puramente teóricos como será apresentado no capítulo seguinte.

3 METODOLOGIA

Com o surgimento da Mecânica Quântica, a partir das primeiras décadas do século XX, tornou-se possível desenvolver modelos capazes de prever e explicar satisfatoriamente as propriedades físicas e químicas da matéria dos pontos de vista atômico e nuclear. Embora esta teoria possibilite o cálculo das propriedades de qualquer molécula ou cristal a partir da equação de Schrödinger, uma solução exata para sistemas multieletrônicos não é possível devido ao acoplamento eletrônico ao movimento nuclear que tornam as equações extremamente difíceis de serem resolvidas e, também, devido à impossibilidade de descrever exatamente as interações repulsivas elétron-elétron.

A priori, o problema quântico de muitos corpos pode ser tratado considerando um sólido como uma coleção de partículas “leves”, conhecidos como elétrons, e de partículas “pesadas”, chamadas núcleos, interagindo eletronegativamente. Para descrever esse sistema, recorreremos à equação de Schrödinger independente do tempo não-relativística,

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.1)$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano total, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda do sistema, E são os autovalores de energia, $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O Hamiltoniano exato para esse sistema é dado por:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}), \quad (3.2)$$

em que \hat{T}_e é o operador energia cinética dos N elétrons do sistema $\left(\hat{T}_e(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar\nabla_i)^2}{2m} \right)$, \hat{T}_n

é o operador energia cinética dos M núcleos $\left(\hat{T}_n(\vec{R}) = \sum_{\alpha=1}^M \frac{(-i\hbar\nabla_{\vec{R}_\alpha})^2}{2M_\alpha} \right)$, \hat{V}_{en} é o operador

energia potencial referente à atração elétron-núcleo $\left(\hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) = -\sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \right)$, \hat{V}_{ee} é o

operador energia potencial referente à repulsão elétron-elétron $\left(\vec{V}_{ee}(\vec{r}) = \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)$ e \hat{V}_{nn} é o

operador energia potencial referente à repulsão núcleo-núcleo $\left(\vec{V}_{nn}(\vec{R}) = \sum_{\alpha<\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \right)$.

Contudo, encontrar a verdadeira função de onda $\psi(\vec{r})$ para um sistema descrito pelo Hamiltoniano da expressão (3.2) é um problema não solúvel uma vez que se conhece apenas a solução analítica exata da equação de Schrödinger para sistemas atômicos e moleculares que possuem um elétron, fazendo-se necessário a utilização de certas aproximações. A primeira aproximação a ser feita é a de Born-Oppenheimer.

3.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A equação de Schrödinger pode ser simplificada se levarmos em conta as diferenças entre as massas do núcleo e do elétron. Ou seja, como os núcleos são muito mais massivos que os elétrons e esses, portanto, movem-se mais rapidamente, desacopla-se, através da hipótese básica de Born-Oppenheimer (BORN e OPPENHEIMER, 1927), o movimento eletrônico do nuclear. Dessa forma, considera-se que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos e o sistema de interesse passa a ser um conjunto de partículas negativas interagindo, e se movendo no potencial externo, \hat{V}_{ext} , do sistema nuclear.

Então o Hamiltoniano passa a ser chamado de Hamiltoniano eletrônico (\hat{H}_{ele}) e descrito da seguinte forma,

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (3.3)$$

em que $\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne}$, com coordenadas nucleares constantes. Os termos \hat{T}_e e \hat{V}_{ee} são universais, isto é, tem a mesma forma qualquer que seja o sistema de muitos elétrons em questão. A informação que especifica o particular sistema está inteiramente em \hat{V}_{ext} , que representa a energia de interação entre os elétrons e os núcleos.

Mas, mesmo com essa aproximação o problema eletrônico permanece sem solução exata. Para resolver a equação acima optamos pelo uso da Teoria do Funcional da Densidade

em que a grandeza fundamental do sistema não é a função de onda, mas sim a densidade eletrônica.

3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

O princípio fundamental da DFT é que qualquer propriedade de um sistema de muitas partículas interagentes pode ser descrito como um funcional da densidade do estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$, dessa forma, $E[\rho(\vec{r})]$. Então, o problema tratado pela DFT é o de um sistema de elétrons interagentes sujeitos a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ (potencial de interação núcleo-elétron), que pode ser resolvido através de um mapeamento de um sistema de partículas interagentes em um sistema de partículas não interagentes, sujeitas a um potencial efetivo. Este mapeamento é feito usando-se a densidade eletrônica como variável fundamental. A vantagem está no fato de que a densidade depende somente de três variáveis e, além disso, é uma quantidade mais simples de ser interpretada e menos abstrata que a função de onda do sistema.

O princípio dessa teoria encontra-se no método de Thomas-Fermi (LIEB e SIMON, 1977) que é um dos primeiros métodos propostos para resolver problemas de muitos elétrons e está baseado no modelo de Fermi-Dirac (UEHLING e UHLENBECK, 1933) para um gás de elétrons livres. Sua importância para a formulação da DFT se deve ao fato de que foi neste método que pela primeira vez a energia do sistema foi escrita em termos da densidade eletrônica, porém não obteve sucesso porque não leva em conta o uso da autoconsistência no cálculo de energia total.

Os conceitos modernos da DFT foram inicialmente formulados para estados não-degenerados e encontram-se em dois trabalhos: o primeiro, intitulado como Gás de Elétrons Não Homogêneo (do inglês: “*Inhomogeneous Electron Gas*”), de P. Hohenberg e W. Kohn, no qual, em 1964, demonstraram que a densidade eletrônica exata do estado fundamental de uma molécula determina, de maneira unívoca, todas as propriedades de estado fundamental dessa molécula. E o segundo, Equações Autoconsistentes Incluindo Efeitos de Troca e Correlação (do inglês: “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*”), de W. Kohn e L. J. Sham que, em 1965, deduziram as equações necessárias para que a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ seja calculada utilizando procedimentos baseados no

método variacional¹³, incluindo-se efeitos de troca e correlação; posteriormente generalizados por Levy (1979) e Lieb (1983) para sistemas contendo estados degenerados.

Esta foi uma teoria revolucionária, já que aliava uma extrema simplicidade a uma precisão notável. E, além disso, o desenvolvimento dos computadores permitiu que as equações-chave desta teoria, as equações de Kohn-Sham (KS), pudessem ser resolvidas para sistemas cada vez mais complexos.

A DFT foi acolhida de imediato com grande entusiasmo pela Física do Estado Sólido, encontrando aplicações importantes no estudo de metais, semicondutores e outros sistemas. A sua introdução na Química foi um pouco mais lenta, mas ocorreu através do químico inglês J. Pople que incluiu a DFT no seu programa de computador GAUSSIAN¹⁴. Esta teoria permitiu uma nova forma de estudar o que nos rodeia em que computadores são usados para nos ajudar a compreender e a prever as propriedades dos átomos, moléculas e sólidos. É, também, uma ferramenta fundamental em áreas tão diversas como, por exemplo, a nanotecnologia e a biotecnologia para desenvolvimento de novos materiais. E, por tudo isso, W. Kohn e J. Pople foram condecorados com o Prêmio Nobel de Química de 1998.

A fundamentação da DFT está em dois teoremas propostos, em 1964, por W. Kohn e seu aluno francês P. Hohenberg. Estes teoremas estabeleceram a conexão entre a densidade eletrônica e a equação de Schrödinger para muitas partículas (ver ilustração da Figura 3.1), e podem ser demonstrados de forma simples.

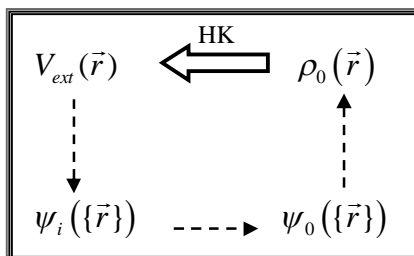


Figura 3.1: Representação esquemática dos teoremas de Hohenberg-Kohn (HK). As setas tracejadas denotam que a solução usual da equação de Schrödinger em que o potencial $V_{ext}(\vec{r})$ determina todos os estados do sistema $\psi_i(\{\vec{r}\})$, incluindo o estado fundamental $\psi_0(\{\vec{r}\})$ e a densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. A seta maior indicada com “HK” representa os teoremas de HK, os quais completam o círculo (adaptado de VIANNA *et al.*, 2004).

¹³ Importante aproximação para encontrar soluções aproximadas para o problema de autovalores. Como a equação de Schrödinger é uma equação de autovalores, em situações onde não é possível determinarmos a sua solução exata, o método variacional é de grande utilidade.

¹⁴ Programa de computador de Química Quântica mais usado no mundo.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK) apresenta-se da seguinte forma:

Teorema 1: O potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Demonstração: Uma vez que $\rho(\vec{r})$ é a densidade do estado fundamental (não degenerado) para um sistema de N elétrons sujeitos a um potencial externo $V_1(\vec{r})$ correspondente ao estado fundamental ψ_1 , caracterizado por um Hamiltoniano \hat{H}_1 e com uma energia E_1 , temos:

$$E_1 = \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle, \quad (3.4)$$

em que:

$$\langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{V}_{ext1} | \psi_1 \rangle, \quad (3.5)$$

onde \hat{H}_1 é o Hamiltoniano total correspondente a $V_1(\vec{r})$ e \hat{T} e \hat{V}_{ee} são os operadores cinético e energia de interação elétron-elétron, respectivamente. E,

$$\hat{V}_{ext1} = \sum_{i=1}^N V_1(\vec{r}_i). \quad (3.6)$$

Lembrando que:

$$\langle \psi_1 | \hat{V}_{ext1} | \psi_1 \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \psi_1(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) V_1(\vec{r}_i) \psi_1^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N), \quad (3.7)$$

e fazendo o uso da propriedade da função delta de Dirac, podemos reescrever a expressão (3.7) da seguinte forma:

$$\langle \psi_1 | \hat{V}_{ext1} | \psi_1 \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \psi_1(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \int d\vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) V_1(\vec{r}_i) \psi_1^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N), \quad (3.8)$$

ou

$$\langle \psi_1 | \hat{V}_{ext1} | \psi_1 \rangle = \int V_1(\vec{r}) \underbrace{\sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_{i-1} \int d\vec{r}_{i+1} \dots \int d\vec{r}_N \psi_1^* \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \psi_1}_{=\rho(\vec{r})}. \quad (3.9)$$

Assim podemos escrever:

$$\langle \psi_1 | \hat{V}_{ext1} | \psi_1 \rangle = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_1(\vec{r}), \quad (3.10)$$

logo:

$$E_1 = \int V_1(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \psi_1 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_1 \rangle. \quad (3.11)$$

Supondo agora que existe um segundo potencial externo $V_2(\vec{r})$, necessariamente diferente de $V_1(\vec{r}) + cte$, que resulta em um Hamiltoniano \hat{H}_2 , em um estado ψ_2 que fornece a mesma $\rho(\vec{r})$. Temos:

$$E_2 = \int V_2(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \psi_2 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_2 \rangle. \quad (3.12)$$

Desde que ψ é assumida como sendo não degenerada, o princípio variacional de Rayleigh-Ritz resulta em:

$$\begin{aligned} E_1 < \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle &= \int V_1(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \psi_2 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int \{V_1(\vec{r}) - V_2(\vec{r})\} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Da mesma forma,

$$\begin{aligned} E_2 < \langle \psi_1 | \hat{H}_2 | \psi_1 \rangle &= \int V_2(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \psi_1 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int \{V_2(\vec{r}) - V_1(\vec{r})\} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Da soma das equações (3.13) e (3.14), resulta o paradoxo:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2. \quad (3.15)$$

A partir disso, concluímos que não existe um segundo potencial diferente de $V_1(\vec{r}) + cte$ que resulte na mesma $\rho(\vec{r})$. Assim, o primeiro teorema nos diz que a densidade

$\rho(\vec{r})$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda no estado em questão. Além disso, $\rho(\vec{r})$ determina o número de elétrons, N :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.16)$$

Assim $\rho(\vec{r})$ determina simultaneamente N e $V_{ext}(\vec{r})$ e todas as propriedades do estado fundamental, como por exemplo, a energia cinética $T[\rho]$, a energia potencial $V[\rho]$ e a energia total $E[\rho]$, que é chamada funcional da densidade de carga ou funcional da energia, dada por:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (3.17)$$

Podemos agrupar em um único termo $T[\rho]$ e $V_{ee}[\rho]$ que será chamado de funcional de HK, portanto $F_{HK}[\rho]$. Reescrevendo novamente a equação (3.17), temos:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho], \quad (3.18)$$

em que o $F_{HK}[\rho]$ depende somente da densidade, ou seja, é independente do potencial externo.

O segundo teorema de HK baseia-se no princípio variacional da energia, sendo escrito como:

Teorema 2: A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade correta $\rho(\vec{r})$.

Demonstração: Para provar esse teorema, vamos considerar $\tilde{\rho}(\vec{r})$ como uma densidade tentativa para o problema de interesse tendo potencial $V_{ext}(\vec{r})$, Hamiltoniano \hat{H} e a função de onda tentativa normalizada para um dado número N de elétrons representados por $\tilde{\psi}$. Assim,

$$E[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = F_{HK}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \geq \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = E_0[\rho]. \quad (3.19)$$

Isto significa que para qualquer densidade tentativa $\tilde{\rho}(\vec{r})$, que não for a densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, teremos que $E_0[\rho_0(\vec{r})] < E[\tilde{\rho}]$, conforme afirma o segundo teorema de HK. Ou seja, o segundo teorema expressa que $E[\tilde{\rho}]$ é um funcional de $\tilde{\rho}(\vec{r})$, cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

Como $\rho_0(\vec{r})$ determina ψ_0 e $\tilde{\rho}(\vec{r})$ determina $\tilde{\psi}$, assumindo que tanto $\rho_0(\vec{r})$ como todos os $\tilde{\rho}(\vec{r})$ são determinados por algum potencial externo, de acordo com o teorema variacional, temos:

$$E[\psi_0] < E[\psi], \quad (3.20)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (3.21)$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < F[\tilde{\rho}] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (3.22)$$

ou

$$E[\rho_0] < E[\tilde{\rho}]. \quad (3.23)$$

Assim podemos ressaltar que estes dois teoremas nos garantem que encontrada a densidade de carga as principais propriedades do sistema estarão descritas. No entanto, os teoremas de HK não fornecem informações de como o funcional que gera a energia total do estado fundamental deve ser construído. Ou seja, os cálculos são tão difíceis quanto antes e os teoremas de HK não sugerem o tipo de aproximação que deve ser usada para os funcionais desconhecidos.

Para resolver este problema, W. Kohn e L. J. Sham, em 1965, demonstraram uma forma de como os funcionais desconhecidos, isto é, $T[\rho]$ e $E[\rho]$, podem ser aproximados. O formalismo de KS deve seu sucesso e popularidade ao fato que ele não trabalha exclusivamente em termos da densidade eletrônica, mas também usa um tipo especial de função de onda de um elétron conhecido como orbital.

Kohn e Sham introduziram o conceito de um sistema de referência não interagente, mas com densidade eletrônica total igual à densidade do sistema real interagente, construído a

partir de um conjunto de orbitais, tal que a maior parte da energia cinética pode ser calculada com boa exatidão. O restante é somado com as contribuições não-clássicas de repulsão elétron-elétron, as quais são também desconhecidas, mas usualmente são pequenas. Por este método, uma quantidade maior de termos é calculada exatamente, restando apenas uma pequena parte da energia total para ser determinada por um funcional aproximado.

As equações autoconsistentes de KS são muito similares as de Hartree para partículas únicas para uma descrição aproximada da estrutura eletrônica de átomos. É a partir delas que se torna possível obter a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema, garantindo assim um importante avanço na aplicabilidade da DFT. No formalismo de KS, a energia cinética T (primeiro termo da equação (3.17)) é dividida em duas partes: uma delas representa a energia cinética de um gás de partículas não interagentes T_s e a outra descreve a energia de correlação V_c . O potencial elétron-elétron V_{ee} (segundo termo da equação (3.17)) por sua vez, também pode ser escrito como uma soma de dois termos: V_H e V_x , em que o primeiro termo descreve a interação coulombiana entre os elétrons, também chamado de potencial de Hartree e o segundo termo a interação de troca (do inglês: “*exchange*”).

Com esta descrição, a energia pode ser escrita como um funcional da densidade da seguinte forma,

$$E[\rho] = \underbrace{T_s[\rho] + V_c[\rho]}_{T[\rho]} + \underbrace{V_H[\rho] + V_x[\rho]}_{V_{ee}[\rho]} + V_{ext}[\rho], \quad (3.24)$$

em que podemos unir o segundo e o quarto termo da expressão (3.24) em um único termo, chamado de potencial de troca-correlação (do inglês: “*exchange-correlation*”), ou seja, $V_{xc}[\rho] = V_x[\rho] + V_c[\rho]$. Assim, reescrevendo a expressão (3.24), temos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (3.25)$$

O funcional acima está associado com um sistema de elétrons que não interagem entre si, pois o termo $T_s[\rho]$ não corresponde à energia cinética do sistema real. O termo $V_{xc}[\rho]$ é mais complexo porque é nele que estão contidas todas as correlações, bem como a correção na energia por calcular a energia cinética com um modelo de partículas independentes, ou

seja, efeitos não clássicos de troca e correlação excluídos dos outros termos (termo ausente na formulação de Thomas-Fermi).

A condição de mínimo para o funcional da energia $\delta E[\rho(\vec{r})] = 0$, deve ser restrita, pois existe um vínculo, fazendo com que o número de elétrons do sistema seja constante. O vínculo no número de elétrons pode ser expresso da seguinte forma:

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N = 0, \quad (3.26)$$

e este vínculo será incluído na equação para a energia total através de um multiplicador de Lagrange, μ . O funcional a ser minimizado será:

$$E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N \right], \quad (3.27)$$

neste caso o multiplicador de Lagrange representa fisicamente o potencial químico do sistema. Para encontrarmos o mínimo da equação (3.27), que consiste em fazer as derivadas funcionais em torno da densidade eletrônica e por fim igualar estas quantidades a zero, devemos proceder da seguinte maneira:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0. \quad (3.28)$$

Para facilitar a compreensão da derivação das equações de KS é conveniente iniciar com um caso mais simples, por exemplo, o caso de N elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Portanto, a expressão (3.28) torna-se:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + V_{ext}[\rho], \\ E[\rho] &= T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Substituindo (3.29) em (3.28) e minimizando, obtém-se:

$$\frac{\delta T_s[\rho_0]}{\delta \rho_0} + V_{ext}(\vec{r}) - \mu = 0. \quad (3.30)$$

Escrevendo $T_s[\rho_0] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\vec{r}$, em que ϕ_i representam os orbitais de KS e dada a densidade de carga do estado fundamental para um sistema não interagente,

$$\rho_0^s = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.31)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais ocupados de KS, a solução da equação (3.30) pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma única partícula,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (3.32)$$

A energia do estado fundamental é dada pela soma dos autovalores,

$$E[\rho_0] = T_s[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (3.33)$$

Para o caso de elétrons interagentes, mas que serão mapeados por um sistema auxiliar não interagente, a minimização será efetuada substituindo a energia dada pela expressão (3.25) na equação (3.28):

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0. \quad (3.34)$$

O processo de minimização leva a expressão:

$$\frac{\delta T_s[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \mu = 0. \quad (3.35)$$

As equações (3.30) e (3.35) são similares. A diferença entre elas é basicamente que na equação (3.30) existe um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, enquanto que na equação (3.35), temos um potencial efetivo dado por:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (3.36)$$

em que por definição usamos, $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0}$. O potencial da equação (3.36) é conhecido como potencial de Kohn-Sham.

Portanto, a equação (3.32) para um sistema de elétrons interagentes fica da seguinte forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (3.37)$$

em que

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.38)$$

As expressões (3.36), (3.37) e (3.38) são conhecidas como as equações de KS, as funções $\phi_i(\vec{r})$ são os orbitais de KS e as energias ε_i são os correspondentes autovalores de KS. Aqui os orbitais $\phi_i(\vec{r})$ são completamente diferentes das funções de onda, pois são autofunções de elétrons não interagentes individuais. Os orbitais de KS podem ser expandidos em funções de base, φ_i (orbitais pseudo-atômicos), que são escritos como uma combinação linear de funções ζ , fornecendo uma maior liberdade variacional para o problema em questão.

A equação (3.37) não pode ser resolvida sem o conhecimento prévio da função $\phi_i(\vec{r})$, pois para construir $V_{eff}(\vec{r})$ é preciso conhecer $\rho_0(\vec{r})$ que depende dos $\phi_i(\vec{r})$. Assim, trata-se de um problema de autoconsistência. Dessa forma, o procedimento para a determinação da densidade do estado fundamental é (veja também o fluxograma na Figura 3.2):

- Propõe-se um valor inicial $\rho_i(\vec{r})$ para a densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$;
- Constrói-se o potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$;
- Resolve-se a equação (3.37) determinando os orbitais de KS $\phi_i(\vec{r})$;
- Com os orbitais $\phi_i(\vec{r})$ determina-se uma nova densidade $\rho_N(\vec{r})$;
- Compara-se a nova densidade com a densidade anterior (N-1), se $\rho_N(\vec{r}) \approx \rho_{N-1}(\vec{r})$, então $\rho_N(\vec{r})$ é a densidade procurada, caso contrário, o ciclo recomeça utilizando uma nova $\rho(\vec{r})$ para a densidade inicial e assim por diante até que a convergência seja alcançada.

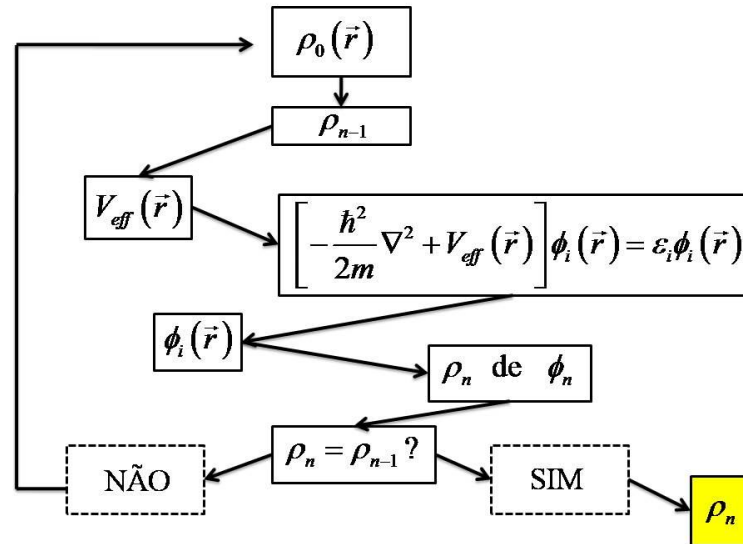


Figura 3.2: Fluxograma para as n -ésimas interações no procedimento autoconsistente para resolver as equações de KS.

Após a determinação autoconsistente de $\rho_0(\vec{r})$, a energia total do estado fundamental pode ser obtida em função dos autovalores ε_i . Para derivar a expressão para a energia do estado fundamental, escrevemos uma equação análoga à expressão (3.33), ou seja:

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = T_s[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{eff}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.39)$$

Substituindo o valor de $V_{eff}(\vec{r})$ dado em (3.36) na equação (3.25) para $\rho = \rho_0$, temos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \left[V_{eff}(\vec{r}) - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - V_{xc}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_0]. \quad (3.40)$$

Usando (3.39) na equação (3.40) chega-se a expressão para a energia total do estado fundamental, mas deve-se corrigir o resultado devido a termos de *contagem dupla* e outros fatores. Então, a forma final da energia total é dada por:

$$E[\rho_0] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho_0(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho_0]. \quad (3.41)$$

A expressão (3.41) mostra que a energia do estado fundamental não é simplesmente a soma dos autovalores de KS. Além disso, esses autovalores, assim como as respectivas autofunções, não apresentam um significado físico bem definido. Exceto pela conexão entre $\phi_i(\vec{r})$ e a variável física $\rho(\vec{r})$ através da equação (3.38), enquanto a energia ε_i do mais alto estado ocupado em relação ao vácuo corresponde à energia de ionização.

Para obter os orbitais de KS (autofunções) e seus respectivos valores resolve-se a equação (3.37) que é uma equação do tipo de Schrödinger, auxiliar de uma única partícula, cuja utilidade é determinar as autofunções que permitam o cálculo da densidade eletrônica real do sistema no seu estado fundamental.

Na DFT, a energia total do sistema é decomposta em três composições, energia cinética, energia Coulombiana devido às interações eletrostáticas entre todas as partículas carregadas no sistema, e a um termo chamado de potencial de troca-correlação que contém todas as interações de muitos corpos. Essa decomposição é um formalismo exato, mas as expressões exatas para as interações de troca e correlação de muitos corpos são ainda desconhecidas. Ou seja, a DFT é, em princípio, exata, mas quando aplicada para sistemas reais, certas aproximações devem ser usadas para o potencial de troca-correlação, uma vez que esse não é conhecido, apesar de sabermos que é simplesmente um funcional da densidade.

Para contornar essa dificuldade dois tipos principais de aproximações são feitas para o potencial de troca e correlação, assim denominadas: aproximação da densidade local (do

inglês: “*Local Density Approximation*” – LDA) e aproximação de gradiente generalizado (do inglês: “*Generalized Gradient Approximation*” – GGA).

3.2.1 Aproximação de Densidade Local

Historicamente a forma mais simples de aproximação para o funcional de troca e correlação é a LDA. Nesta aproximação, a densidade de energia de troca e correlação por elétron em um ponto \vec{r} , $v_{xc}(\vec{r})$, é considerada como sendo igual a densidade de energia de troca e correlação por elétrons de um gás de elétrons homogêneo, isto é, para cada ponto \vec{r} é considerado que o sistema possui a densidade daquele ponto. A $v_{xc}(\vec{r})$ depende localmente da densidade no ponto \vec{r} . Então:

$$V_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (3.42)$$

com a densidade de energia de troca e correlação dada por:

$$v_{xc}(\vec{r}) = v_{xc}^{\text{hom}}(\vec{r})[\rho(\vec{r})]. \quad (3.43)$$

De acordo com a LDA, cada elemento de volume contribui com a energia total de troca e correlação como se fosse um sistema com a mesma densidade. Quando adotamos a LDA usamos o esquema proposto por D. M. Ceperley e B. J. Alder (1980) e, parametrizado por J. P. Perdew e A. Zunger (1981), que atualmente é a mais utilizada para cálculos de energia total via LDA. Essa aproximação é exata para sistemas com densidade eletrônica uniforme e, portanto, espera-se que ela possa descrever bem sistemas onde a densidade eletrônica varie suavemente. Na maioria dos sistemas a densidade não varia suavemente, e temos que ter certa cautela ao fazer uso desta aproximação. Entretanto, a LDA é capaz de descrever, de maneira satisfatória, as propriedades do estado fundamental de diversos sistemas sólidos, especialmente sistemas metálicos ou covalentes.

3.2.2 Aproximação de Gradiente Generalizado

Se a densidade do sistema está longe de ser uniforme, a energia de troca e correlação calculada usando a densidade de um gás de elétrons não-uniforme pode não ser uma boa

escolha. Uma forma de melhorar a LDA é fazendo com que a contribuição de v_{xc} de cada célula não dependa somente da densidade local, mas também da densidade de células vizinhas. Esta aproximação é chamada de aproximação de gradiente generalizado e para esta aproximação foi usada a versão de J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof (1996). Nela $V_{xc}[\rho]$ é escrito assim,

$$V_{xc}[\rho, \nabla_{\rho}] = \int dr \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla_{\rho(\vec{r})}]. \quad (3.44)$$

Esta aproximação depende da escolha de $v_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla_{\rho(\vec{r})}]$, de modo que diferentes parametrizações levam a funcionais diferentes, ao contrário da LDA. Portanto, a GGA, em comparação com a LDA, descreve melhor energias de dissociação de moléculas e as constantes de rede de metais alcalinos e de transição. É importante lembrar que a GGA corrige alguns problemas em relação à LDA, mas isso não é necessariamente válido para todos os sistemas (FUCHS *et al.*, 1998).

3.3 FUNÇÕES DE BASE

Para resolvermos as equações de KS necessitamos utilizar uma base para descrever os orbitais. O programa SIESTA faz uso de orbitais atômicos numéricos (do inglês: “*Numerical Atomic Orbitals*” – NAOs), os quais possuem dois parâmetros importantes, número de orbitais por átomo e alcance desses orbitais (ARTACHO *et al.*, 1999). Podemos encontrar na literatura diferentes considerações acerca de sua geração. Uma delas consiste em resolver a equação de Schrödinger para pseudo-átomos isolados, impondo condições de contorno, mediante a introdução de poços de potencial esféricos, de diferentes formas. Outra maneira baseia-se em modificar diretamente a forma dos orbitais do átomo livre, multiplicando-os por uma determinada função de corte. Com estes métodos, conseguem-se orbitais estritamente localizados, que são zero para um raio maior do que um dado raio de corte.

3.3.1 Número de Orbitais por Átomo

A utilização de NAOs permite o trabalho com bases simples (do inglês: “*single- ζ* ” – SZ) ou bases mais completas (do inglês: “*double, multiple- ζ* ” – DZ, MZ). Além disso, pode-se adicionar uma flexibilização angular, chamada de função de polarização (P).

A base SZ, também conhecida como base mínima, possui uma função radial por momento angular somente para os estados ocupados na valência do átomo isolado. Esta base agiliza os cálculos para sistemas com muitos átomos com a obtenção das tendências qualitativas das ligações químicas, bem como uma boa descrição da banda de valência.

No entanto, havendo necessidade de uma maior flexibilidade nas partes angular e radial, faz-se necessária a adição de uma segunda função por momento angular, visto que a SZ é muito rígida para tais cálculos. E, o conjunto base obtido, adicionando-se esta segunda função, é conhecido como DZ.

Esse processo pode ser feito através da adição de um segundo orbital numérico que reproduza a função de onda a partir de um determinado raio, R_{DZ} , e seja suave na origem, com $r^l(a - br^2)$, em que os parâmetros a e b se ajustam de forma que esta segunda função e sua primeira derivada sejam contínuas em R_{DZ} . O raio é tornado fixo de forma que a cauda do orbital, a partir deste, tenha um valor de sua norma determinado. Assim, pode-se gerar o mesmo espaço de Hilbert tomando uma segunda função como sendo a diferença entre a função de onda original e essa nova função suave.

A vantagem concentra-se na localização dessa segunda função, estritamente em um raio R_{DZ} menor do que o raio de corte original, reduzindo assim o custo computacional. Consequentemente, para obtermos bases MZ basta escolher vários valores diferentes de R_{DZ} .

Após esse procedimento, também podemos agregar às bases uma flexibilização angular através da adição de camadas de momento angular maior do que o necessário para descrever elétrons no átomo isolado. Assim, os orbitais de polarização são definidos como tendo um momento angular maior do que os orbitais aos quais polariza.

3.3.2 Alcance dos Orbitais

A grande vantagem de se utilizar orbitais atômicos estritamente localizados, que se anulam acima de um determinado raio de corte, deve-se ao fato das matrizes Hamiltoniana e de sobreposição (do inglês: “*overlap*”), nessa base, serem dispersas, ou seja, as interações se estendem em uma região finita de átomos vizinhos (SILVA, 2002).

O problema, para estas bases estritamente localizadas, é encontrar uma maneira sistemática de definir todos os raios das funções base, uma vez que tanto a exatidão como a eficiência computacional dependem deles. O modelo usual, no qual todos os raios são

definidos em função de um só parâmetro, é através de um deslocamento de energia (do inglês: “*energy shift*”) que sofre o orbital quando está confinado. Limitando-se todos os raios de maneira que este incremento seja o mesmo para todos os orbitais, gera-se uma base que evita a transferência de carga. A desvantagem deste método é que este implica em uma variação no espaço de Hilbert original e instabilidades numéricas podem ser produzidas.

Além de encontrar uma base precisa de curto alcance queremos também eliminar dos nossos cálculos as funções de onda de caroço, já que a única contribuição dessas funções para as ligações químicas é forçar que as funções de onda de valência sejam ortogonais aos estados de caroço. Uma maneira de fazer isso é utilizando pseudopotenciais.

3.4 TEORIA DO PSEUDOPOTENCIAL

Com vista de diminuir o custo computacional para o cálculo de sistemas com elevado número de elétrons, a teoria do pseudopotencial foi desenvolvida para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica pela eliminação dos estados eletrônicos de caroço. Para isso, devemos considerar que os estados eletrônicos de moléculas e sólidos dividem-se em “dois tipos”: os de caroço e os de valência. Os primeiros são fortemente ligados e mais próximos aos núcleos, e permanecem quase inalterados quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Já os últimos são responsáveis pelas ligações químicas. E, uma vez que as funções de onda do caroço apenas apresentam uma contribuição importante para a ligação química que é reforçar a ortogonalidade das funções de onda de valência para os estados de caroço, o verdadeiro potencial atômico pode legitimamente ser substituído por um pseudopotencial que efetivamente reproduz os efeitos dos elétrons de caroço.

Dentre os pseudopotenciais *ab initio* de norma conservada utilizados pelo programa SIESTA (SOLER *et al.*, 2002) optamos pela formulação de N. Troullier e J. L. Martins (1991), para realização dos cálculos dessa dissertação.

A maioria dos pseudopotenciais utilizados em cálculos de estrutura eletrônica é gerada a partir do cálculo atômico incluindo todos os elétrons. Dentro da DFT isto é feito resolvendo a função radial da equação de KS autoconsistentemente, ou seja,

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right) rR_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} rR_{nl}(r) \quad (3.45)$$

na qual, n é o número quântico principal e l é o momento angular. O termo $V(\rho, r)$ é soma do potencial iônico $\left(-\frac{z}{r}\right)$, de Hartree e o de troca-correlação. E, ainda, $\psi_{nl}(r)$ é a função de onda radial.

Os pseudopotenciais de norma conservada são construídos de maneira semelhante, satisfazendo algumas condições:

- i. A pseudofunção de onda para elétrons de valência, gerada a partir do pseudopotencial, não poderá conter nós;
- ii. Os autovalores de energia correspondente aos elétrons de valência (ϵ_{nl}^{real}) e os autovalores obtidos mediante o uso do pseudopotencial (ϵ_{nl}^{ps}), devem ser iguais, ou seja:

$$\epsilon_{nl}^{ps} = \epsilon_{nl}^{real}. \quad (3.46)$$

- iii. As pseudofunções de onda normalizadas (ps) devem ser iguais às funções de onda normalizadas de todos os elétrons ($real$), para posições além do raio de corte r_c escolhido, ou seja,

$$\psi_l^{ps}(r) = \psi_l^{real}(r), \quad r > r_c \quad (3.47)$$

ou devem convergir rapidamente a este valor.

- iv. As integrais de 0 a r da densidade de carga real e da pseudodensidade concordam para $r > r_c$, ou seja,

$$\int_0^{r_c} |\psi_l^{ps}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_l^{real}(r)|^2 r^2 dr. \quad (3.48)$$

Para garantir que este pseudopotencial seja transferível, além da condição (iv), a derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para a função de onda de todos os elétrons para $r > r_c$,

$$-\frac{1}{2} \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \psi(r; \epsilon) \Big|_{\epsilon=\epsilon_l; r=r_c} = \frac{1}{r_c^2 \psi^2(r_c; \epsilon_l)} \int_0^{r_c} \psi^2(r; \epsilon_l) r^2 dr. \quad (3.49)$$

Como o espalhamento depende do momento angular, para cada valor de l ter-se-á um pseudopotencial correspondente. E, pela lei de Gauss, o potencial eletrostático produzido fora de r_c será idêntico para as distribuições de carga de todos os elétrons e da pseudo-carga.

Uma vez satisfeitas as condições acima, o pseudopotencial é obtido através da inversão da equação radial de KS para o íon livre:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(r) \right) r \psi_l^{ps}(r) = \varepsilon_l \psi_l^{ps}(r), \quad (3.50)$$

logo,

$$V_l^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\psi_l^{ps}(r)]. \quad (3.51)$$

As condições estabelecidas, para as pseudofunções de onda, são tais que estas funções não devem apresentar nós e devem comportar-se como r^l perto da origem, evitando assim o aparecimento de singularidades no pseudopotencial.

Para utilizarmos o pseudopotencial em diversos ambientes químicos, devemos remover a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico em que o pseudopotencial está. Assim o pseudopotencial resultante é o pseudopotencial iônico, que podemos então usá-lo em um procedimento autoconsistente para determinar a blindagem eletrônica em outros ambientes. Isto é feito subtraindo de $V_{ps}(r)$ a contribuição do potencial de Hartree (V_H^{ps}) e de troca-correlação (V_{xc}^{ps}), do potencial blindado calculado a partir das pseudofunções de onda de valência (ps) dessa forma cada componente do momento angular ps sentirá um potencial diferente:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V^{ps}(r) - V_H^{ps} - V_{xc}^{ps}(r). \quad (3.52)$$

O operador potencial iônico é:

$$\hat{V}_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l V_{semi}^l(r) |l\rangle\langle l|, \quad (3.53)$$

com $V_{ion,local}^{ps}(r)$ sendo a parte local (independente de l) e de longo alcance que depende apenas da distância. E, $V_{semi}^l(r) |l\rangle\langle l| = (V_{ion,local}^{ps}(r) - V_{ion,local}^{ps}(r) |l\rangle\langle l|)$ sendo a parte não local do potencial total (radialmente local e dependente de l) de curto alcance.

3.5 ERRO DE SUPERPOSIÇÃO DE BASE

Para complementar o estudo sobre propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas, existe um fator de grande relevância para caracterizar a intensidade de uma interação entre duas estruturas, A e B, que é a energia de ligação (E_l) envolvida no processo. Esta baseia-se na diferença entre a energia do sistema AB interagente e a soma das energias das estruturas, A e B, isoladas uma da outra. De acordo com a metodologia do Trabalho, o modo mais conveniente de se calcular esta grandeza é através da equação:

$$E_l = E_{AB} - E_A - E_B, \quad (3.54)$$

em que E_{AB} é a energia do sistema interagente, E_A e E_B são as energia dos sistema A e B isolados. No entanto, tal procedimento nem sempre é o mais adequado uma vez que o cálculo de E_{AB} envolve uma base maior que a utilizada no cálculo de E_A e E_B isoladamente. Ou seja, no cálculo da energia de ligação existe um erro intrínseco quando bases localizadas são utilizadas, conhecido como erro de superposição de base (do inglês: “*Basis Set Superposition Error*” – BSSE), em que a liberdade variacional é maior no cálculo da energia do sistema interagente, provocando uma diminuição artificial no valor de E_l .

Deste modo, se associarmos essa questão a uma de nossas propostas de estudo podemos definir o sistema A como a clorofila a sem o fitol ($C_{35}N_4H_{34}O_5$) e B o dióxido de carbono (CO_2). Assim, o cálculo de E_{AB} envolve um total de 786 orbitais, enquanto o cálculo de E_A envolve 747 orbitais e E_B 39 orbitais. Para corrigir esse problema utiliza-se, então, a relação:

$$E_l = E_{AB} - E_{AB}^{fantasma} - E_{A}^{fantasma_B}, \quad (3.55)$$

na qual o superescrito “fantasma” refere-se à presença de funções orbitais nas correspondentes posições dos átomos, mas sem a existência de potencial atômico e sem adição de elétrons provenientes destes átomos “fantasmas”. Dessa forma, a energia de A é calculada a partir da expansão de suas funções eletrônicas com uma base composta não apenas pelos orbitais de A ($E_{AB}^{fantasma}$), mas também pelos orbitais centralizados nas posições dos átomos de B e vice-versa para a energia de B ($E_{A}^{fantasma_B}$) (BOYS e BERNARDI, 1970).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados de cálculos de primeiros princípios para interação de nanotubos de carbono e clorofila *a*/feofitina *a* com O₂, N₂ e CO₂. Na seção 4.1 serão discutidos os resultados dos nanotubos de carbono semicondutores com diferentes diâmetros puros e preenchidos com óxidos de ferro interagindo com esses gases e na seção subsequente, 4.2, a clorofila *a* e seu derivado desmetalado, feofitina *a*, foram também avaliadas para fins de sensoriamento.

4.1 NANOTUBOS DE CARBONO COMO SENSORES DE GÁS

Nesta seção são apresentados os resultados dos cálculos de princípios para os nanotubos de carbono semicondutores interagindo com os gases de interesse dessa dissertação – O₂, N₂ e CO₂. Primeiramente, foram avaliados os tubos (8,0) puros para na presença dos gases e, em um segundo momento, passamos a estudar o preenchimento dos tubos (8,0), (10,0) e (13,0) com óxidos de ferro, particularmente com a hematita (Fe₂O₃) e com a magnetita (Fe₃O₄), como uma alternativa sugerida por Cava e equipe (2007). Após a apresentação desses resultados, mostraremos, então, a interação dos sistemas mais estáveis com os gases mencionados para analisar a possibilidade de utilização dessas estruturas como nanosensores efetivos.

Para esses cálculos utilizou-se a aproximação GGA-PBE (PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1981) para o termo de troca e correlação que é embasado na sugestão de Hobbs e colaboradores (2000) em que as correções de gradiente são absolutamente essenciais para prever de maneira correta os estados magnéticos fundamentais de *clusters*. As funções de onda de valência são representadas por uma base numérica DZ incrementada por funções de polarização (SANKEY e NIKLEWSKI, 1989) – DZP – para expandir os orbitais moleculares, permitindo, dessa forma, uma boa liberdade variacional assim como boa descrição dos efeitos de polarização da molécula interagente com o tubo. As interações entre os elétrons do caroço e da valência são descritas através do pseudopotencial de norma conservada de Troullier-Martins (1991). A zona de Brillouin é descrita com cinco pontos *k*, gerados de acordo com o esquema de Monkhorst-Pack (1976). Utilizou-se também um *grid cutoff* de 200 Ry e *energy shift* de 0,01 eV (SOLER *et al.*, 2002), pois este valor mostrou-se mais conveniente para descrição do sistema como será exposto a seguir. As estruturas foram relaxadas até que as forças de Hellmann-Feynman, incluindo correções de Pullay (SOLER *et al.*, 2002), fossem

menores que $0,05 \text{ eV/\AA}$. Fez-se uso do método da supercélula, sendo esta composta por quatro células unitárias para os diferentes SWNT com $15,61 \text{ \AA}$ de comprimento.

4.1.1 Nanotubos de Carbono Semicondutores Puros Interagindo com Gases

A estrutura eletrônica de um SWNT é determinada pela quiralidade e diâmetro do tubo (HAMADA, SAWADA e OSHIYAMA, 1992), como mostramos no capítulo 2. Acreditava-se que essas propriedades eram relativamente insensíveis ao ambiente químico por causa da forte ligação C-C do tubo e provavelmente devido às fracas interações entre as moléculas do gás e do carbono que constitui os nanotubos. No entanto, tem sido demonstrado experimentalmente que as propriedades eletrônicas de SWNT semicondutores são extremamente sensíveis à exposição a moléculas de gás (COLLINS *et al.*, 2000; BRADLEY *et al.*, 2000; KONG *et al.*, 2000), e que levaram à concepção de uma nova geração de dispositivos sensores. Isto se justifica porque nanotubos semicondutores mudam suas resistências elétricas dramaticamente quando expostos a álcalis, halogênios e outros gases à temperatura ambiente (LIU *et al.*, 1999; COLLINS *et al.*, 2000; JHI, LOUIE e COHEN, 2000; ZHU *et al.*, 2000; NAGASAWA *et al.*, 2000; PENG e CHO, 2000; FUJIWARA *et al.*, 2001; MA *et al.*, 2001; ZHAO *et al.*, 2002; PENG e CHO, 2003).

Em razão disso, a compreensão dos efeitos dos gases nas propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono é essencial e oportuna, não só para aplicações em potencial de nanotubos como sensores, mas também para adquirir maior compreensão a respeito das propriedades intrínsecas dos SWNT em diferentes ambientes.

O estudo compreende três gases interagindo com os nanotubos de carbono: O_2 , N_2 e CO_2 . Inicialmente, realizamos uma pré-otimização do sistema interagente – nanotubo de carbono com gases – em que essas moléculas foram aproximadas de seis diferentes formas com relação ao eixo do SWNT (8,0), como mostra o esquema da Figura 4.1. As posições (1), (2) e (3) da Figura 4.1 referem-se à aproximação perpendicular ao eixo do tubo enquanto que as posições (4), (5) e (6) são as aproximações paralelas.

Para tornar esta pré-otimização menos custosa computacionalmente, retiramos a função de polarização do conjunto de funções de base e aumentamos o *energy-shift* de 0,01 para $0,05 \text{ eV}$, assim como *grid cutoff* alterado para 150 Ry.

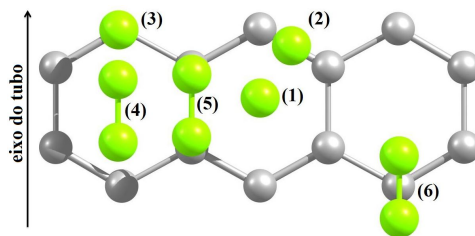


Figura 4.1: Esquema de aproximação dos gases (em verde) no nanotubo de carbono (em cinza). Em (1) e (4) a molécula está alocada no centro do hexágono, enquanto que em (2) e (5) ela encontra-se no meio da ligação C-C e finalmente em (3) e (6) tem-se o posicionamento da molécula em cima do átomo de carbono.

Nesta etapa realizamos um processo estático, no qual fixamos algumas distâncias entre o gás e a parede do nanotubo para determinarmos a distância de equilíbrio do sistema. Nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, estão os gráficos que resumem convenientemente esse processo.

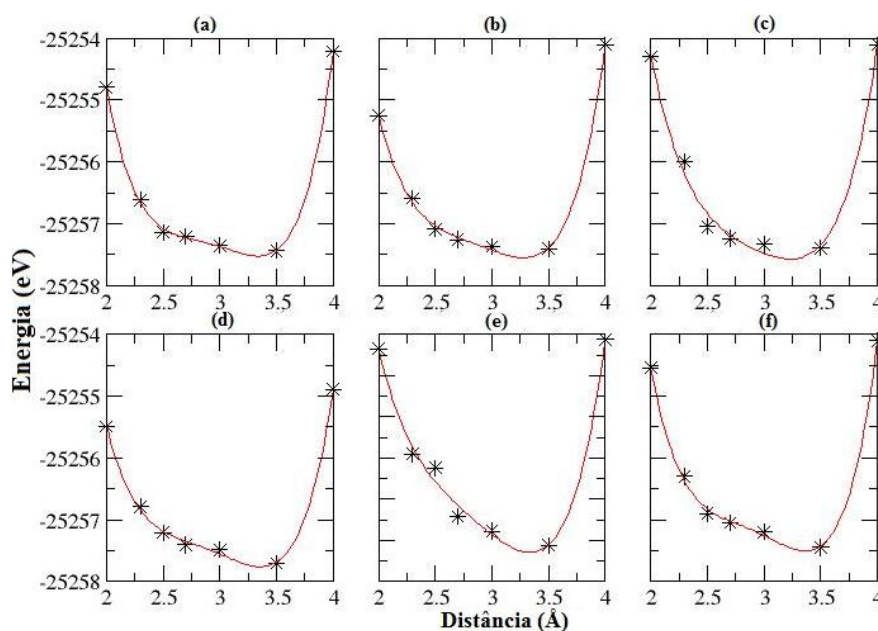


Figura 4.2: Distância de equilíbrio tubo-molécula para as seis diferentes formas de aproximação do N_2 com o SWNT (8,0). Os gráficos (a), (b), (c), (d), (e) e (f) referem-se, nessa ordem, as configurações (1), (2), (3), (4), (5) e (6) esquematizadas na Figura 4.1.

A partir da Figura 4.2, nota-se que a configuração (4) apresenta-se como mais estável, na qual a molécula de N_2 aproxima-se paralelamente ao eixo do tubo na porção central do hexágono. De fato, as configurações em que o N_2 aproxima-se perpendicularmente ao eixo do tubo são as menos estáveis, de acordo com a ordem: (1) > (2) > (3). Contudo, a distância de equilíbrio média é de 3,50 Å para todas as configurações.

Os resultados referentes à pré-otimização das distâncias entre os gases de CO₂ e O₂ com o SWNT (8,0), indicados nos gráficos das Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente, são equivalentes aos do N₂ interagindo com o tubo uma vez que a relação entre as distâncias de equilíbrio obedecem a mesma ordem, (4) > (5) > (6) > (1) > (2) > (3), em que a configuração (4) apresenta-se mais estável. Contudo, a distância de equilíbrio média é um pouco menor, em torno de 3,00 Å para esses gases.

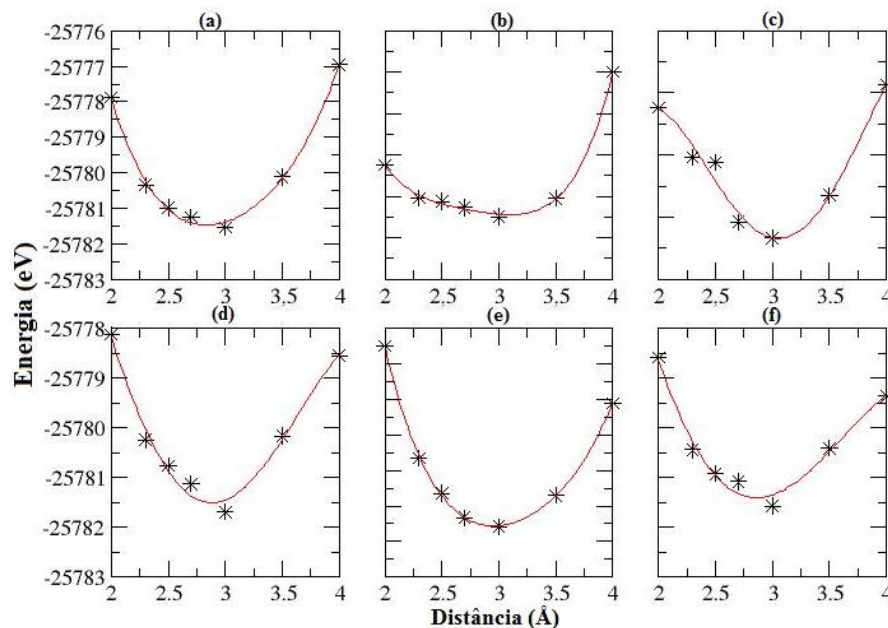


Figura 4.3: Distância de equilíbrio tubo-molécula para as seis diferentes formas de aproximação do CO₂ com o SWNT (8,0). Os gráficos (a), (b), (c), (d), (e) e (f) referem-se, nessa ordem, as configurações (1), (2), (3), (4), (5) e (6) esquematizadas na Figura 4.1.

Após a execução desse procedimento, permitimos que os sistemas relaxassem para recalcularmos as distâncias de ligação e obter as energias de ligação das estruturas estáveis, através da equação (3.54). Para isso, retomamos os parâmetros definidos no início da seção 4.1 para realização dos cálculos.

A estrutura otimizada do nanotubo de carbono com a molécula de oxigênio permaneceu a uma distância tubo-O₂ de 3,00 Å com o posicionamento na porção central do hexágono paralelamente ao eixo do SWNT como era previsto pelos cálculos de pré-otimização e energia de ligação em torno de -0,09 eV. Esses resultados estão próximos aos obtidos por Sorescu e equipe (2001), os quais fizeram uso do programa VASP¹⁵ e

¹⁵ O VASP (do inglês: “– Vienna *Ab-initio* Simulation Package –”) é um dos códigos mais utilizados atualmente, em versões serial e paralela. Ele permite a realização de simulações “quantum mecânicas” *ab initio* de grande escala e cálculos de dinâmica molecular em temperaturas finitas utilizando pseudopotenciais ultrasoft e um conjunto de bases de ondas planas.

aproximação GGA-PBE para estudar a adsorção de moléculas de O_2 no grafite e em SWNT (8,0). A distância entre o SWNT (8,0) e a molécula de O_2 encontrada por esse grupo de pesquisadores foi de 3,43 Å com a mesma forma de aproximação (centro do hexágono ao longo do eixo do tubo) e energia de ligação de -0,03 eV.

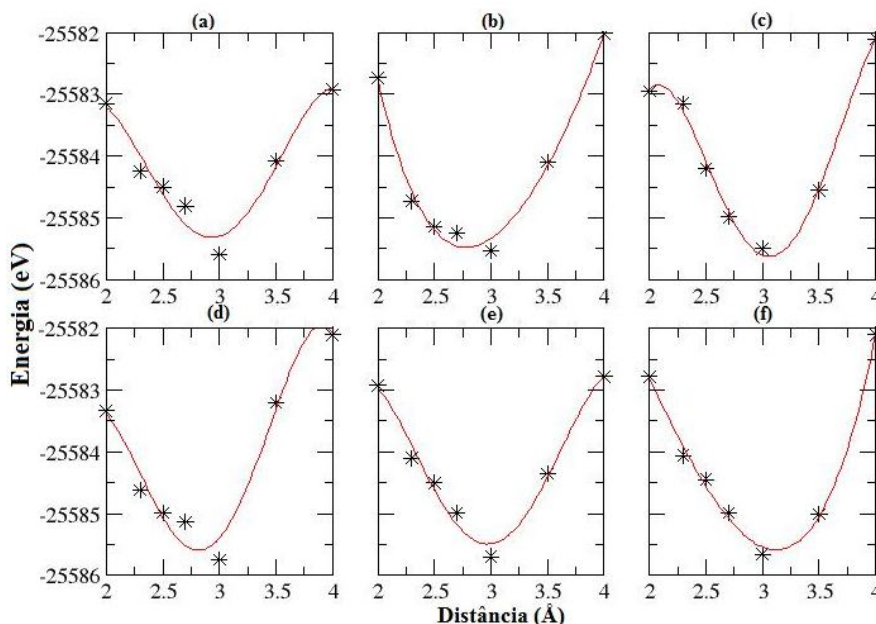


Figura 4.4: Distância de equilíbrio tubo-molécula para as seis diferentes formas de aproximação do O_2 com o SWNT (8,0). Os gráficos (a), (b), (c), (d), (e) e (f) referem-se, nessa ordem, as configurações (1), (2), (3), (4), (5) e (6) esquematizadas na Figura 4.1.

Já, as distâncias entre tubo- CO_2 e tubo- N_2 que garantem estabilidade ao sistema passaram a 3,05 Å e 3,45 Å, respectivamente. Ambos os gases interagem fracamente com o SWNT (8,0) com energias de 0,10 eV e 0,03 eV, indicando o não favorecimento na formação do sistema. De fato, esses resultados estão próximos aos obtidos por Zhao e colaboradores (2002) que adotaram o programa DMol¹⁶ e aproximação LDA para estudar a interação do SWNT (10,0) com gases. Esses pesquisadores demonstraram que a estabilidade do sistema – SWNT (10,0) mais CO_2/N_2 – é conseguida com distâncias de 3,20 Å e 3,23 Å e energias de ligação de 0,09 e 0,16 eV, respectivamente, com aproximação dos gases na forma paralela ao eixo do tubo no centro do hexágono de carbonos.

Esses dados foram inseridos na Tabela 4.1, a fim de facilitar a comparação entre as estruturas discutidas acima. Nesta Tabela, podemos observar as distâncias de ligação, as energias de ligação e as configurações mais estáveis de todos os sistemas. Em adição, também

¹⁶ O DMol é um dos programas *ab initio* de química quântica que faz cálculos do funcional da densidade para fornecer funções de onda molecular e densidade eletrônica, que podem ser utilizados para avaliar a capacidade energética e as propriedades eletrônicas e magnéticas do sistema.

mostramos que existe uma polarização de spin de $0,03 \mu_B$ presente na interação do SWNT (8,0) com O_2 assim como uma transferência eletrônica do tubo para a molécula. Aspectos, esses, inexistentes nas outras estruturas.

Tabela 4.1: Otimização da distância de equilíbrio tubo-gás ($d_{tubo-gás}$), energia de ligação (E_l), polarização de spin ($\sum \uparrow - \sum \downarrow$) e transferência eletrônica (ΔQ), para as estruturas mais estáveis na aproximação das moléculas com o SWNT (8,0).

Sistema	Configuração	$d_{tubo-gás}(\text{Å})$	$E_l(eV)$	$\sum \uparrow - \sum \downarrow (\mu_B)$	$\Delta Q (\bar{e})$
SWNT (8,0) + O_2	(4)	3,00	-0,09	0,03	0,35
SWNT (8,0) + N_2	(4)	3,45	0,03	0,00	0,00
SWNT (8,0) + CO_2	(4)	3,05	0,10	0,00	0,00

Para complementar o estudo de avaliação da interação de nanotubos de carbono puros com os gases, a análise das estruturas eletrônicas desses sistemas, expostas na Figura 4.5, se faz necessária.

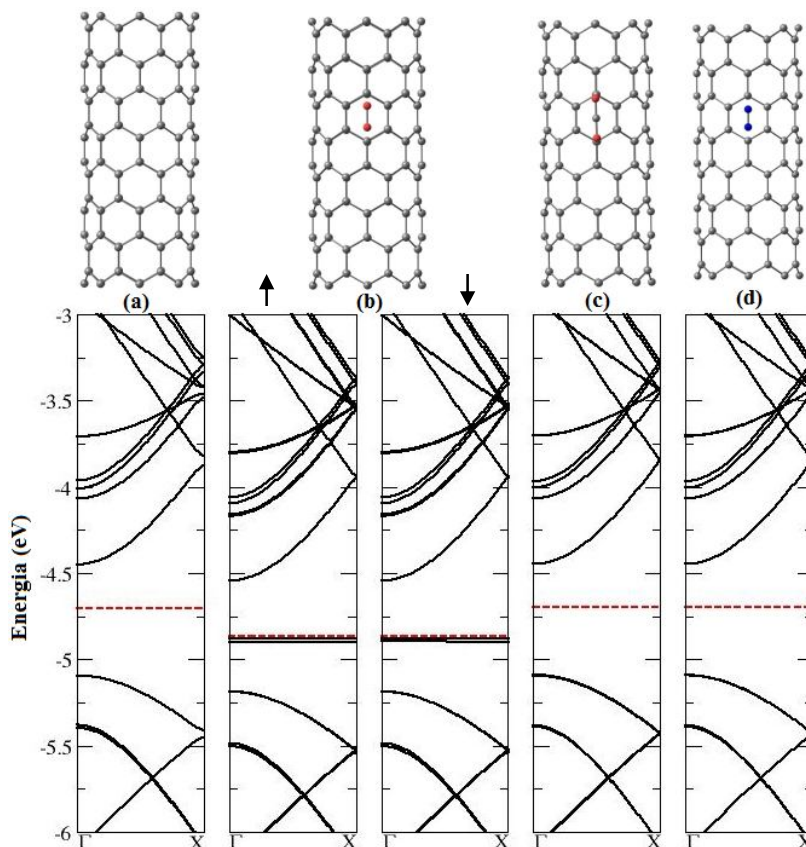


Figura 4.5: Estrutura de bandas do SWNT (8,0) puro (a) e interagindo com O_2 (b), CO_2 (c) e N_2 (d). As setas indicam a polarização *up* (\uparrow) e *down* (\downarrow) do spin e a linha vermelha tracejada se refere à energia de Fermi.

É perceptível que o nanotubo de carbono permanece quase inalterado quando ocorre a interação com os gases CO₂ (Figura 4.5 (c)) e N₂ (Figura 4.5 (d)). Porém, isso não se estende ao O₂ (Figura 4.5 (b)), uma vez que a interação do SWNT (8,0) com a molécula de oxigênio acarreta deformações na estrutura eletrônica do tubo, com o aparecimento de níveis *flats*, referentes ao O₂, próximos a energia de Fermi.

Contudo, a fraca interação entre os nanotubos de carbono com os gases não oferece indícios de que essa nanoestrutura pode ser utilizada como dispositivo sensor. Em razão disso, passamos a procurar alternativas que corroborem com o objetivo principal dessa dissertação sem prejudicar o funcionamento continuado do dispositivo. E, em meio a pesquisas, optamos por preencher os nanotubos de carbono com nanoestruturas metálicas.

4.1.2 Nanotubos de Carbono Preenchidos com Hematita e Magnetita

Os nanotubos de carbono são considerados de grande importância para geração de dispositivos em nanoescala, em particular, nanotubos interagindo interna ou externamente com outros elementos sugerem um grande número de aplicações (DAI, 2001; THESS *et al.*, 1996; SAITO, DRESSELHAUS e DRESSELHAUS, 1998). Experimentalmente, nanotubos de carbono combinados com nanoestruturas híbridas podem ser obtidos pelo preenchimento de nanotubos com outros elementos além do carbono ou depositando metais nas suas superfícies (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS e AVOURIS, 2001; MONTHIOUX, 2002). Uma das mais promissoras rotas propostas para utilização desses novos materiais seria associando SWNT com metais de transição.

Trabalhos teóricos (KONG, HAN e IHM, 1999; ZHANG *et al.*, 2000; ZHANG e DAI, 2000) e experimentais (MENON, ANDRIOTIS e FROUDAKIS, 2000) relatam a interação de metais de transição com SWNT e a inserção de óxidos de ferro em nanotubos (CAVA *et al.*, 2007). E, com base nesses estudos, passamos a trabalhar o preenchimento dos SWNT com a hematita e a magnetita de forma puramente teórica, para avaliar a possibilidade de utilizar esse tipo de sistema como nanosensor. Mas, para isso, começamos pela análise dos óxidos isoladamente para posterior preenchimento dos SWNT com essas estruturas.

A hematita e a magnetita, no estado fundamental, apresentam formas cristalinas diferentes: romboédrica e cúbica de face de centrada, respectivamente (MARTIN *et al.*, 2009). Porém, devido ao custo computacional, tomamos como ponto de partida as estruturas mais elementares de ambos os óxidos, como mostra a Figura 4.6. Essas configurações foram testadas com diferentes parâmetros a fim de garantir maior confiabilidade na escolha da

estrutura a ser introduzida nos nanotubos de carbono. A otimização das estruturas foi baseada em testes do *grid cutoff*, do *energy shift* e das forças de Hellmann-Feynman, como pode ser observado na Tabela 4.2. Além disso, para atingir maior acurácia nos resultados, os ordenamentos antiferromagnético e ferromagnético foram igualmente testados.

Tabela 4.2: Testes de alguns parâmetros para otimização dos óxidos de ferro. Análise do *grid cutoff*, forças de Hellmann-Feynman, *energy shift* e diferença de energia entre as formas antiferro e ferromagnética ($\Delta E_{AF-FM} = E_{antiferromagnética} - E_{ferromagnética}$).

Parâmetros de otimização			ΔE_{AF-FM} (eV)	
<i>grid cutoff</i> (Ry)	Forças (eV/Å)	<i>energy shift</i> (eV)	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
150	0,05	0,05	0,28	0,00
		0,01	-0,03	-0,02
	0,01	0,05	-0,11	0,01
		0,01	0,09	-0,02
200	0,05	0,05	-0,03	-0,01
		0,01	0,10	-0,01
	0,01	0,05	0,01	0,01
		0,01	0,10	-0,02
250	0,05	0,05	-0,12	0,01
		0,01	0,02	-0,02
	0,01	0,05	-0,06	-0,01
		0,01	0,08	-0,01
300	0,05	0,05	-0,10	0,00
		0,01	0,08	-0,01
	0,01	0,05	-0,02	0,00
		0,01	0,08	-0,01

Através da Tabela 4.2 podemos destacar que os valores dos parâmetros que garantem a otimização dos óxidos, com custos computacionais favoráveis, foram conseguidos com o *grid cutoff* de 200 Ry, *energy shift* de 0,01 eV e forças de Hellmann-Feynman de 0,05 eV/Å.

Dessa forma, as estruturas resultantes apresentam angulações diferentes quando são analisados os ordenamentos ferro e antiferromagnético, principalmente a hematita, como mostradas na Figura 4.6.

A partir desses resultados, passamos a investigar as propriedades eletrônicas dos óxidos de ferro. Para isso construímos gráficos de níveis de energia, que permitem a visualização de dois principais níveis: o primeiro, comumente conhecido como o mais alto orbital molecular ocupado (do inglês: “*Highest Occupied Molecular Orbital*” – HOMO) e o outro, designado como o mais baixo orbital molecular desocupado (do inglês: “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*” – LUMO) que demonstram o tamanho do *gap* HOMO-LUMO (ΔHL) de cada estrutura.

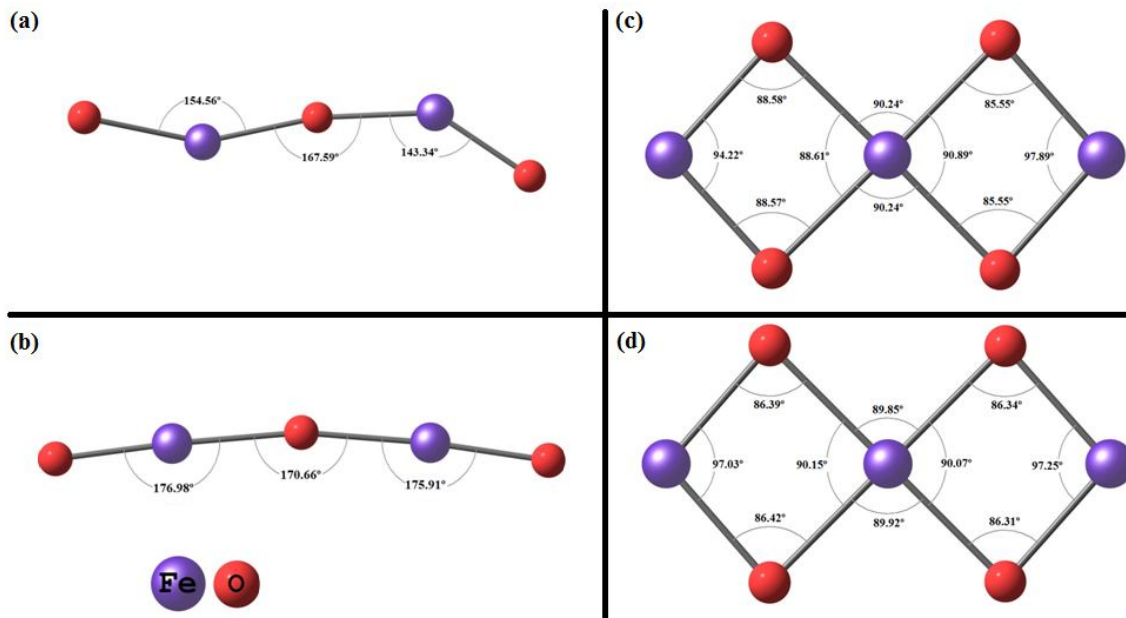


Figura 4.6: Estruturas otimizadas dos óxidos de ferro. A hematita está representada nas condições (a) antiferromagnética e (b) ferromagnética. Da mesma forma a magnetita, em (c) antiferromagnética e (d) ferromagnética.

Para a hematita em condições antiferromagnética e ferromagnética, Figuras 4.7 (a) e (b), respectivamente, temos um $\Delta HL = 0,47$ eV e $0,21$ eV. Essas mesmas estruturas apresentam uma polarização de spin bastante distinta uma da outra; a primeira acusa uma polarização de $0,02 \mu_B$ enquanto que a estrutura na condição ferromagnética tem uma polarização de spin de $7,28 \mu_B$. Além disso, a estrutura antiferromagnética apresenta-se mais estável por uma diferença de energia de $0,10$ eV o que equivale aos resultados obtidos por Rollmann e equipe (2004) que demonstraram que $\Delta HL \approx 0,30$ eV para a hematita na sua forma cristalina através de cálculos de primeiros princípios utilizando a DFT e bases com ondas planas com o programa VASP.

A magnetita antiferromagnética e ferromagnética, Figuras 4.8 (a) e (b), apresentam $\Delta HL = 0,15$ eV e $0,47$ eV, respectivamente. Contudo, esse óxido tem uma polarização de spin significativamente maior para ambos ordenamentos; no primeiro tem-se $3,11 \mu_B$ enquanto que o segundo apresenta $11,82 \mu_B$. Além disso, a estrutura ferromagnética apresenta-se mais estável por uma diferença de energia de $0,01$ eV. Esse ordenamento confere com os resultados obtidos por Martin e colaboradores (2009) para magnetita cristalina estudada a partir de métodos teóricos e por Dubrovinsky e equipe (2003) que demonstraram, através de estudos teóricos e experimentais, que a magnetita na sua forma cristalina apresenta-se como um

condutor metálico e magnético. Em adição, a diferença entre os níveis HOMO e LUMO também são próximos aos valores experimentais obtidos por Park e equipe (1997), em que $\Delta HL = 300$ meV.

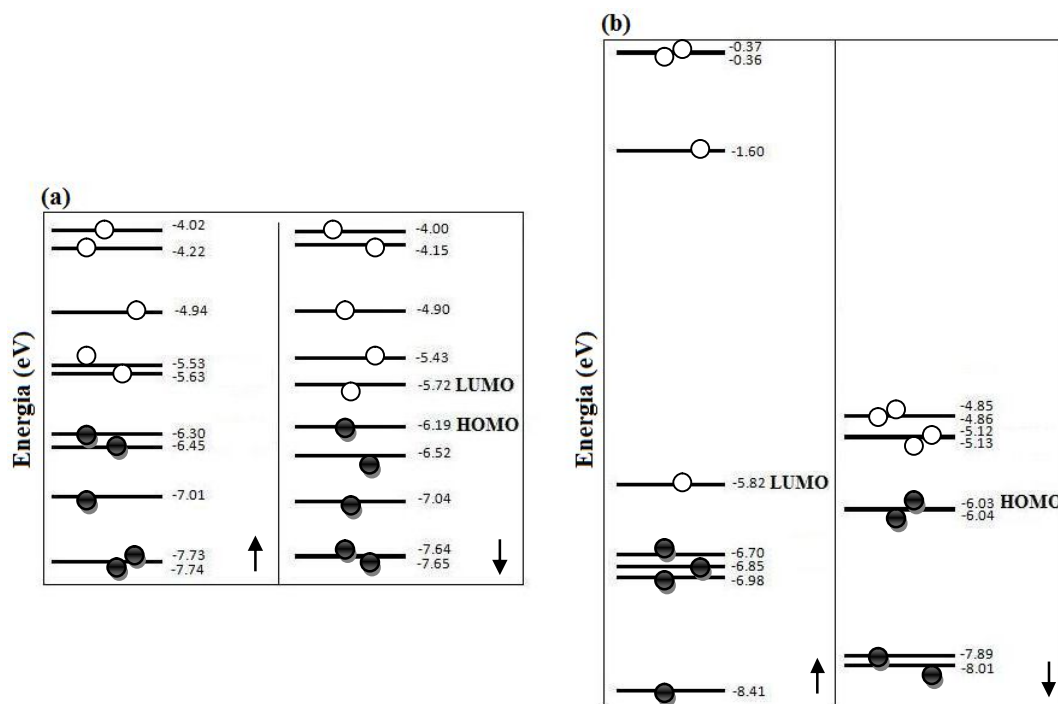


Figura 4.7: Níveis de energia da hematita nas condições (a) antiferromagnética e (b) ferromagnética. As setas indicam a polarização *up* (↑) e *down* (↓) do spin.

Apesar da concordância entre os nossos resultados e os da literatura, optamos por realizar os cálculos com os SWNT (8,0), (10,0) e (13,0) preenchidos com a hematita e magnetita com ordenamento antiferromagnético e ferromagnético devido a nossa proposta ser baseada na utilização de *clusters* dos óxidos de ferro ao invés da estrutura cristalina total sugerida por grande parte das pesquisas realizadas até o momento.

Assim, os óxidos foram inseridos, um a um, na porção central dos nanotubos de carbono para avaliação das estruturas mais estáveis após o confinamento. Dessa forma, as supercélulas passaram a comportar diferentes números de átomos, como mostra a Tabela 4.3.

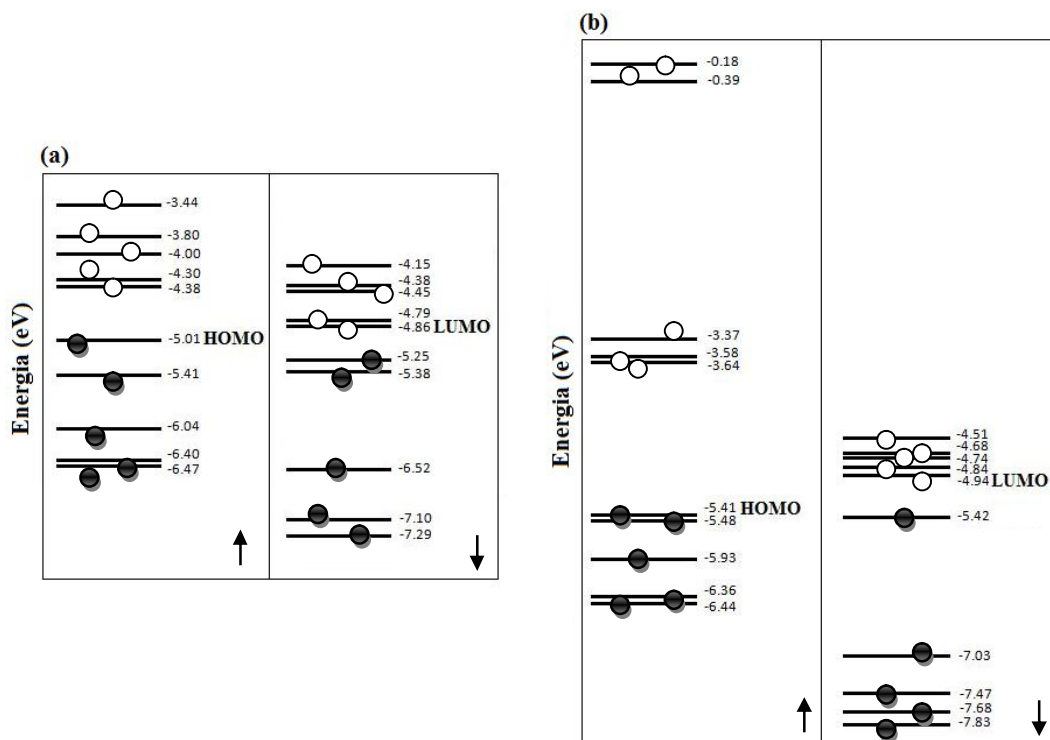


Figura 4.8: Níveis de energia da magnetita nas condições (a) antiferromagnética e (b) ferromagnética. As setas indicam a polarização *up* (↑) e *down* (↓) do spin.

As simulações envolvendo esses sistemas mostraram que, após o relaxamento das estruturas, a geometria dos óxidos permaneceu praticamente inalterada, assim como a dos SWNT para quase todos os sistemas. Mas quando analisadas as estruturas de bandas dos sistemas, percebemos alterações bastante significativas.

Tabela 4.3: Número de átomos presentes para os diferentes SWNT preenchidos com os óxidos de ferro.

	SWNT (8,0)	SWNT (10,0)	SWNT (13,0)
Fe ₂ O ₃	133	165	213
Fe ₃ O ₄	135	167	215

Na Figura 4.9, apesar das mudanças nas bandas de energia do tubo (8,0) puro (Figura 4.9 (a)) com relação ao preenchido com a hematita/magnetita (Figuras 4.9 (b), (c) (d) e (e)), o nanotubo de carbono permanece semicondutor. É conveniente relatar que nas Figuras 4.9 (b) e (c) existem níveis *flats* referentes ao óxido de ferro que diminuem o *gap* original do tubo (8,0) de 0,63 eV. Em (b) o *gap* passou a ser 0,53 eV e em (c) 0,11 eV. Já, nas Figuras 4.9 (d) e (e) os níveis apresentam-se hibridizados, ou seja, existe uma mistura mais significativa entre a magnetita e o SWNT (8,0). Aqui, o *gap* também diminuiu em comparação ao tubo puro. Em

(d) o *gap* passou a ser 0,09 eV e em (e) 0,12 eV. Ainda, percebemos que nesse sistema ocorrem deformações estruturais, em que o tubo expandiu suas paredes ao redor da magnetita e esta contorceu uma de suas extremidades devido a aproximação do átomo de oxigênio à parede do SWNT, como pode ser visto na parte superior das Figuras 4.9 (d) e (e).

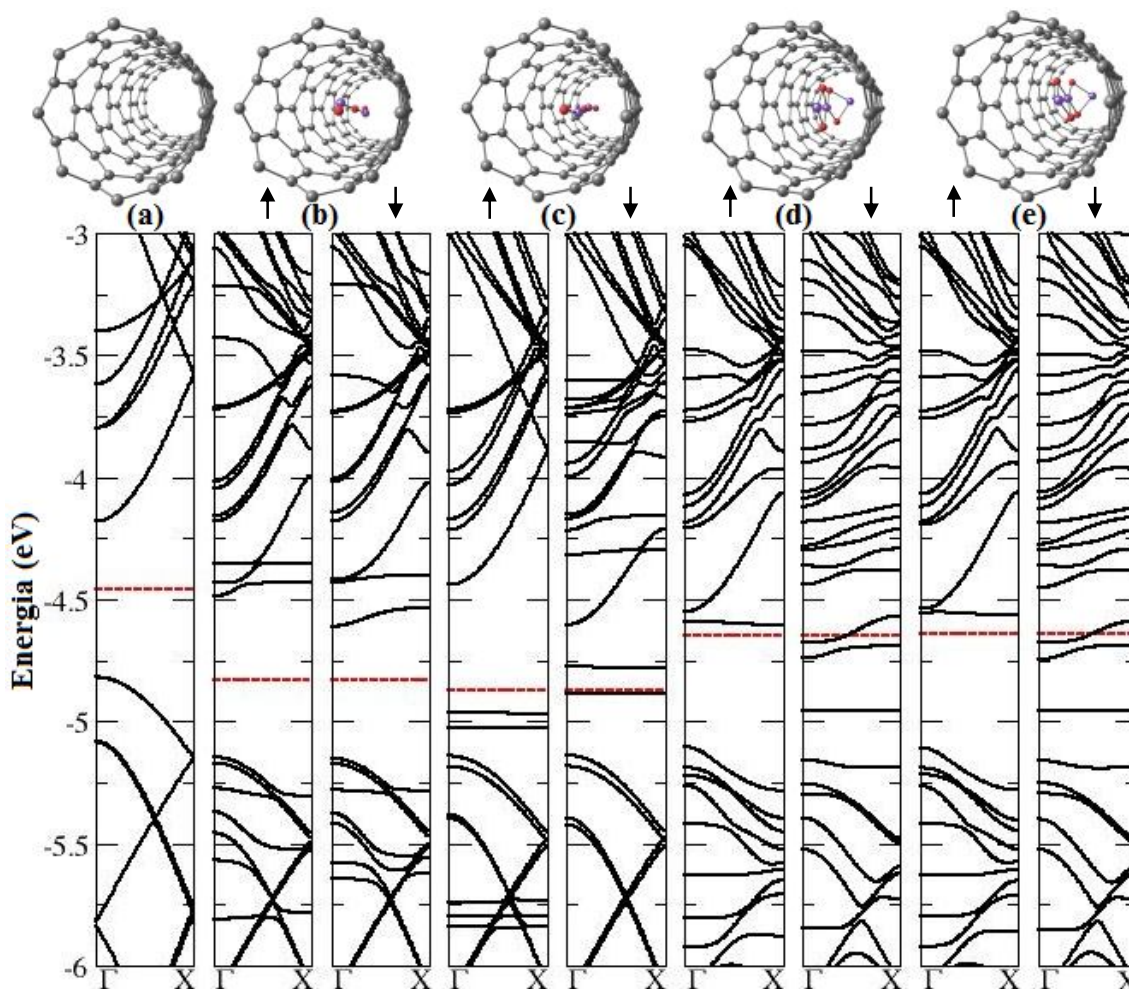


Figura 4.9: Estrutura eletrônica do SWNT (8,0) preenchido com os *clusters* de óxido de ferro. As bandas de energia do tubo puro estão representadas em (a), em (b) e (c) referem-se ao tubo preenchido com a hematita nas configurações antiferromagnética e ferromagnética, respectivamente e em (d) e (e) ao tubo preenchido com a magnetita nas configurações antiferromagnética e ferromagnética. As setas indicam a polarização *up* (\uparrow) e *down* (\downarrow) do spin e a linha vermelha tracejada se refere à energia de Fermi.

Fazendo-se uso da equação (3.54), foram calculadas as energias de ligação entre os óxidos de ferro e os SWNT, as quais estão disponíveis na Tabela 4.4. Assim como a polarização de spin e a transferência de carga para cada sistema foram analisados e os resultados inseridos na mesma tabela.

Tabela 4.4: Resultados da energia de ligação (E_l), polarização de spin ($\sum \uparrow - \sum \downarrow$) e transferência eletrônica (ΔQ) referentes ao preenchimento do SWNT (8,0) com os óxidos de ferro nas configurações antiferromagnética ($\uparrow\downarrow$) e ferromagnética ($\uparrow\uparrow$).

	SWNT (8,0) preenchido com Fe_2O_3		SWNT (8,0) preenchido com Fe_3O_4	
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$
E_l (eV)	0,48	0,88	3,93	3,93
$\sum \uparrow - \sum \downarrow (\mu_B)$	0,01	8,39	9,13	9,03
ΔQ (\bar{e})	0,48	0,43	0,39	0,38
ΔE_{AF-FM} (eV)	0,50		- 0,01	

Com base na Tabela 4.4, as energias são consideravelmente desfavoráveis para a formação do sistema e por razões complementares passamos a analisar as diferenças de energias entre os ordenamentos antiferro e ferromagnético do óxido no interior dos nanotubos de carbono. Assim, percebemos que a hematita apresenta-se mais estável na forma antiferromagnética por uma diferença de 0,50 eV enquanto que a magnetita ferromagnética é mais estável por 0,01 eV em comparação com a configuração antiferromagnética. De fato, essas estabilidades conferem com as estruturas mais estáveis dos óxidos na sua forma livre. Em adição, observamos que a transferência eletrônica ocorre do SWNT (8,0) para ambos os óxidos e as polarizações diminuem quando os *clusters* de óxido ferro sofrem o confinamento. No caso do SWNT (8,0) preenchido com a hematita antiferromagnética essa diminuição é da ordem de 0,01 μ_B enquanto que para o tubo preenchido com a magnetita ferromagnética tem-se 2,79 μ_B . Essas polarizações podem ser melhor entendidas através das Figuras 4.10 e 4.11 em que as distribuições das densidades de cargas são apresentadas.

Nas Figuras 4.10 e 4.11 podemos perceber que as densidades de cargas se localizam demasiadamente nos óxidos e nos átomos de carbono do tubo em torno dos óxidos. Dessa forma, o nanotubo que antes detinha uma densidade de carga homoganeamente distribuída ao longo de sua estrutura passou a concentrar as cargas em torno da hematita e da magnetita.

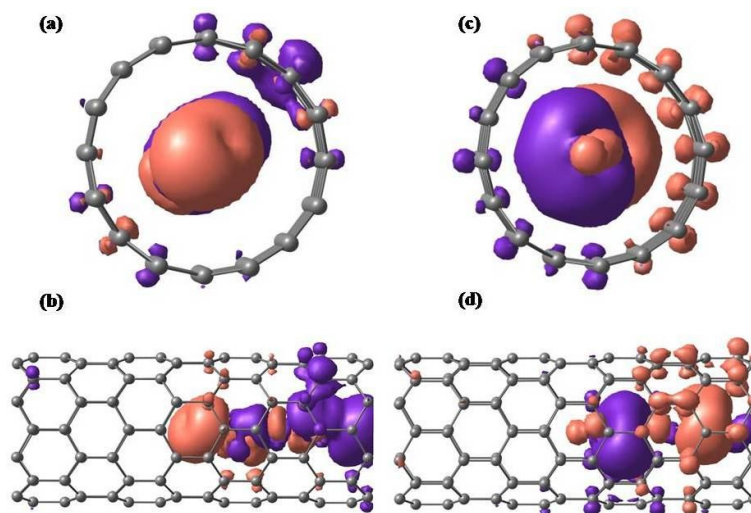


Figura 4.10: Densidade local de estados do SWNT (8,0) preenchido com a hematita antiferromagnética. Em (a) e (b) tem-se as densidades referentes à faixa de energia em torno da banda de valência com vista frontal e lateral respectivamente e em (c) e (d) tem-se as densidades referentes à faixa de energia em torno da banda de condução com vista frontal e lateral respectivamente.

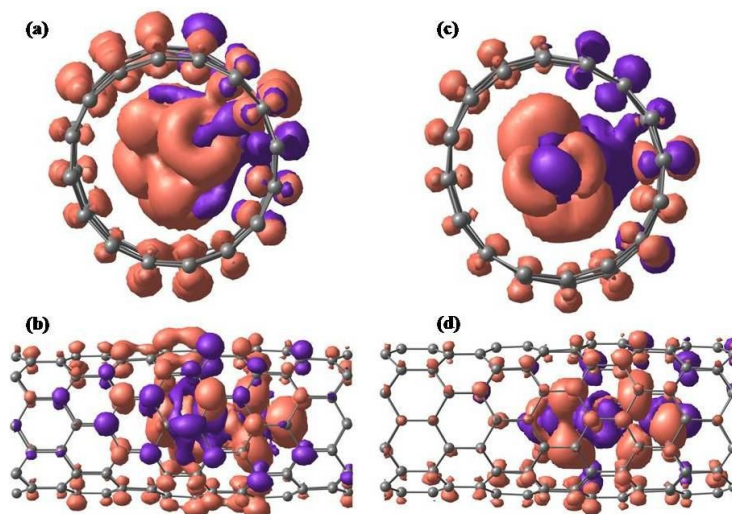


Figura 4.11: Densidade local de estados do SWNT (8,0) preenchido com a magnetita ferromagnética. Em (a) e (b) tem-se as densidades referentes à faixa de energia em torno da banda de valência com vista frontal e lateral respectivamente e em (c) e (d) tem-se as densidades referentes à faixa de energia em torno da banda de condução com vista frontal e lateral respectivamente.

Nos SWNT (10,0) preenchidos com hematita e magnetita, não obtivemos alterações significativas nas estruturas dos óxidos e do nanotubo. Aqui, as mudanças se referem ao aparecimento de níveis *flats* dos óxidos nas bandas de energia do tubo. Nas Figuras 4.12 (b) e (c) nota-se que o *gap* é menor em comparação ao tubo (10,0) puro (a). Em (b) o *gap* é de 0,57

eV enquanto que em (c) 0,11 eV. Da mesma forma, em (d) e (e) temos uma diminuição no *gap* para 0,02 eV e 0,13 eV, respectivamente.

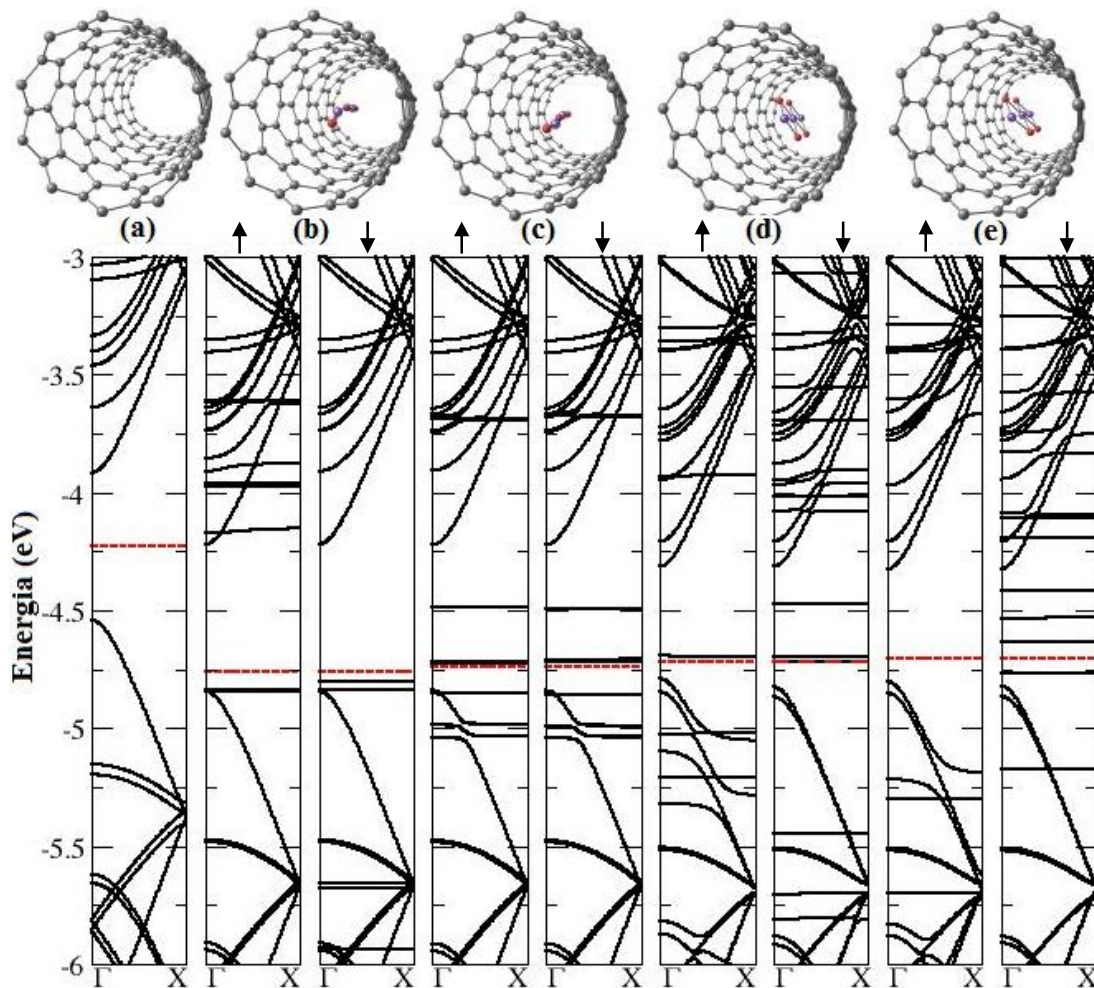


Figura 4.12: Estrutura eletrônica do SWNT (10,0) preenchido com os *clusters* de óxido de ferro. As bandas de energia do tubo puro estão representadas em (a), em (b) e (c) referem-se ao tubo preenchido com a hematita nas configurações antiferromagnética e ferromagnética, respectivamente e em (d) e (e) ao tubo preenchido com a magnetita nas configurações antiferromagnética e ferromagnética. As setas indicam a polarização *up* (\uparrow) e *down* (\downarrow) do spin e a linha vermelha tracejada se refere à energia de Fermi.

Ainda, como as energias são demasiadamente desfavoráveis quando se refere à formação do sistema, passamos a analisar a diferença de energia dos sistemas para obter respostas quanto à sua estabilidade. Com base nisso, percebemos que a hematita antiferromagnética apresenta-se mais estável assim como a magnetita ferromagnética e, o comportamento do tubo é de um sistema doador de cargas assim como o SWNT (8,0). Ou seja, para o preenchimento do SWNT (10,0) nota-se a mesma tendência de estabilidade do (8,0), como mostra a Tabela 4.5. Contudo, a polarização de spin da hematita aumentou 7,86

μ_B em relação à sua estrutura livre ao contrário da magnetita que teve diminuição na polarização em torno de $0,27 \mu_B$.

Tabela 4.5: Resultados da energia de ligação (E_l), polarização de spin ($\sum \uparrow - \sum \downarrow$) e transferência eletrônica (ΔQ) referentes ao preenchimento do SWNT (10,0) com os óxidos de ferro nas configurações antiferromagnética ($\uparrow\downarrow$) e ferromagnética ($\uparrow\uparrow$).

	SWNT (10,0) preenchido com Fe_2O_3		SWNT (10,0) preenchido com Fe_3O_4	
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$
$E_l (eV)$	20,56	23,29	21,49	20,71
$\sum \uparrow - \sum \downarrow (\mu_B)$	7,88	0,00	8,01	11,55
$\Delta Q (\bar{e})$	0,35	0,30	0,22	0,17
$\Delta E_{AF-FM} (eV)$	2,83		-0,79	

Para elucidar essas diferenças no comportamento da polarização, as Figuras 4.13 e 4.14 se tornam bastante representativas em que podemos perceber que a densidade de carga concentra-se nos óxidos e nas paredes do tubo em torno dos *clusters*. Porém, quando analisamos a Figura 4.13 (a) e (b) percebemos que a concentração das cargas ocorre na hematita e na outra extremidade do tubo demonstrando que a polarização do tubo mudou seu comportamento em relação às outras estruturas.

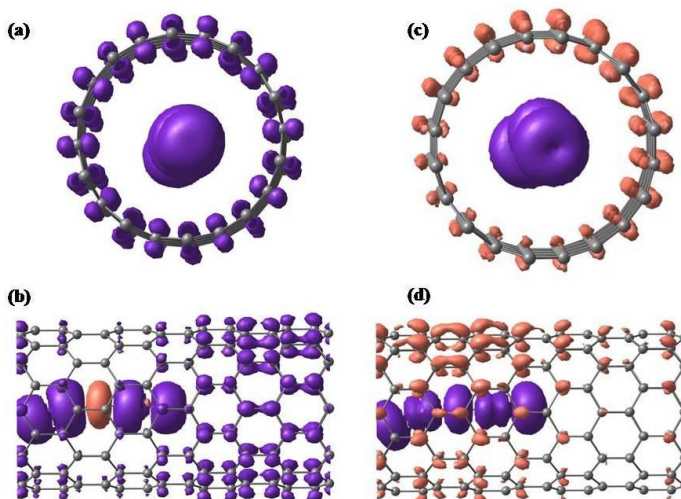


Figura 4.13: Densidade local de estados do SWNT (10,0) preenchido com a hematita antiferromagnética. Em (a) e (b) tem-se as densidades referentes à faixa de energia em torno da banda de valência com vista frontal e lateral respectivamente e em (c) e (d) tem-se as densidades referentes à faixa de energia em torno da banda de condução com vista frontal e lateral respectivamente.

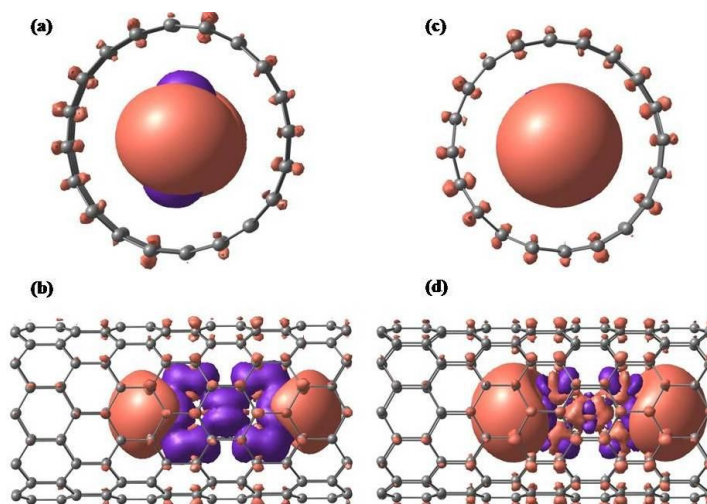


Figura 4.14: Densidade local de estados do SWNT (10,0) preenchido com a magnetita ferromagnética. Em (a) e (b) tem-se as densidades referentes à faixa de energia em torno da banda de valência com vista frontal e lateral respectivamente e em (c) e (d) tem-se as densidades referentes à faixa de energia em torno da banda de condução com vista frontal e lateral respectivamente.

Nos SWNT (13,0) preenchidos com hematita e magnetita, passamos a observar um comportamento bastante diferente dos demais tubos analisados anteriormente. É justamente com o um nanotubo de maior diâmetro que a estabilidade é, realmente, alcançada. O preenchimento do tubo (13,0) com a hematita, como mostram as Figuras 4.15 (b) e (c), não apresentou nenhum tipo de alteração estrutural no SWNT nem no óxido, e os níveis do óxido são facilmente perceptíveis. Em (b) nota-se que o *gap* diminui para 0,26 eV enquanto que em (c) temos 0,13 eV. Quando passamos a analisar a estrutura de bandas do SWNT (13,0) preenchido com a magnetita notamos que os valores de *gap* são ainda menores. Na Figura 4.15 (d) temos um *gap* de 0,03 eV enquanto que em (e) temos 0,18 eV.

Assim, as energias de ligação mais estáveis referem-se ao nanotubo de carbono preenchido com os óxidos na configuração antiferromagnética, como mostram os dados da Tabela 4.6. Fato este que se confirma quando são analisadas as diferenças nas energias dos sistemas antiferro e ferromagnético para cada óxido, em que as estruturas antiferromagnéticas apresentam-se mais estáveis com diferenças de 1,38 eV e 0,05 eV para a hematita e magnetita, respectivamente. Contudo, observamos que a hematita apresentou diminuição de $0,01 \mu_B$ na polarização de spin enquanto que a magnetita aumentou $8,44 \mu_B$ em relação a sua estrutura livre.

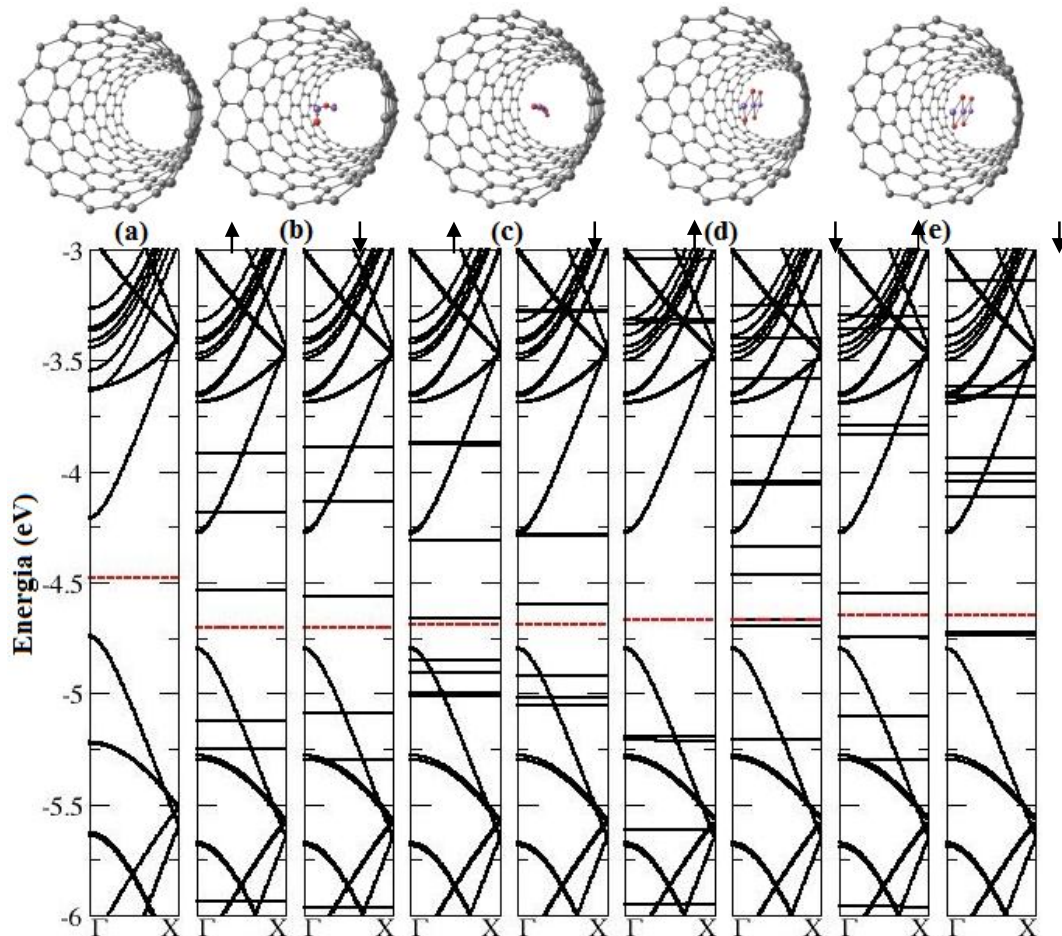


Figura 4.15: Estrutura eletrônica do SWNT (10,0) preenchido com os *clusters* de óxido de ferro. As bandas de energia do tubo puro estão representadas em (a), em (b) e (c) referem-se ao tubo preenchido com a hematita nas configurações antiferromagnética e ferromagnética, respectivamente e em (d) e (e) ao tubo preenchido com a magnetita nas configurações antiferromagnética e ferromagnética. As setas indicam a polarização *up* (\uparrow) e *down* (\downarrow) do spin e a linha vermelha tracejada se refere à energia de Fermi.

Tabela 4.6: Resultados da energia de ligação (E_l), polarização de spin ($\sum\uparrow - \sum\downarrow$) e transferência eletrônica (ΔQ) referentes ao preenchimento do SWNT (13,0) com os óxidos de ferro nas configurações antiferromagnética ($\uparrow\downarrow$) e ferromagnética ($\uparrow\uparrow$).

	SWNT (13,0) preenchido com Fe_2O_3		SWNT (13,0) preenchido com Fe_3O_4	
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$
E_l (eV)	-2,73	-1,45	-2,76	-2,70
$\sum\uparrow - \sum\downarrow (\mu_B)$	-0,01	0,50	11,55	5,60
ΔQ (\bar{e})	0,38	0,33	0,23	0,19
ΔE_{AF-FM} (eV)	1,38		0,05	

Em adição, a análise das densidades de cargas dos SWNT (13,0) preenchidos com a hematita e a magnetita na forma antiferromagnética (Figuras 4.16 e 4.17) proporciona informações a respeito do posterior posicionamento dos gases nessas estruturas. Como essa concentração de cargas não é mais homogênea quando comparado ao SWNT (13,0) puro, alocando-se preferencialmente nos óxidos de ferro e de maneira bastante sutil nos anéis de carbono em torno da hematita e da magnetita, optamos por posicionar os gases justamente nessas regiões que favorecem a ligação.

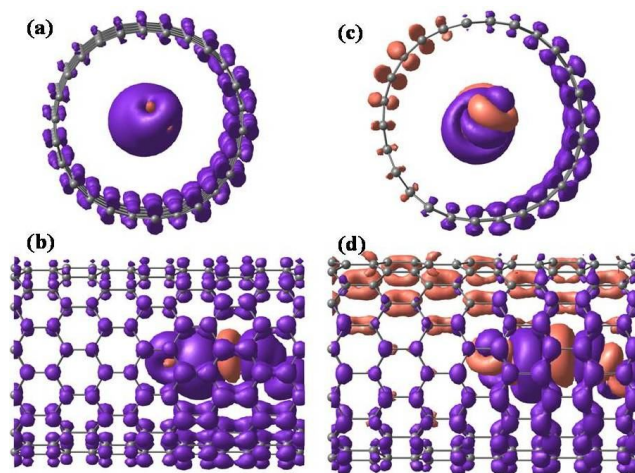


Figura 4.16: Densidade local de estados do SWNT (13,0) preenchido com a hematita antiferromagnética. Em (a) e (b) tem-se as densidades referentes à faixa de energia em torno da banda de valência com vista frontal e lateral respectivamente e em (c) e (d) tem-se as densidades referentes à faixa de energia em torno da banda de condução com vista frontal e lateral respectivamente.

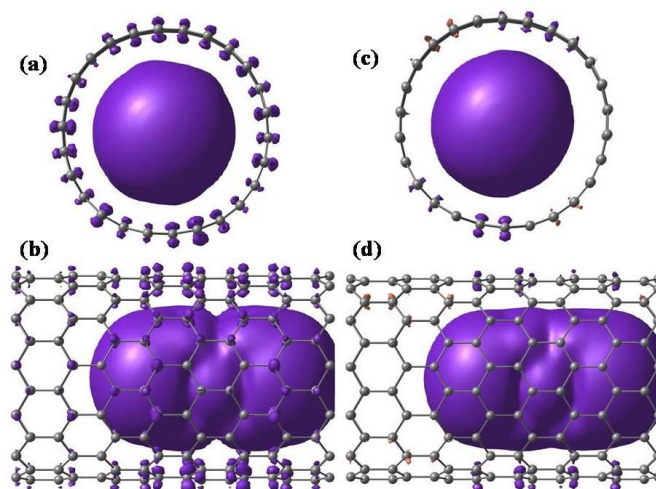


Figura 4.17: Densidade local de estados do SWNT (13,0) preenchido com a magnetita antiferromagnética. Em (a) e (b) tem-se as densidades referentes à faixa de energia em torno da banda de valência com vista frontal e lateral respectivamente e em (c) e (d) tem-se as densidades referentes à faixa de energia em torno da banda de condução com vista frontal e lateral respectivamente.

4.1.3 Nanotubos de Carbono Preenchidos com Hematita e Magnetita como Sensores de Gás

Os nanotubos de carbono preenchidos com os óxidos que apresentaram maior estabilidade energética foram submetidos à interação com gases O_2 , N_2 e CO_2 . A partir da seção anterior, observa-se que os SWNT (13,0) preenchidos com a hematita e a magnetita, ambos com ordenamento antiferromagnético, garantiram essa estabilidade com energias de ligação bastante significativas, da ordem de -2,70 eV. Por consequência, iniciamos nossos cálculos de interação dos gases com esses tubos a partir do posicionamento obtido nos cálculos da seção 4.1.1, em que a configuração paralela ao eixo do tubo na porção central dos hexágonos de carbono se mostrou favorável.

A partir da análise da estrutura eletrônica do nanotubo de carbono (13,0) preenchido com a hematita interagindo com os gases, observamos que níveis *flats* concentram-se muito próximos a energia de Fermi, sugerindo modificações significativas com relação ao tubo apenas preenchido com o óxido (ver Figura 4.18). Contudo, as energias dos sistemas não conferem favorecimento para sua formação, como podemos observar na Tabela 4.7. Ainda, podemos destacar que quando o tubo preenchido com hematita foi colocado em contato com os gases, não obtivemos polarização no sistema, mas ocorreu transferência eletrônica do tubo preenchido com a hematita para o O_2 enquanto que o N_2 e o CO_2 apresentaram-se como doadores de carga (ver Tabela 4.7).

Tabela 4.7: Resultados das energias de ligação (E_l), distância de ligação ($d_{tubo-gás}$), polarização de spin ($\sum\uparrow - \sum\downarrow$) e transferência eletrônica (ΔQ) referentes à interação dos SWNT (13,0) preenchidos com os óxidos antiferromagnéticos na presença dos gases O_2 , CO_2 e N_2 .

<i>Estrutura</i>	$d_{tubo-gás}(\text{Å})$	$E_l (eV)$	$\sum\uparrow - \sum\downarrow (\mu_B)$	$\Delta Q (\bar{e})$
SWNT (13,0) +Fe ₂ O ₃ +O ₂	2,91	1,07	0,00	0,17
SWNT (13,0) +Fe ₂ O ₃ +CO ₂	2,77	0,14	0,00	0,00
SWNT (13,0) +Fe ₂ O ₃ +N ₂	2,76	0,14	0,00	-0,01
SWNT (13,0) +Fe ₃ O ₄ +O ₂	3,13	-0,01	1,91	0,17
SWNT (13,0) +Fe ₃ O ₄ +CO ₂	3,24	-0,04	0,00	0,00
SWNT (13,0) +Fe ₃ O ₄ +N ₂	3,23	-0,04	0,00	-0,01

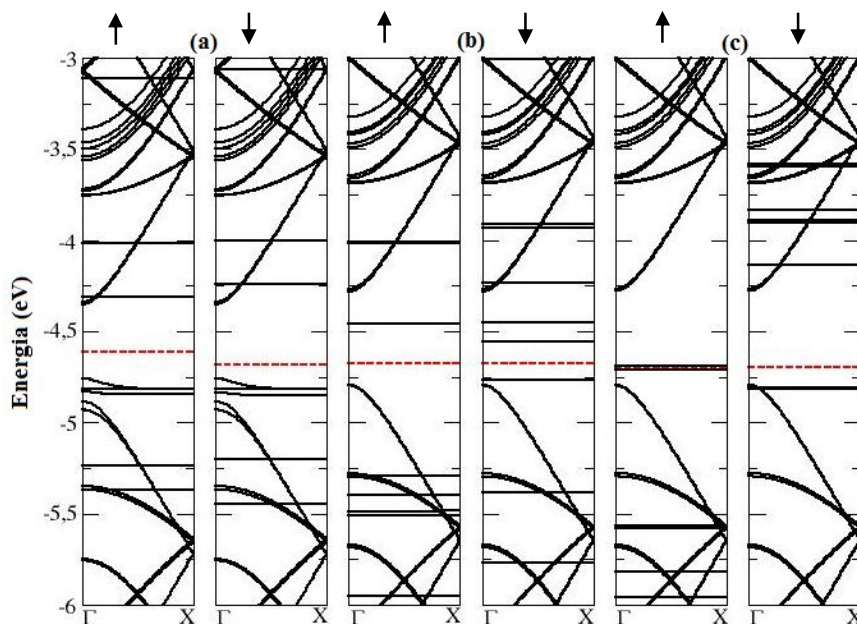


Figura 4.18: Estrutura eletrônica do SWNT (13,0) preenchido com hematita, antiferromagnética, interagindo com (a) molécula de oxigênio, (b) dióxido de carbono e (c) molécula de nitrogênio. As setas indicam a polarização *up* (\uparrow) e *down* (\downarrow) do spin e a linha vermelha tracejada se refere à energia de Fermi.

Além disso, a análise das densidades de cargas dos SWNT (13,0) preenchidos com a hematita oferece melhor visibilidade da presença de polarização das cargas quando ocorre a interação com a molécula de oxigênio (ver Figura 4.19 (a)) e da ausência dessa polarização quando colocamos os tubos em contato com o dióxido de carbono (Figura 4.19 (b)) e a molécula de nitrogênio (Figura 4.19 (c)).

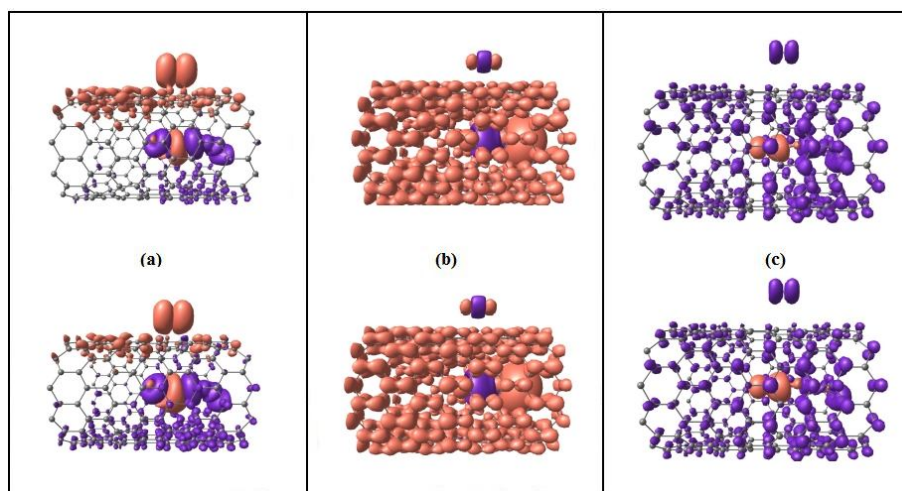


Figura 4.19: Densidade local de estados do SWNT (13,0) preenchido com a hematita antiferromagnética interagindo com (a) O_2 , (b) CO_2 e (c) N_2 . A parte inferior e superior da figura refere-se, respectivamente, às faixas de energia em torno da banda de valência e condução.

Ao contrário do que foi observado nos tubos preenchidos com a hematita interagindo com os gases, com a inserção da magnetita percebemos que a estabilidade do sistema é alcançada. A estrutura eletrônica desses sistemas apresenta níveis de energia *flats* próximos a energia de Fermi (ver Figura 4.20), assim como no caso anterior, mas as energias de ligação, polarização de spin, principalmente no caso da molécula de O_2 , são mais significativas com a presença deste óxido (ver Tabela 4.7).

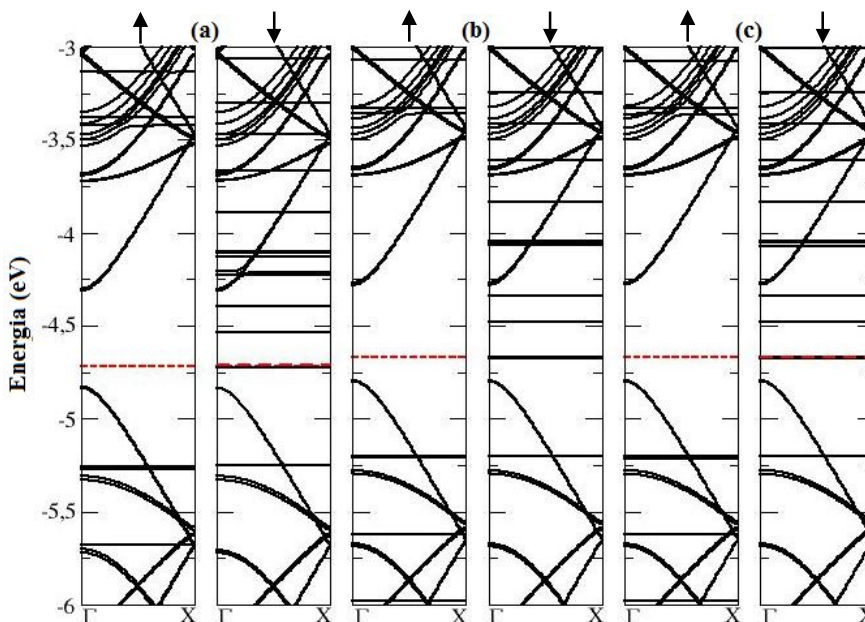


Figura 4.20: Estrutura eletrônica do SWNT (13,0) preenchido com magnetita, antiferromagnética, interagindo com (a) molécula de oxigênio, (b) dióxido de carbono e (c) molécula de nitrogênio. As setas indicam a polarização *up* (\uparrow) e *down* (\downarrow) do spin e a linha vermelha tracejada se refere à energia de Fermi.

Ainda, podemos observar que através da densidade das cargas dos sistemas (Figura 4.21), percebemos que a polarização é bastante evidente com a aproximação da molécula de oxigênio, enquanto que com os outros gases ela é ausente.

Assim, com base no estudo das propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono preenchidos tanto com a hematita como com a magnetita interagindo com os gases O_2 , CO_2 e N_2 , percebe-se que existem mudanças significativas nesses sistemas, uma vez que os níveis em torno da energia de Fermi apresentam-se em maior número quando comparado com os tubos apenas com os óxidos. Dessa forma, podemos sugerir que essas nanoestruturas podem ser utilizadas como nanosensores.

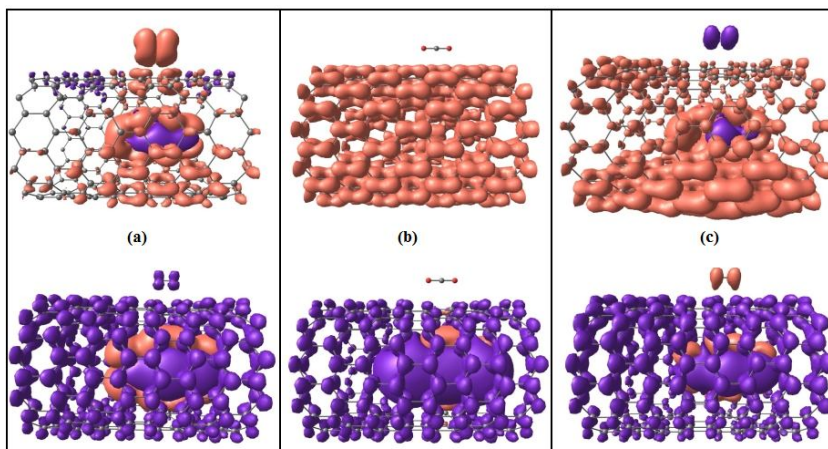


Figura 4.21: Densidade local de estados do SWNT (13,0) preenchido com a hematita antiferromagnética interagindo com (a) O_2 , (b) CO_2 e (c) N_2 . A parte inferior e superior da figura refere-se, respectivamente, às faixas de energia em torno da banda de valência e condução.

4.2 CLOROFILA *a* e FEOFITINA *a* COMO SENSORES DE GÁS

Nesta seção, da mesma forma que na anterior, empregamos a DFT para estudar a interação da clorofila *a* e seu derivado desmetalado, a feofitina *a*, com os gases O_2 , N_2 e CO_2 uma vez que nossa proposta de nanosensor baseia-se também no uso de nanoestruturas alternativas como as biomoléculas.

As moléculas de O_2 , N_2 e CO_2 são aproximadas da clorofila *a* e da feofitina *a* de duas formas: uma perpendicular e outra paralela ao complexo porfirínico do pigmento. Ainda, optamos pela substituição da cadeia fitílica da clorofila/feofitina por um átomo de hidrogênio. Isso é possível porque a longa cadeia apolar oferece apenas estabilidade à molécula além de servir como afixador no interior das membranas dos cloroplastos (O'MALLEY, 2000; NSANGOU *et al.*, 2005). De fato esta estabilidade não é comprometida uma vez que sua ausência não afeta significativamente os resultados desse trabalho.

Para esses cálculos utilizou-se a aproximação de LDA para o termo de troca e correlação de Ceperley e Alder (1980), parametrizado por Perdew e Zunger (1981). Tal escolha não foi ao acaso. Apesar de ter a tendência de superestimar ligações, a aproximação LDA é a mais apropriada para o sistema em questão, visto que cálculos em GGA subestimariam uma interação que já é fraca, ocultando assim fatores importantes para o entendimento do processo estudado nesta dissertação.

Ainda, os elétrons de caroço são substituídos por pseudopotenciais de Troullier-Martins (1991), enquanto uma base localizada DZP é utilizada para expandir os orbitais

moleculares. Escolheu-se um *grid cutoff* de 200 Ry e *energy shift* de 0,05 eV em todos os cálculos após alguns testes de otimização da clorofila. Todos os arranjos moleculares estudados foram estruturalmente relaxados até que as forças residuais fossem inferiores a 0,05 eV/Å. E, as energias de ligação foram calculadas a partir da equação (3.55) considerando o esquema BSSE (BOYS e BERNARDI, 1970).

Assim, objetivando entender profundamente as propriedades eletrônicas e estruturais da clorofila *a* e da feofitina *a*, iniciamos os estudos com os pigmentos puros para posterior interação com os gases.

As estruturas moleculares da clorofila *a* e da feofitina *a* foram otimizadas e as principais distâncias entre os átomos que formam o anel porfirínico foram analisadas, como mostra a Figura 4.22. Para ambas as moléculas, os anéis foram numerados no sentido anti-horário a partir do anel pirrólico com o substituinte C_2H_3 e finalizando no anel onde a cadeia fitílica foi retirada.

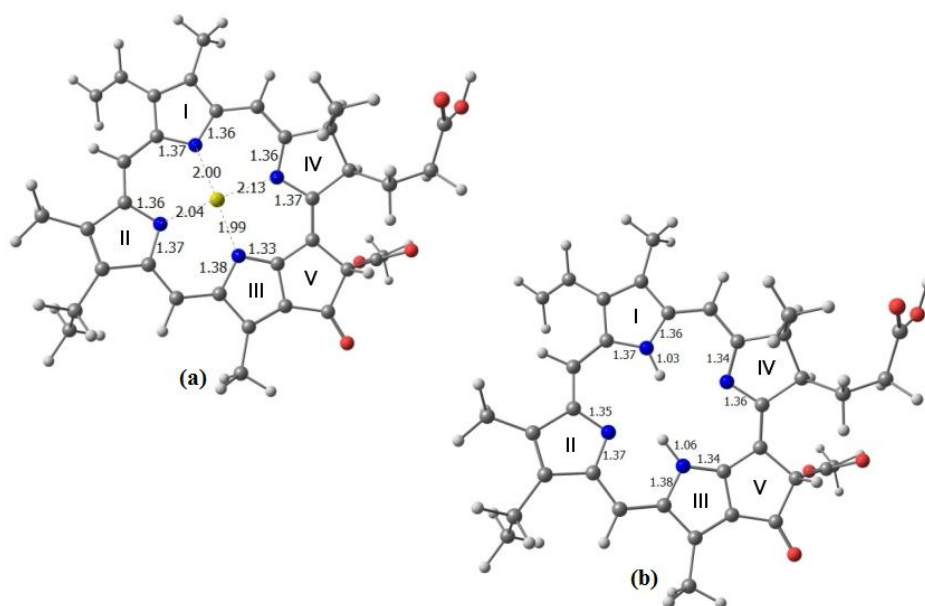


Figura 4.22: Principais distâncias de ligações na clorofila *a* (a) e na feofitina *a* (b).

A Figura 4.22 (a) mostra que a menor distância entre os átomos de magnésio e nitrogênio (Mg-N) está em torno de 2,00 Å e que é similar a descrita por O'Malley (2000). Da mesma forma, os ângulos mensurados entre os átomos N-Mg-N¹⁷ na clorofila *a* foram: 173,3°, 176,8°, 91,4°, 91,6°, 87,6° e 89,6° respectivamente para N2-Mg-N4, N1-Mg-N3, N1-Mg-N2, N1-Mg-N4, N2-Mg-N3 e N4-Mg-N3. Esses valores dos ângulos são muito próximos aos resultados semi-empíricos de Nsangou e colaboradores (2004). E com base neles, nota-se

¹⁷ A numeração dos átomos de N respeita a sequência dos anéis tetrapirrólicos estabelecida na Figura 4.12.

que o átomo de Mg não está alocado nem no centro nem no plano do complexo porfirínico. Para a feofitina *a*, Figura 4.22 (b), os dois hidrogênios internos são assumidos como conectados aos N dos anéis I e III e as distâncias entre esses átomos (N-H) é 0,05 Å maior que a distância correspondente para a clorofila *a*.

As propriedades eletrônicas dos pigmentos puros foram analisadas através dos níveis moleculares, como representado na Figura 4.23. A ΔHL da clorofila *a* e da feofitina *a* é de 1,50 eV e 1,55 eV, respectivamente, e esses valores são próximos aos encontrados por outros pesquisadores que utilizaram a Teoria do Funcional da Densidade dependente do Tempo (do inglês: “– *Time-Dependent Density Functional Theory* –” TDDFT) (PARUSEL e GRIMME, 2000; SUNDHOLM, 2000).

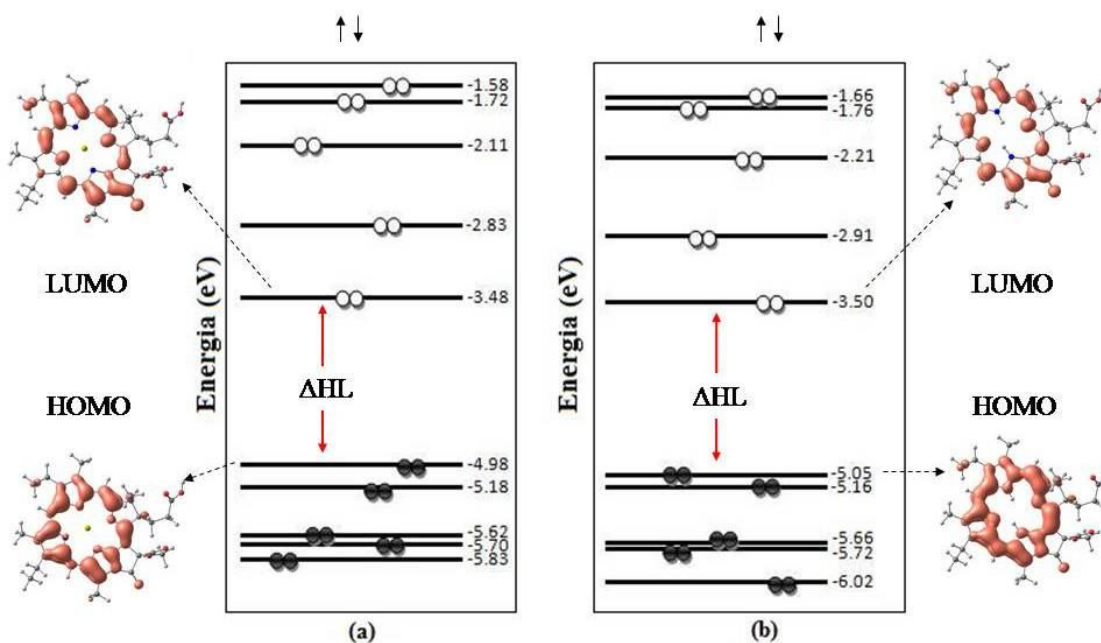


Figura 4.23: Níveis de energia da clorofila *a* (a) e da feofitina *a* (b) destacando as regiões HOMO e LUMO. Nas laterais encontram-se as densidades de cargas dos pigmentos nas regiões de interesse.

Em ambos os casos a distribuição eletrônica de carga na região HOMO e LUMO são muito similares, como pode ser visto na Figura 4.23, uma vez que a densidade de carga está alocada principalmente no anel porfirínico sem a contribuição do átomo de Mg, presente na clorofila. Além disso, nem a clorofila nem a feofitina apresentam polarização de spin.

A partir dessa análise passamos a estudar a interação dos dois pigmentos com as moléculas de O₂, N₂ e CO₂. Inicialmente, foi realizada uma pré-otimização do sistema interagente – cromóforo mais gás – com relação à distância entre ambos tanto na posição

perpendicular quanto paralela dos gases, como pode ser visto nos gráficos das Figuras 4.24, 4.25 e 4.26.

Os gráficos da Figura 4.24 oferecem uma clara visualização a respeito da distância em que a molécula de oxigênio deve ser liberada para garantir maior estabilidade ao sistema. Quando aproximamos o gás na clorofila *a* na forma perpendicular (a) essa distância é em torno de 2,30 Å, enquanto que na forma paralela (b) passa a ser 2,70 Å. Já na feofitina *a*, essas distâncias na forma perpendicular (c) e paralela (d) são de 2,80 Å e 2,50 Å, respectivamente.

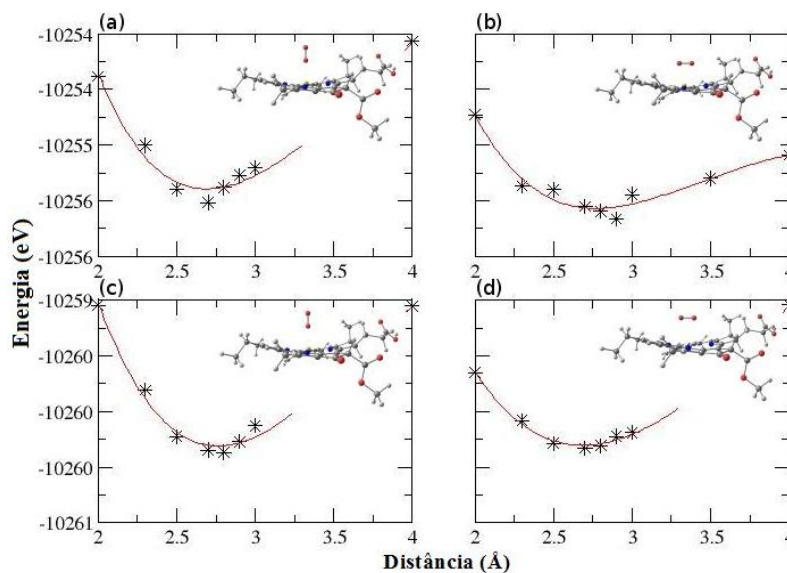


Figura 4.24: Aproximação da molécula de O₂, nas configurações perpendicular e paralela, no anel porfirínico da clorofila *a* são mostradas em (a) e (b) assim como na feofitina *a* em (c) e (d), respectivamente.

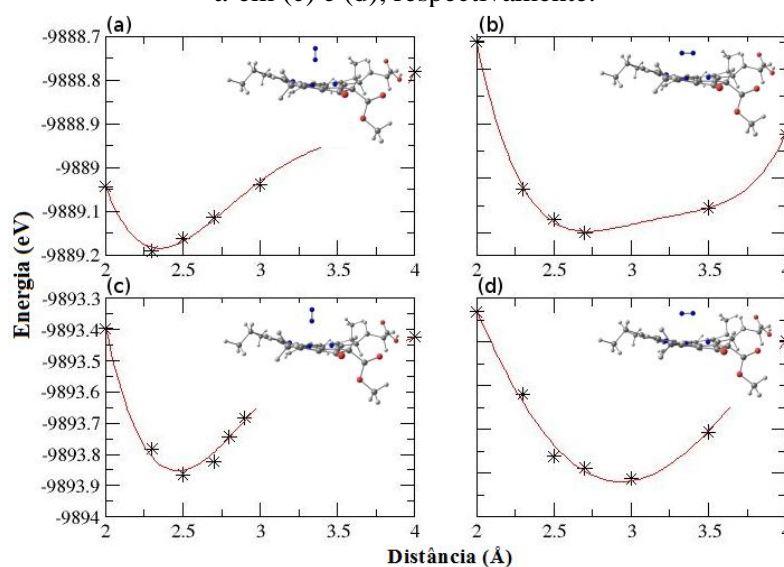


Figura 4.25: Aproximação da molécula de N₂, nas configurações perpendicular e paralela, no anel porfirínico da clorofila *a* são mostradas em (a) e (b) assim como na feofitina *a* em (c) e (d), respectivamente.

Na Figura 4.25, a molécula de N_2 apresenta outras características. Aqui, quando aproximamos o N_2 da clorofila *a* na forma perpendicular (a) obtivemos uma distância de 2,30 Å e na forma paralela de 2,50 Å. Ao passo que quando interagimos o N_2 com a feofitina *a* nas formas perpendicular (c) e paralela (d) os resultados são 2,50 Å e 3,00 Å.

Ainda, na Figura 4.26, a aproximação da molécula de CO_2 é favorecida quando partimos de uma distância de 2,50 Å na forma perpendicular (a) e de 3,50 Å na paralela (b) para a clorofila *a*. E, na feofitina *a* essas distâncias passam a ser de 2,90 Å na forma perpendicular (c) e em torno de 3,00 Å na forma paralela (d).

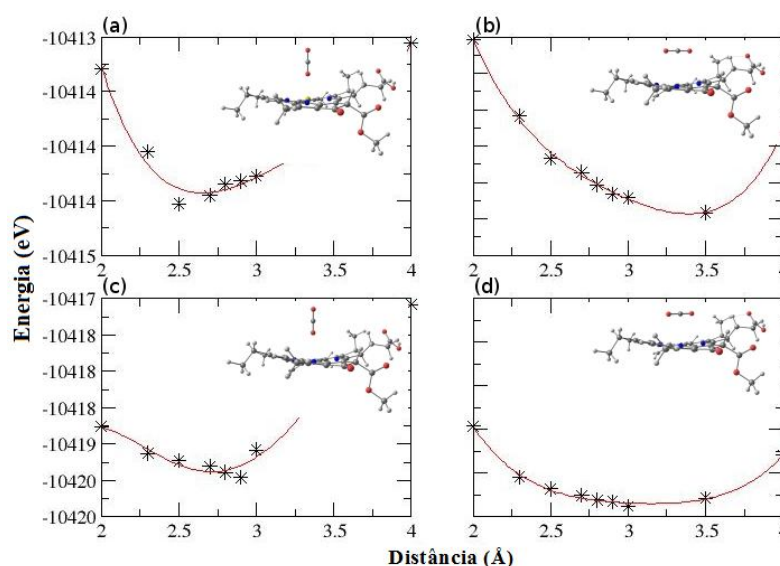


Figura 4.26: Aproximação da molécula de CO_2 , nas configurações perpendicular e paralela, no anel porfirínico da clorofila *a* são mostradas em (a) e (b) assim como na feofitina *a* em (c) e (d), respectivamente.

A partir da análise gráfica obtida na pré-otimização, realizamos uma otimização total do sistema interagente, no qual concentramos nosso interesse nas estruturas mais estáveis. Os resultados dessas otimizações totais podem ser vistos na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Principais distâncias (*d*) entre os gases e a clorofila *a*, energias de ligação (E_l), transferência eletrônica (ΔQ) e polarização de spin ($\sum \uparrow - \sum \downarrow$). O sinal positivo e negativo na transferência eletrônica significa que o cromóforo é um doador ou um aceitador de elétrons.

Tipo de estrutura	Posição	<i>d</i> (Å)	E_l (eV)	ΔQ (\bar{e})	$\sum \uparrow - \sum \downarrow (\mu_B)$
Clorofila <i>a</i> + O_2	Perpendicular	O_2 -Mg=2,15	-0,18	0,03	1,81
	Paralela	O_2 -Mg=2,60	-0,24	0,05	1,80
Clorofila <i>a</i> + N_2	Perpendicular	N_2 -Mg=2,29	-0,26	-0,14	0,00
	Paralela	N_2 -Mg=2,69	-0,12	-0,09	0,00
Clorofila <i>a</i> + CO_2	Perpendicular	CO_2 -Mg=2,47	-0,24	-0,08	0,00
	Paralela	CO_2 -Mg=3,54	-0,07	-0,05	0,00

Com relação às distâncias entre os gases e a clorofila *a*, percebemos que a ligação Mg-O é sempre menor quando comparada as ligações Mg-N e Mg-C nas respectivas formas de aproximação. Esses resultados são muito próximos aos valores encontrados por outros pesquisadores em casos similares (SOBOLEWSKI e DOMCKE, 2009).

As propriedades eletrônicas da clorofila *a* interagindo com os gases foram analisadas através dos níveis moleculares, como representado nas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29. A ΔHL para o CO₂ adsorvido é de 1,49 eV, ou seja, a diferença entre o HOMO e LUMO é de 0,01 eV em relação ao pigmento puro. Outro ponto que merece ser mencionado é que o espaçamento dos níveis de energia do sistema interagente é muito similar ao da clorofila *a* pura em razão dos níveis do dióxido de carbono serem muito distantes um do outro. E, como consequência, a densidade de carga na região HOMO-LUMO concentra-se no anel porfirínico da mesma forma como ocorre na clorofila *a* pura (ver Figura 4.23). Além disso, notamos que o CO₂ é uma molécula com comportamento doador de elétrons.

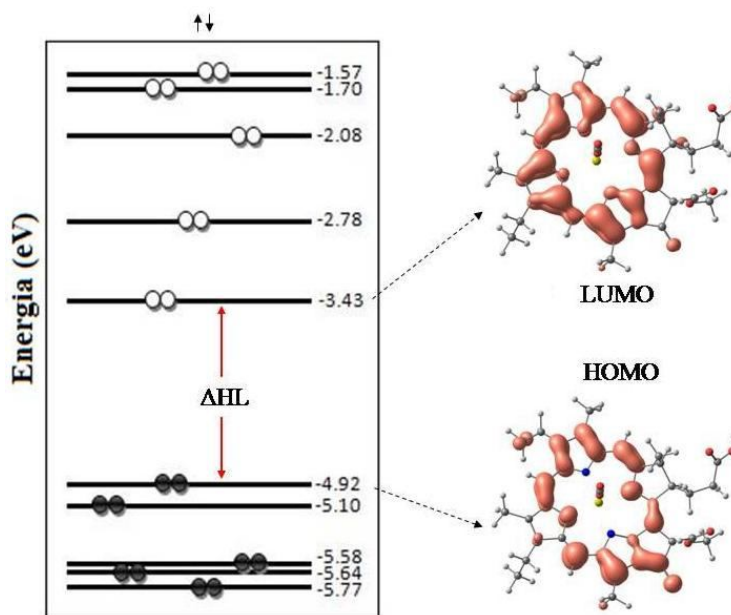


Figura 4.27: Níveis de energia da clorofila *a* com CO₂. À direita estão dispostas as avaliações das regiões HOMO e LUMO com base na densidade eletrônica.

Igualmente como ocorre com o CO₂, quando se aproxima a molécula de nitrogênio da clorofila *a*, a ΔHL é muito próxima a da estrutura pura, 1,47 eV (Figura 4.28); portanto 0,03 eV de diferença entre o pigmento puro e o sistema interagente. As densidades de carga estão presentes apenas no anel porfirínico e, o N₂ também se comporta como um doador de cargas.

Para a adsorção do O₂, a ΔHL é de 0,22 eV, portanto menor do que com relação à interação com o CO₂/N₂ e da estrutura pura. As densidades de carga na região do HOMO

estão apenas concentradas no anel porfirínico enquanto que na região do LUMO a densidade concentra-se demasiadamente na molécula de O₂ (Figura 4.29). Ainda, a transferência eletrônica ocorre da clorofila *a* para a molécula de oxigênio e a polarização de spin do O₂ diminui, quando comparado ao seu estado fundamental, passando de 2,00 μ_B para 1,80 μ_B , portanto a molécula de oxigênio torna-se um receptor de cargas.

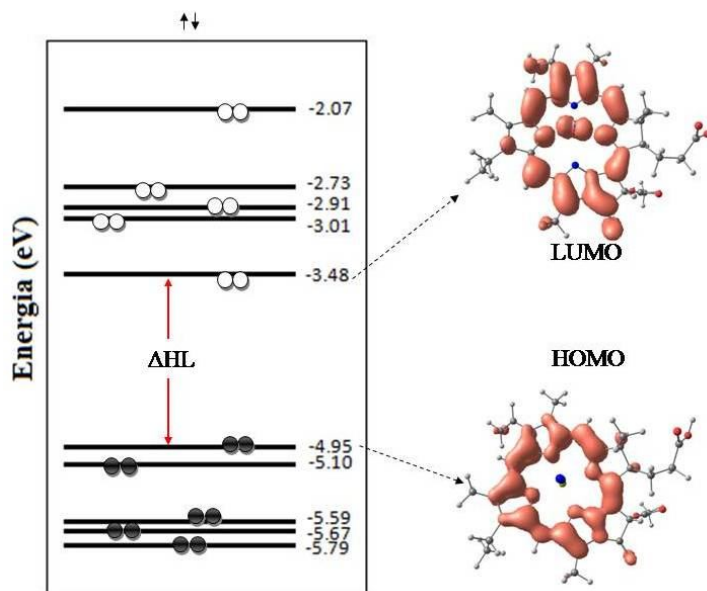


Figura 4.28: Níveis de energia da clorofila *a* com N₂. À direita estão dispostas as avaliações das regiões HOMO e LUMO com base na densidade eletrônica.

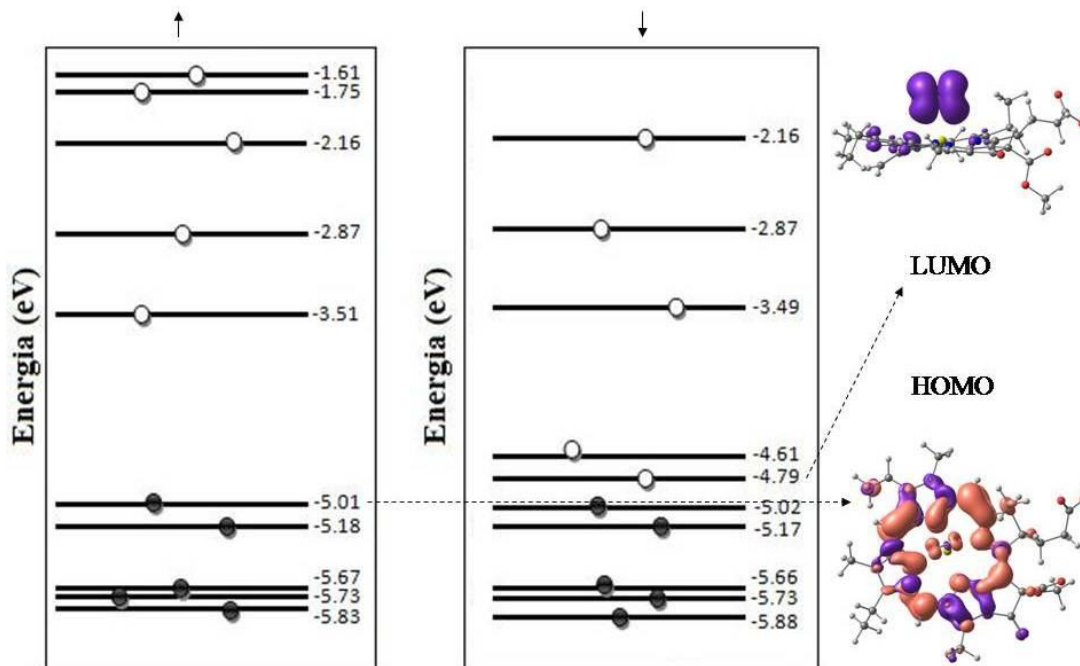


Figura 4.29: Níveis de energia da clorofila *a* com O₂. À direita estão dispostas as avaliações das regiões HOMO e LUMO com base na densidade eletrônica.

Em adição, a interação dos gases com a feofitina *a* foram analisados. O procedimento de aproximação dos gases foi realizado igualmente ao da clorofila *a* e os resultados das energias de ligação, de polarização de spin e de transferência eletrônica estão disponíveis na Tabela 4.9. Aqui, a aproximação dos gases paralelamente a superfície da feofitina *a* é favorecida (ver Tabela 4.9). As energias de ligação foram de -0,17 eV, -0,15 eV e -0,12 eV para o O₂, N₂ e CO₂, respectivamente.

Tabela 4.9: Principais distâncias (*d*) entre os gases e a feofitina *a*, energias de ligação (*E_l*), transferência eletrônica (ΔQ) e polarização de spin ($\sum \uparrow - \sum \downarrow$). O sinal positivo e negativo na transferência eletrônica significa que o cromóforo é um doador ou aceitador de elétrons, respectivamente.

Tipo de estrutura	Posição	<i>d</i> (Å)	<i>E_l</i> (eV)	ΔQ (\bar{e})	$\sum \uparrow - \sum \downarrow (\mu_B)$
Feofitina <i>a</i> + O ₂	perpendicular	O ₂ -H=2,80	-0,12	-0,01	1,97
	Paralela	O ₂ -H=2,57	-0,17	-0,01	1,93
Feofitina <i>a</i> + N ₂	perpendicular	N ₂ -H=2,58	-0,12	-0,03	0,00
	Paralela	N ₂ -H=2,84	-0,15	-0,02	0,00
Feofitina <i>a</i> + CO ₂	perpendicular	CO ₂ -H=2,87	-0,09	-0,03	0,00
	Paralela	CO ₂ -H=3,05	-0,12	-0,05	0,00

Outro ponto importante é análise das densidades de carga nas regiões HOMO-LUMO que, de fato, é muito similar ao da clorofila *a*, quando aproximamos o CO₂ (Figura 4.30) e o N₂ (Figura 4.31).

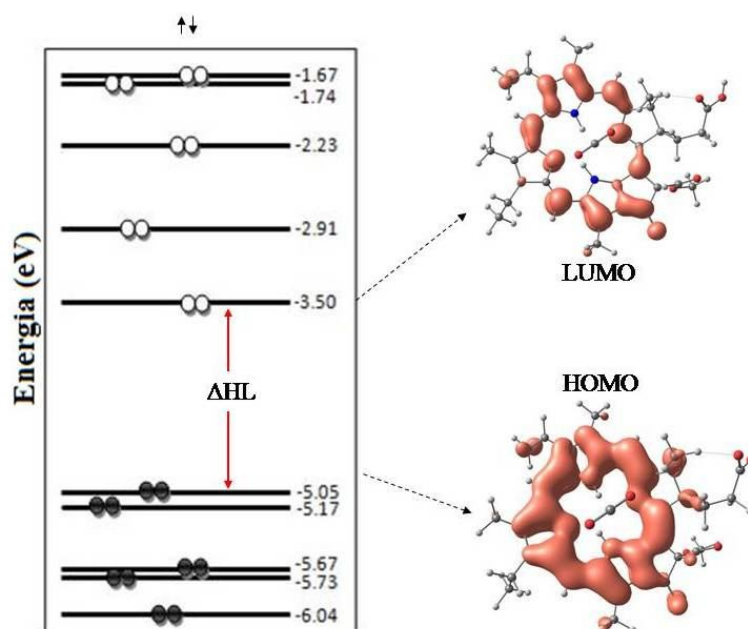


Figura 4.30: Níveis de energia da feofitina *a* com CO₂. À direita estão dispostas as avaliações das regiões HOMO e LUMO com base na densidade eletrônica.

A partir das Figuras 4.30 e 4.31, também podemos notar que as ΔHL foram iguais para ambos os gases com valor de 1,55 eV. Essas ΔHL nos dois sistemas são iguais a ΔHL do pigmento puro.

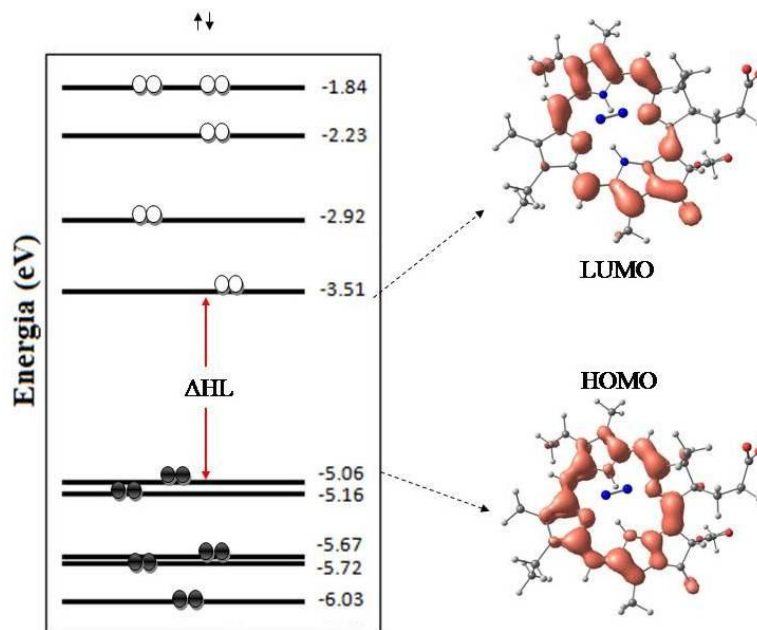


Figura 4.31: Níveis de energia da feofitina *a* com N_2 . À direita estão dispostas as avaliações das regiões HOMO e LUMO com base na densidade eletrônica.

No entanto, para a molécula de oxigênio, a densidade eletrônica na região do HOMO concentra-se no anel porfirínico enquanto que na região do LUMO aloca-se no gás (Figura 4.32), com uma ΔHL de 0,68 eV; portanto 56,12% de diferença com relação ao pigmento puro. Ainda, nesse caso, a polarização de spin apresenta-se significativamente maior, em torno de $1,93 \mu_B$, ou seja, muito próximo ao valor inicial de polarização da molécula de oxigênio no estado fundamental. Além disso, existe transferência eletrônica de todos os gases para a feofitina *a*, ao contrário do que ocorre com o caso da clorofila *a*, ou seja, todos os gases comportam-se como moléculas doadoras de cargas.

Então, analisando as propriedades eletrônicas e energéticas é possível sugerir que ambos os pigmentos podem ser utilizados como nanosensores, em especial a clorofila que apresenta energias de ligação ainda mais favoráveis.

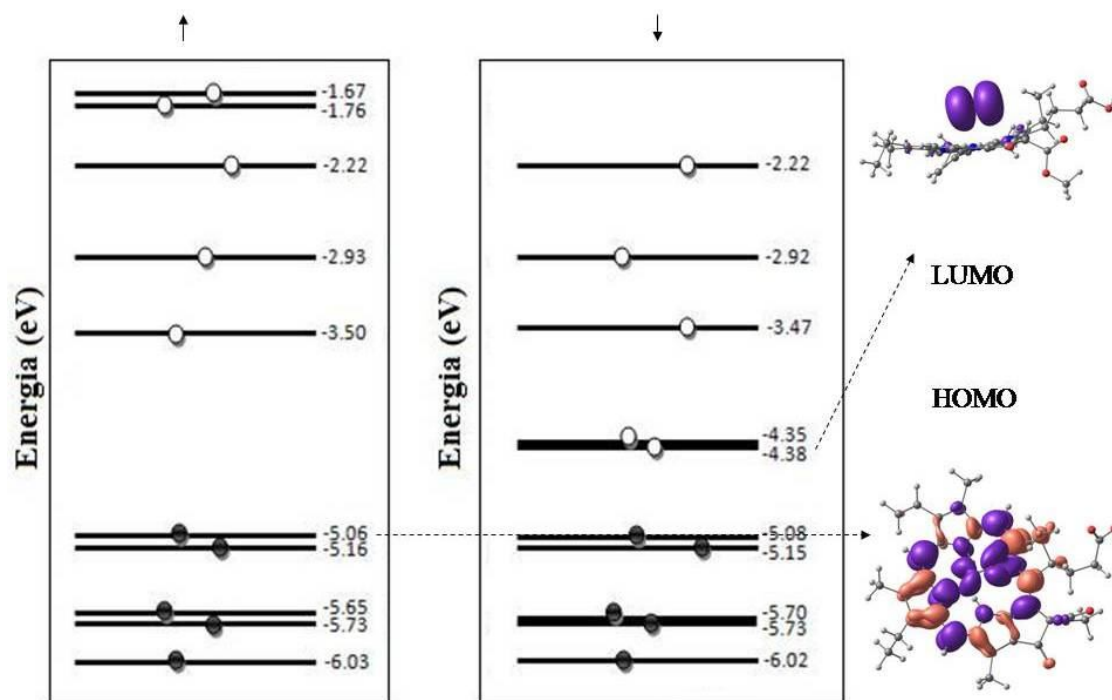


Figura 4.32: Níveis de energia da feofitina *a* com O₂. À direita estão dispostas as avaliações das regiões HOMO e LUMO com base na densidade eletrônica.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizados cálculos de primeiros princípios, baseados na DFT, para as interações de nanotubos de carbono preenchidos com óxidos de ferro com O₂, N₂ e CO₂ e da clorofila *a* e da feofitina *a* com os mesmos gases. A primeira proposta do estudo foi efetuada com nanotubos semicondutores de diferentes diâmetros a fim de alcançar a estabilidade do sistema quando preenchidos com os óxidos. Já com os pigmentos, segunda proposta, realizamos os cálculos sem a presença do grupamento fitol em razão que esse álcool acíclico de cadeia longa não causa prejuízos na avaliação das propriedades químicas e físicas do sistema.

Assim como já foi mencionado no capítulo 4, as interações entre as nanoestruturas estudadas e os gases são essencialmente físicas em razão da pequena variação nos parâmetros estruturais dos sistemas quando interagindo um com o outro e pequenas energia de ligação entre tubo-gás e pigmento-gás.

Os nanotubos de carbono foram inicialmente testados na sua forma pura para interação com os gases. De fato, esses estudos já haviam sido realizados anteriormente como mencionamos ao longo do trabalho e, com isso, apenas confirmamos a fraca interação dos SWNT aos gases. Em razão disso, preenchemos os tubos com dois óxidos de ferro, a hematita e a magnetita, para analisar se essas estas estruturas favorecem a utilização dos tubos como nanosensores. Os SWNT (13,0) apresentaram-se mais estáveis com os óxidos internamente, com energia de ligação de -2,70 eV. E, como consequência, passamos a analisar essas estruturas na presença dos gases. O posicionamento das moléculas ocorreu no centro do hexágono de carbonos paralelamente ao eixo do tubo; estrutura mais estável garantida pelos estudos anteriores.

A interação dos nanotubos de carbono preenchidos com os óxidos de ferro na presença dos gases sugere que existe um favorecimento para a formação do sistema quando inserimos a magnetita no interior dos tubos, o que não ocorre com a hematita. Contudo, a análise das propriedades eletrônicas desses sistemas mostra que existem consideráveis alterações nos níveis de energia em torno da energia de Fermi, sugerindo, dessa forma, a possibilidade de utilização destes sistemas como nanosensores.

No que diz respeito à interação da clorofila *a* e da feofitina *a* com O₂, N₂ e CO₂ podemos ressaltar que as energias de ligação são maiores quando utilizamos a clorofila *a*, portanto em torno de -0,20 eV. O sítio de interação fez-se no complexo porfirínico em que a densidade de cargas apresenta-se maior e, o posicionamento dos gases foi, preferencialmente,

paralelo aos anéis tetrapirrólicos, com exceção do O_2 na clorofila que se manteve mais estável na forma perpendicular. É pertinente salientar que a interação da clorofila *a* com o O_2 não acompanha o mesmo padrão das outras estruturas, uma vez que o cromóforo passa a ser doador de cargas para a molécula de oxigênio. Caso que não acontece para todas as outras configurações em que os gases comportam-se como doadores de cargas.

Estes resultados são bastante interessantes, pois indicam a possibilidade de ambos os sistemas poderem ser aplicados como sensores não só eficientes na detecção de gases, mas também renováveis graças à baixa energia de ligação com os gases. O potencial renovável é uma grande vantagem em relação aos nanotubos de carbono puros, por exemplo, que adsorvem os gases do ambiente em que estão inseridos, prejudicando assim sua reutilização.

A partir desta dissertação foi possível mostrar que a utilização de nanotubos de carbono preenchidos com óxidos de ferro e da clorofila *a*/feofitina *a* como nanomateriais para detecção de gases como O_2 , N_2 e CO_2 do meio ambiente é viável do ponto de vista químico-físico. Contudo, existe uma dependência para a utilização prática dos mesmos uma vez que experimentos complementares devem ser realizados assim como medidas preventivas a cerca dos eventuais riscos oriundos da utilização de nanotubos de carbono, por exemplo, no meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIBART, F.; PLEUTIN, S.; GUÉRIN, D.; NOVEMBRE, C.; LENFANT, S.; LMIMOUNI, K.; GAMRAT, C. e VUILLAUME, D. **An Organic Nanoparticle Transistor Behaving as a Biological Spiking Synapse.** *Advanced Functional Materials*, v. 20, n. 2, p. 330-337, 2010.

AMIR-SHAPIRA, D.; GOLDSCHMIDT, E. E. e ALTMAN, A. **Chlorophyll Catabolism in Senescing Plant Tissues: *In Vivo* Breakdown Intermediates Suggest Different Degradative Pathways for Citrus Fruit and Parsley Leaves.** *Proceedings National Academy of Sciences of United States of America*, v. 84, p. 1901-1905, 1987.

ANDREWS, R.; JACQUES, D.; RAO, A. M.; DERBYSHIRE, F.; QIAN, D.; FAN, X.; DICKEY, E. C. e CHEN, J. **Continuous Production of Aligned Carbon Nanotubes: A Step Closer to Commercial Realization.** *Chemical Physics Letters*, v. 303, n. 5, 1999.

ARTACHO, E.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJÓN, P.; GARCÍA, A. e SOLER, J. M. **Linear-Sacaling Ab-Initio Calculation for Large and Complex Systems.** *Physica Status Solidi (b)*, v. 215, p.809-817, 1999.

ASHBY, M. F. e CEBON, D. **Materials Selection in Mechanical Design** In.: *Troisieme Conference Europeenne sur les Materiaux et les Procedes Avances Euromat '93*, Paris, 8 jun. 1993.

BARROS, E. B. **Propriedades das Espumas Grafíticas e dos Nanotubos de Carbono.** Fortaleza: UFC, 2006. Tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, 2006.

BETHUNE, D. S.; JOHNSON, R. D.; SALEM, J. R.; VRIES, M. S. e YANNONI, C. S. **Atoms in Carbon Cages: The Structure and Properties of Endohedral Fullerenes.** *Nature*, v. 366, n. 6451, p. 123-128, 1993.

BORN, M. e OPPENHEIMER, J. R. **Zur Quantentheorie der Molekeln.** *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457-484, 1927.

BOYS, S. F. e BERNARDI, F. **The Calculation of Small Molecular Interactions by Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors.** *Molecular Physics*, v. 19, n. 4, p. 553-566, 1970.

BRADLEY, K.; JHI, S.-H.; COLLINS, P. G.; HONE, J.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. e ZETTL, A. **Is the Intrinsic Thermoelectric Power Of Carbon Nanotubes Positive?** *Physical Review Letters*, v. 85, n. 20, p. 4361-4364, 2000.

BRUNINK, J. A. J.; NATALE, C. D.; BUNGARO, F.; DAVIDE, F. A. M.; D'AMICO, A.; PAOLESSE, R.; BOSCHI, T.; FACCIO, M. e FERRI, G. **The Application of Metalloporphyrins as Coating Material for Quartz Microbalance-Based Chemical Sensors.** *Analytica Chimica Acta*, v. 325, n. 1, p. 53-64, 1996.

CAVA, C. E.; POSSAGNO, R.; SCHNITZLER, M. C.; ROMAN, P. C.; OLIVEIRA, M. M.; LEPIENSKY, C. M.; ZARBIN, A. J. G. e ROMAN, L. S. **Iron- and Iron-Filled Multi-Walled Carbon Nanotubes: Electrical Properties and Memory Devices.** *Chemical Physics Letters*, v. 444, p. 304-308, 2007.

CEPERLEY, D. M. e ALDER, B. J. **Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method.** *Physical Review*, v. 45, n. 7, p. 566-569, 1980.

COLLINS, P. G.; BRADLEY, K.; ISHIGAMY, M e ZETTL, A. **Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes.** *Science*, v. 287, p. 1801-1804, 2000.

CHOI, W.; HONG, S.; ABRAHAMSON, J. T.; HAN, J.-H.; SONG, C.; NAIR, N.; BAIK, S. e STRANO, M. S. **Chemically Driven Carbon-Nanotube-Guided Thermopower Waves.** *Nature Materials*, v. 9, p. 423-429, 2010.

CURTY, C.; ENGEL, N. e GOSSAUER, A. **Evidence for a Monooxygenase-Catalyzed Primary Process in the Catabolism of Chlorophyll.** *Federation of European Biochemical Societies Letters*, v. 364, p. 41-44, 1995.

DAI, H. **Carbon Nanotubes: Opportunities and Challenges.** *Surface Science*, v. 500, n. 1-3, p. 218-241, 2001.

DOLPHIN, D. **The Porphyrins.** New York: Academic Press Inc., 1978.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. e AVOURIS Ph. **Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications,** Verlag, Berlin: Editora Springer, 2001.

DUBROVINSKY, L. S.; DUBROVINSKAIA, N. A.; McCAMMON, C.; ROZENBERG, G. Kh.; AHUJA, R.; OSORIO-GUILLEN, J. M.; DMITRIEV, V.; WEBER, H.-P.; BIHAN, T. L. e JOHANSSON, B. **The Structure of the Metallic High-Pressure Fe₃O₄ Polymorph:**

Experimental and Theoretical Study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 45, p. 7697-7706, 2003.

DUJARDIN, E.; LASZIO, P. e SACKS, D. **The Chlorophylls. An Experiment In Bio-Inorganic Chemistry.** *Journal of Chemical Education*, v. 52, n. 11, p. 742-744, 1975.

ECKERT, J.; SCHLÖRB, H. e SCHULTZ, L. **Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials** In.: *Proceedings of the International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials*, Dresden, 30 ago. 1999.

ELLING, B.; GRECO, T. e HAULSEN, I. **Wachsame Fensterscheiben.** Potsdam, 31 mar. 2009. Disponível em: <http://www.fraunhofer.de/Images/md3_FERTIG_tcm7-8024.pdf> Acesso em: 05 maio 2009.

FAGAN, S. B. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono: Uma Abordagem de Primeiros Princípios.** Santa Maria: UFSM, 2003. Tese (Doutorado em Física), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

FEYNMAN, R. P. **There's Plenty of Room at the Bottom.** *Engineering and Science*, v. 23, n.1, p. 22-36, 1960.

FERREIRA, O. P. **Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização.** Campinas: UNICAMP, 2003. Monografia, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

FUCHS, M.; BOCKSTEDTE, M.; PEHLKE, E. e SCHEFFLER, M. **Pseudopotential Study of Binding Properties of Solids within Generalized Gradient Approximations: The Role of Core-Valence Exchange Correlation.** *Physical Review B*, v. 57, n. 4, p. 2134-2145, 1998.

FUJIWARA, A.; ISHII, K.; SUEMATSU, H.; KATAURA, H.; MANIWA, Y.; SUZUKI, S. e ACHIBA, Y. **Gas Adsorption in the Inside and Outside of Single-Walled Carbon Nanotubes.** *Chemical Physics Letters*, v. 336, n. 3-4, p. 205-211, 2001.

GEWOHR, P. M. e DELPY, D. T. **Optical Oxygen Sensor Based on Phosphorescence Lifetime Quenching and Employing a Polymer Immobilized Metalloporphyrin Probe.** *Medical & Biological Engineering & Computing*, v. 31, n. 1, p. 2-10, 1993.

GLEITER, H. **Nanocrystalline Materials.** *Progress in Materials Science*, v. 33, n. 4, p. 223-315, 1989.

GLEITER, H. **Structure and Properties of Nanometer-Sized Materials.** *Phase Transitions*, v. 24, n. 1, p. 15-34, 1990.

GHOSH, S.; SOOD, A. K. e KUMAR, N. **Carbon Nanotube Flow Sensors.** *Science*, v. 299, p. 1042-1044, 2003.

GROSS, J. **Pigments in Vegetables, Chlorophylls and Carotenoids.** New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. p. 351.

GUIDI, L; NALI, C.; CIOMPI, S.; LORENZINI, G. e SOLDATINI, G. F. **The use of Chlorophyll Fluorescence and Leaf Gas Exchange as Methods for Studying the Different Responses to Ozone of Two Bean Cultivars.** *Journal of Experimental Botany*, v. 48, n. 306, p. 173-179, 1997.

HAMADA, N.; SAWADA, S.-I. e OSHIYAMA, A. **New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules.** *Physical Review Letters*, v. 68, n. 10, 1992.

HARRIS, P. J. F. **Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century.** Cambridge: Cambridge University Press, 1999. p. 279.

HARTMANN, P. e TRETNAK, W. **Effects of Polymer Matrices on Calibration Functions of Luminescent Oxygen Sensors Based on Porphyrin Ketone Complexes.** *Analytical Chemistry*, v. 68, n. 15, p. 2615-2620, 1996.

HEATON, J. W. e MARANGONI, A. G. **Chlorophyll Degradation in Processed Foods and Senescent Plant Tissues.** *Trends in Food Science & Technology*, v. 7, n. 1, p. 8-15, 1996.

HEATON, J. W.; YADA, R. Y. e MARANGONI, A. G. **Discoloration of Coleslaw is Caused by Chlorophyll Degradation.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 44, n. 2, p. 395-398, 1996.

HEBDERSON, B. e DOUGHERTY, T. J. **How Does Photodynamic Therapy Work?** *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 55, n. 1, p. 145-157, 1992.

HELLER, D. A.; JENG, E. S.; YEUNG, T.-K.; ANTHONIE, M. M.; GASTALA, J. B. e STRANO M. **Optical Detection of DNA Conformational Polymorphism on Single-Walled Carbon Nanotubes.** *Science*, v. 311, n. 5760, p. 508-511, 2006.

HENDRY, G. A. F.; HOUGHTON, J. D. e BROWN, S. B. **Tansley Review n.11. The Degradation of Chlorophyll, a Biological Enigma.** *New Phytologist*, v. 107, n. 2, p. 255-302, 1987.

HERR, U.; KAPS, H. e KONRAD, A. **Interfacial Effects and Novel Properties of Nanomaterials** In.: *Proceedings of the Symposium on Interfacial Effects in Nanostructured Materials*, Warsaw, 14 set. 2002.

HOBBS, D.; KRESSE, G. e HAFNER, J. **Fully Unconstrained Noncollinear Magnetism within the Projector Augmented-Wave Method.** *Physical Review B*, v. 62, n. 17, 2000.

HOHENBERG, P. e KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas.** *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. 864-871, 1964.

HONEYBOURNE, C. L.; HILL, C. A. S.; EWEN, R. J.; COLLINGS, M. S. e CLARKE, W. C. **Substituent and Metal-Ion Complexation Effects Upon the Gas-Surface Interactions of Thin Organic Films.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 49, n. 9, p. 1003-1008, 1988.

HONEYBOURNE, C. L.; HOUGHTON, J. D.; EWEN, R. J. e HILL, C. A. S. **Semiconducting Tetrapyrrole Pigment Gas Sensors.** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v. 82, n. 4, p. 1127-1133, 1986.

HOPPE, H. e SARICIFTCI, N. S. **Organic Solar Cells: An Overview.** *Journal Materials Research*, v. 19, n. 7, p. 1924-1945, 2004.

HÖRTENSTEINER, S.; WÜTHRICH, K.L.; MATILE, P.; ONGANIA, K.H. e KRÄUTLER, B. **The Key Step in Chlorophyll Breakdown in Higher Plants. Cleavage of Pheophorbide a Macrocycle by a Monooxygenase.** *The Journal of Biological Chemistry*, v. 273, n. 25, p. 15335-15339, 1998.

IJIMA, S. e ICHIHASHI, T. **Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter.** *Nature*, v. 363, n. 6430, p. 603-605, 1993.

IJIMA, S. **Helical Microtubules of Graphitic Carbon.** *Nature*, v. 354, p. 56-58, 1991.

ITAGAKI, Y.; DEKI, K.; NAKASHIMA, S.-I. e SADAOKA, Y. **Development of Porphyrin Dispersed Sol-Gel Films as HCl Sensitive Optochemical Gas Sensor.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 117, n. 1, p. 302-307, 2006.

JHI, S.-H.; LOUIE, S. G. E COHEN, M. L. **Electronic Properties of Oxidized Carbon Nanotubes.** *Chemical Review Letters*, v. 85, n. 8, p. 1710-1712, 2000.

JOHNSON-FLANAGAN, A. M. e SPENCER, M. S. **Chlorophyllase and Peroxidase Activity During Degreening of Maturing Canola (*Brassica napus*) and Mustard (*Brassica juncea*) Seed.** *Physiologia Plantarum*, v. 97, n. 2, p. 353-359, 1996.

KARTHIKEYAN, S.; MAHALINGAM, P. e KARTHIK, M. **Large Scale Synthesis of Carbon Nanotubes.** *E-Journal of Chemistry*, v. 6, n. 1, p. 1-12, 2009.

KOHN, W. e SHAM, L. J. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.** *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. 1133-1138, 1965.

KONG, J.; FRANKLIN, N. R.; ZHOU, C.; CHAPLINE, M. G.; PENG, S.; CHO, K. e DAI, H. **Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors.** *Science*, v. 287, p. 622-625, 2000.

KONG, K.; HAN, S. e IHM, J. **Development of an Energy Barrier at the Metal-Chain-Metallic-Carbon-Nanotube Nanocontact.** *Physical Review B*, v. 60, n. 8, 1999.

KORZNIKOV, A.V.; PAKIELA, Z. e KURZYDLOWSKI, K. J. **Influence of Long-Range Ordering on Mechanical Properties of Nanocrystalline Ni₃Al.** *Scripita Materialia*, v. 45, n. 3, p. 309-315, 2001.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F. e SMALLEY, R. E. **C₆₀: Buckminsterfullerene.** *Nature*, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.

LANGMEIER, M.; GINSBURG, S. e MATILE, P. **Chlorophyll Breakdown in Senescent Leaves, Demonstration of Mgdechelatase Activity.** *Physiologia Plantarum*, v. 89, p. 347-353, 1993.

LEE, S.-K. e OKURA, I. **Optical Sensor for Oxygen Using a Porphyrin-Doped Sol-Gel Glass.** *Analyst*, v. 122, p. 81-84, 1997.

LEE, W. W.-S.; WONG, K.-Y.; LI, X.-M.; LEUNG, Y.-B.; CHAN, C.-S. e CHAN, K. S. **Halogenated Platinum Porphyrins as Sensing Materials for Luminescence-Based Oxygen Sensors.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 3, p. 1031-1035, 1993.

LERAY, I.; VERNIÈRES, M.-C. e BIED-CHARRETON, C. **Porphyryns as Probe Molecules in the Detection of Gaseous Pollutants: Detection of Benzene Using Cationic**

Porphyrins in Polymer Films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 54, n. 3, p. 243-251, 1999.

LEVY, M. **Universal Variational Functionals of Electron Densities, First-Order Density Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solution of the ν -Representability Problem.** *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 76, n. 12, p. 6062-6065, 1979.

LIEB, E. H. **Density Functionals for Coulomb Systems (a revised version of n.143).** *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 24, p. 243-277, 1983.

LIEB, E. H. e SIMON, B. **The Thomas-Fermi Theory of Atoms, Molecules and Solids.** *Advances in Mathematics*, v. 23, n. 1, p. 22-116, 1977.

LINO, A. A. **Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Nanotubos de Dióxido de Titânio por Primeiros Princípios.** UFMG, 2007. Dissertação (Mestrado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

LIU, C; FAN, Y. Y.; LIU, M.; CONG, H. T.; CHENG, H. M. e DRESSELHAUS, M. S. **Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature.** *Science*, v. 286, p. 1127-1129, 1999.

LIU, J.; SUN, X.; CAMACHO-AGUILERA, R.; KIMERLING, L. e MICHEL, J. **Ge-on-Si Laser Operating at Room Temperature.** *Optics Letters*, v. 35, n. 5, p. 679-681, 2010.

LIU, Y.; LIANG, Q.; XU, Y.; CHEN, F. e ZHU, D. **Synthesis of an Amphiphilic Metalloporphyrin and a Novel Gas Sensor Fabricated with Angmuir-Blodgett Films.** *Solid State Communications*, v. 99, n. 3, p. 167-171, 1996.

MA, Y.; XIA, Y.; ZHAO, M.; WANG, R. e MEI, L. **Effective Hydrogen Storage in Single-Wall Carbon Nanotubes.** *Physical Review B*, v. 63, n. 115422, p. 1-6, 2001.

MARANGONI, A. G. **Kinetic Model for Chlorophyll Degradation in Green Tissue.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 44, n. 2, p. 3735-3740, 1996.

MARTIN, G. J.; CUTTING, R. S.; VAUGHAN, D. J. e WARREN, M. C. **Bulk and Key Surface Structures of Hematite, Magnetite and Goethite: A Density Functional Theory Study.** *American Mineralogist*, v. 9, n.10, p. 1341-1350, 2009.

MARTÍNEZ, G. A.; CIVELLO, P. M.; CHAVES, A. L. e AÑÓN, M. C. **Characterization of Peroxidase-Mediated Chlorophyll Bleaching in Strawberry Fruit.** *Phytochemistry*, v. 58, p. 379-387, 2001.

MATILE, P.; HÖRTENSTEINER, H. e THOMAS, H. **Chlorophyll Degradation.** *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, v. 50, p. 67-95, 1999.

MENON, M.; ANDRIÓTIS, A. e FROUDAKIS, G. **Curvature Dependence of the Metal Catalyst Atom Interaction with Carbon Nanotubes Walls.** *Chemical Physics Letters*, v. 320, n. 5-6, p. 425-434, 2000.

MONKHORST H. J. e PACK, J. D. **Special Points for Brillouin-Zone Integrations.** *Physical Review B*, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.

MONTHIOUX, M. **Filling Single-Wall Carbon Nanotubes.** *Carbon*, v. 40, n. 10, p. 1809-1823, 2002

MOREIRA, L. M.; RODRIGUES, M. R.; OLIVEIRA, H. P. M.; LIMA, A.; SOARES, R. R. S.; BATISTELA, V. R.; GEROLA, A. P.; HIOKA, N.; SEVERINO, D.; BAPTISTA, M. S. e MACHADO, A. E. H. **Influência de Diferentes Sistemas de Solventes Água-Etanol sobre as Propriedades Físico-Químicas e Espectroscópicas dos Compostos Macrocíclicos Feofitina e Clorofila a.** *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 258-262, 2010.

MORISAWA, M.; UEMATSU, H. e MUTO, S. **Optical Humidity Sensor with a Fast Response Time Using Dye-Adsorbed Langmuir-Blodgett Films.** *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 31, p. 1202-1205, 1992.

NAGASAWA, S.; YUDASAKA, M.; HIRAHARA, K.; ICHIHASHI, T. e IJIMA S. **Effect of Oxidation on Single-Wall Carbon Nanotubes.** *Chemical Physics Letters*, v. 328, p. 374-380, 2000.

NARAYAN, J. **Self-assembly of Epitaxial Magnetic Nanostructures** In.: *Materials Research Society Spring Meeting*, São Francisco, 7 abr. 2010.

NERI, C. R.; SERRA, O. A.; VINHADO, F. S.; MAESTRIN, A. P. J.; IAMAMOTO, Y. e FERREIRA, A. G. **Síntese, Caracterização e Estudos de Transferência de Energia do Complexo Dimérico Constituído por Zn e Mn Porfirina.** *Eclética Química*, v. 27, 2002.

NSANGOU, M.; FREDJ, A. B.; JAIDANE, N.; KWATO NJOCK, M. G. e LAKHDAR, Z. B. **On the use of the MNDO-d Semiempirical Method for the Structural Study of**

Chlorophyll *b* and Anhydrous Chlorophyll *b* Dimer. *Journal of Molecular Structures: THEOCHEM*, v. 726, n. 1-3, p. 245-251, 2005.

O'CONNELL, M. **Carbon Nanotubes: Proprieties and Applications.** In: HENNRICH, F.; CHAN, C.; MOORE, V.; ROLANDI, M. e O'CONNELL, M. *The Element Carbon*. Flórida: CRC Press, 2006. p. 1-18.

OBERHUBER, M.; BERGHOLD, J.; MÜLLER, W.; HÖRTENSTEINER, S. e KRÄUTLER, B. **Chlorophyll Breakdown: On a Nonfluorescent Chlorophyll Catabolite from Spinach.** *Helvetica Chimica Acta*, v. 84, n. 9, p. 2615-2627, 2001.

OBERHUBER, M. e KRÄUTLER, B. **Breakdown of Chlorophyll, Electrochemical Bilin Reduction Provides Synthetic Access to Fluorescent Chlorophyll Catabolites.** *ChemBioChem*, v. 3, n. 1, p. 104-107, 2002.

OGLESBY, D. M.; UPCHURCH, B. T.; LEIGHTY, B. D.; COLLMAN, J. P.; ZHANG, X. e HERMANN, C. **Surface Acoustic Wave Oxygen Sensor.** *Analytical Chemistry*, v. 66, n.17, p. 2745-2751, 1994.

O'MALLEY, P. J. **The Effect of Oxidation and Reduction of Chorophyll *a* on Its Geometry, Vibrational and Spin Density Properties as Revealed by Hybrid Density Functional Methods.** *Journal of American Chemical Society*, v. 122, n. 32, p. 7798-7801, 2000.

PAPKOVSKY, D. B.; DESYATERIK, I. V.; PONOMAREV, G. V.; KUROCHKIN, I. N. e KORPELA, T. **Studies with Solid-State Phosphorescent Coatings on Their Sensitivity to Nitrogen Oxides.** *Analytica Chimica Acta*, v. 310, n. 2, p. 233-239, 1995.

PAPKOVSKY, D. B.; OLAH, J.; TROYANOVSKY, I. V.; SADOVSKY, N. A.; RUMYANTSEVA, V. D.; MIRONOV, A. F. YAROLOV, A. I. e SAVITSKY, A. P. **Phosphorescent Polymer Films for Optical Oxygen Sensors.** *Biosensors and Bioelectronics*, v. 7, n. 3, p. 199-206, 1992.

PARK, J.-H.; TJENG, L. H.; ALLEN, J. W.; METCALF, P. e CHEN, C. T. **Single-Particle Gap above the Verwey Transition in Fe₃O₄.** *Physical Review B*, v. 55, n. 19, 1997.

PARUSEL, A. B. J. e GRIMME, S. **A Theoretical Study of the Excited States of Chlorophyll *a* and Pheophytin *a*.** *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 22, p. 5395-5398, 2000.

PENG, S. e CHO, K. **Chemical Control of Nanotube Electronics.** *Nanotechnology*, v. 11, p. 57-60, 2000.

PENG, S. e CHO, K. **Ab Initio Study of Doped Carbon Nanotube Sensors.** *Nano Letters*, v. 3, n. 4, p.513-517, 2003.

PENZA, M. CASSANO, G.; ROSSI, R.; ALVISI, M.; RIZZO, A. e SIGNORE, A. **Enhancement of Sensitivity in Gas Chemiresistors Based on Carbon Nanotube Surface Functionalized with Noble Metal (Au, Pt) Nanoclusters.** *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 173123, p. 1-3, 2007.

PENZA, M.; ROSSI, R.; ALVISI, M.; SIGNORE, M. A.; SERRA, E.; PAOLESSE, R.; D'AMICO, A. e DI NATALE, C. **Metalloporphyrins-Modified Carbon Nanotubes Networks Films-Based Chemical Sensors for Enhanced Gas Sensitivity.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 144, p. 387-394, 2010.

PERDEW, J. P. e ZUNGER, A. **Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems.** *Physical Review B*, v. 23, n. 10, p. 5048-5079, 1981.

PERDEW, J. P.; BURKE, K. e ERNZERHOF, M. **Generalized Gradient Approximation Made Simple.** *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.

PIMENTA, M. A. e MELO, C. P. **Nanociências e Nanotecnologia.** *Ciência e Natura*, Edição Especial – III Escola de Inverno de Física, p. 9-20, 2007.

POOLE, C. P e OWENS, F. J. **Introduction to Nanotechnology.** New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. p. 115-125.

PRADEEP, N.; KIM, D.-I.; GROBELNY, J.; HAWA, T.; HENZ, B. e ZACHARIAH, M. R. **Ductility at the Nanoscale: Deformation and Fracture of Adhesive Contacts Using Atomic Force Microscopy.** *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 203114, p. 1-3, 2007.

PRANGE, R. K; DELONG, J. M.; LEYTE, J. C. e HARRISON, P. A. **Oxygen Concentration Affects Chlorophyll Fluorescence in Chlorophyll-Containing Fruit.** *Postharvest Biology and Technology*, v. 24, p. 201-205, 2002.

RADOI, R.; FERNANDEZ, P.; PIQUERAS, J.; WIGGINS, M. S. e SOLIS, J. **Luminescence Properties of Mechanically Milled and Laser Irradiated ZnO.** *Nanotechnology*, v. 14, n. 7, p. 794-798, 2003.

REGAN, B. C.; ALONI, S.; RITCHIE, R. O.; DAHMEN, U. e ZETTL, A. **Carbon Nanotubes as Nanoscale Mass Conveyors.** *Nature*, v. 428, p. 924-927, 2004.

ROLLMANN, G.; ROHRBACH, A.; ENTEL, P. e HAFNER, J. **First-Principles Calculation of the Structure and Magnetic Phases of Hematite.** *Physical Review B*, v. 69, n. 165107, p. 1-12, 2004.

RÜDINGER, W. **Chlorophyll Metabolism: From Outer Space Down to the Molecular Level.** *Phytochemistry*, v. 46, n.7, p. 1151-1167, 1997.

RÜDINGER, W. e SCHOCH, S. **Chlorophylls.** In: GOODWIN, T. W. ed. *Plant Pigments*. San Diego: Academic Press, 1988. p. 1-53.

SAAVEDRA, R. J. **Medidas Preventivas y de Control para Nanopartículas y Nanomateriales.** Madrid: Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud (ISTAS), 2008. p. 3-23.

SADAOKA, Y.; RODRIGUEZ, N. V. e TAGLIATESTA, P. **Optochemical HCl Gas Detection Based on Zinc Tetrabromotetraphenylporphyrin Dispersed in Ethyl Cellulose.** *Chemistry Letters*, v. 24, n. 7, p. 509-511, 1995.

SADAOKA, Y.; SAKAI, Y.; TAGLIATESTA, P. e BOSCHI, T. **Optochemical HCl Gas Detection Based on Tetraphenylporphine Dispersed in Ethyl Cellulose.** *Chemistry Letters*, v. 24, n. 10, p. 907-909, 1995.

SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G. e DRESSELHAUS, M. S. **Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules.** *Applied Physics Letters*, v. 60, n. 18, p. 2204-2206, 1992.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G. e DRESSELHAUS M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes.** Covent Garden, London: Imperial College Press, 1998.

SANKEY, O. F. e NIKLEWSKI, D. J. **Ab Initio Multicenter Tight-Binding Model for Molecular-Dynamics Simulations and Other Applications in Covalent Systems.** *Physical Review B*, v. 40, n. 6, 1989.

SCHEIDT, P. **Inovações Tecnológicas Animam Mercado de Energia Solar.** Albânia, 28 jul. 2008. Disponível em: <<http://www.rts.org.br/noticias/destaque-4/inovacoes-tecnologicas-animam-mercado-de-energia-solar>> Acesso em: 22 jan. 2009.

SCHNITZLER, M. C.; OLIVEIRA, M. M.; UGARTE D. e ZARBIN, A. J. G. **One-Step Route to Iron Oxide-Filled Carbon Nanotubes and Bucky-Onions Based on the Pyrolysis of Organometallic Precursors.** *Chemical Physics Letters*, v. 381, n. 5-6, p. 541-548, 2003.

SCHUCH, F. F.; BEVILAQUA, R. C. A. e FAGAN, S. B. **Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Nanotubos de Carbono e Aplicação como Carreadores de Fármacos.** *Disciplinarum Scientia*, v. 8, n.1, p. 95-105, 2007.

SHIOI, Y.; MASUDA, T.; TAKAMIYA, K. e SHIMOKAWA, K. **Breakdown of Chlorophylls by Soluble Proteins Extracted from Leaves of *Chenopodium Album*.** *Journal of Plant Physiology*, v. 145, n. 4, p. 416-421, 1995.

SILVA, I. Z. **Interação da Molécula de Oxigênio com um Nanotubo Semicondutor de Carbono.** Santa Maria: UFSM, 2002. Dissertação (Mestrado em Física), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Maria, 2002.

SILVA, L. B. **Campos Elétricos Transversais sobre Nanotubos de Carbono: Um Estudo de Primeiros Princípios.** Santa Maria: UFSM, 2008. Tese (Doutorado em Física), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

SMITH, K. M.; GOFF, D. A. e SIMPSON, D. J.; **Meso Substitution of Chlorophyll Derivatives: Direct Route for Transformation of Bacteriopheophorbides *d* into Bacteriopheophorbides *c*.** *Journal of The American Chemical Society*, v. 107, p. 4946-4954, 1985.

SMITH, V. C.; BATTY, S. V.; RICHARDSON, T.; FOSTER, K. A.; JOHNSTONE, R. A. W.; SOBRAL, A. J. F. N. e GONSALVES, A. M. D'A. **Chlorine Sensing Properties of Porphyrin Thin Films.** *Thin Solid Films*, v. 284-285, p. 911-914, 1996.

SOARES, R. R. S. **Estudo das Propriedades da Clorofila *a* e da Feofitina *a* Visando a Terapia Fotodinâmica.** Maringá: UEM, 2006. Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, 2006.

SOBOLEWSKI, A. L. e DOMCKE, W. **Ab Initio Study of the Energetics of Photoinduced Electron and Proton Transfer Process in a Bio-Inspired Model of Photochemical Water Splitting.** *Chemical Physics Letters*, v. 479, n. 1-3, p. 144-148, 2009.

SOLER, J. S.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCÍA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJÓN, P. e SÁNCHEZ-PORTAL, D. **The SIESTA Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745-2779, 2002.

SORESCU, D. C.; JORDAN, K. D. e AVOURIS, P. **Theoretical Study of Oxygen Adsorption on Graphite and the (8,0) Single-walled Carbon Nanotube.** *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 45, p. 11227-11232, 2001.

SOUZA FILHO, A. G. e FAGAN, S. B. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono.** *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.

STERN, E.; VACIC, A.; RAJAN, N. K.; CRISCIONE, J. M.; PARK, J.; ILIC, B. R.; MOONEY, D. J.; REED, M. A. e FAHMY, T. M. **Label-Free Biomarker Detection from Whole Blood.** *Nature Nanotechnology*, v. 5, n. 2, p. 138-142, 2010.

STERNBERG, E.D. e DOLPHIN, D. **General Introduction to Photodynamic Therapy.** *Tetrahedron*, v. 54, n. 17, p. 4151-4202, 1998.

STREIT, N. M.; CANTERLE, L. P.; CANTO, M. W. e HECKTHEUER, L. H. H. **As Clorofilas.** *Ciência Rural*, v. 35, n. 3, p. 748-755, 2005.

SUN, L.; GU, C.; WEN, K.; CHAO, X.; LI, T.; HU, G. e SUN, J. **A Gas Sensor Fabricated with Field-Effect Transistors and Langmuir-Blodgett Film of Porphyrin.** *Thin Solid Films*, v. 210-211, p. 486-488, 1992.

SUNDHOLM, D. **Interpretation of the Electronic Absorption Spectrum of Free-Base Porphin Using Time-dependent Density-functional Theory.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 2, p. 2275-2281, 2000.

SUPRIYATNO, H.; YAMASHITA, M.; NAKAGAWA, K. e SADAOKA, Y. **Optochemical Sensor for HCl Gas Based on Tetraphenylporphyrin Dispersed in Styrene-Acrylate Copolymers: Effects of Glass Transition Temperature of Matrix on HCl Detection.** *Sensors and Actuator B: Chemical*, v. 85, n. 3, p. 197-204, 2002.

SUSUMU, K.; FRAIL, P. R.; ARGIOLILLO, P. J. e THERIEN, M. J. **Conjugated Chromophore Arrays with Unusually Large Hole Polaron Delocalization Lengths.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 8380-8381, 2006.

TAIZ, L. e ZIEGLER, E. **Fisiologia vegetal.** 3.ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. p. 693 (Trad. SANTARÉM E. R. *et al.*)

TAKAMIYA, K.; TSUCHIYA, T. e OHTA, H. **Degradation Pathways of Chlorophylls, What Has Gene Cloning Revealed.** *Trends in Plant Science*, v. 5, n. 10, p. 426-431, 2000.

TANAKA, K.; IGARASHI, C.; TAGLIATESTA, P.; BOSCHI, T. e SADAOKA, Y. **Optochemical HCl Gas Detection Based on Tetraphenylporphine Dispersed in Ethyl Cellulose**. *Journal of Materials Chemistry*, v. 6, n. 6, p. 953-956, 1996.

TAYLOR, J. **Sensors and Nanosensors: An Overview**. *AZoNanotechnology Tech Brief*, Reino Unido, 27 jun 2005. Disponível em: <<http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1281>> Acesso em: 26 maio 2009.

THESS, A.; LEE, R.; NIKOLAEV, P.; DAI, H.; PETIT, P.; ROBERT, J.; XU, C.; LEE, Y. H.; KIM, S. G.; RINZLER, A. G.; COLBERT, D. T.; SCUSERIA, G. E.; TAMÁNEK, D.; FISCHER, J. E. e SMALLEY, R. E. **Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes**. *Science*, v. 273, n. 5274, p. 483-487, 1996.

TJONG, S. C. e CHEN, H. **Nanocrystalline Materials and Coatings**. *Materials Science and Engineering: Reports*, v. 45, p. 1-88, 2004.

TREDGOLD, R. H.; YOUNG, M. C. J.; HODGE, P. e HOORFAR, A. **Gas Sensors Made from Langmuir-Blodgett Films of Porphyrins**. *IEE Proceedings - Vision, Image and Signal Processing*, v. 132, n. 3, 1985.

TROULLIER, N. e MARTINS, J. L. **Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations**. *Physical Review B*, v. 43, n. 3, p. 1993-2006, 1991.

TZALENCHUK, A.; LARA-AVILA, S.; KALABOUKHOV, A.; PAOLILLO, S.; SYVÄJÄRVI, M.; YAKIMOVA, R.; KAZAKOVA, O.; JANSSEN, T. J. B. M. e KUBATKIN, V. F. S. **Towards a Quantum Resistance Standard Based on Epitaxial Graphene**. *Nature Nanotechnology*, v. 5, n. 3, p. 186-189, 2010.

UEHLING, E. A. e UHLENBECK, G. E. **Transport Phenomena in Einstein-Bose and Fermi-Dirac Gases**. *Physical Review*, v. 43, n. 7, p. 552-561, 1933.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A. e CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos - Simulação Computacional**. São Paulo, SP: Editora Livraria da Física, 2004.

WAGNER, M. **Structure and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline Metals**. *Physical Review B*, v. 45, n.2, p. 635-639, 1992.

WHITE, A.; HANDLER, P. e SMITH, E. L. **Principles of Biochemistry**. New York: Academic Press, 1968.

WICKS, G. G.; HEUNG, L. K. e SCHUMACHER, R. F. **Microspheres and Microworlds** In.: *American Ceramic Society Bulletin*, Westerville, 6 jun. 2008.

WOJCIECHOWSKI, S. **New Trends in the Development of Mechanical Engineering Materials**. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 106, n. 1, p. 230-235, 2000.

WÜTHRICH, K. L.; BOVET, L.; HUNZIKER, P. E.; DONNISON, I. S. e HÖRTENSTEINER, S. **Molecular Cloning, Functional Expression and Characterization of RCC Reductase Involved in Chlorophyll Catabolism**. *The Plant Journal: For Cell and Molecular Biology*, v. 21, n. 2, p. 189-198, 2000.

XING, S. K.; ZHANG, C.; AI, H. Q.; ZHAO, Q.; ZHANG, Q. e SUN, D. Z. **Theoretical Study of the Interactions of β -cyclodextrin with 2'-hydroxyl-5'-methoxyacetophone and Two of Its Isomers**. *Journal of Molecular Liquids*, v. 146, n. 1, p. 15-22, 2009.

YAKOBSON, B. e SMALLEY, R. **Fullerene Nanotubes: C_{1,000,000} and Beyond**. *American Scientist*, jul.-ago. 2007. Disponível em: <<http://www.americanscientist.org/issues/feature/fullerene-nanotubes-c1000000-and-beyond/1>> Acesso em: 20 maio 2009.

YAMASAKI, S. e MAKINO, T. **Sterilization by a Diamond LED**. *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, 5 mar. 2010. Disponível em: <http://www.aist.go.jp/aist_e/latest_research/2010/20100305/20100305.html> Acesso em: 5 maio 2010.

YUAN, H.-C.; SHIN, J.; QIN, G.; SUN, L.; BHATTACHARYA, P., LAGALLY, M. G. CELLER, G. K. e MA, Z. **Flexible Photodectors on Plastic Substrates by use of Printing Transferred Single-Crystal Germanium Membranes**. *Applied Physics Letters*, v. 94, n. 013102, p.1-3, 2009.

ZARBIN, A. J. G. **Química de (Nano)Materiais**. *Química Nova*, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZELADA-GUILLÉN, G. A.; RIU, J.; DÜZGÜN, A. e RIUS, F. X. **Immediate Detection of Living Bacteria at Ultralow Concentrations Using a Carbon Nanotube Bases Potentiometric Aptasensor**. *Angewante Chemie International Edition*, v.48, n. 40, p. 7334-7337, 2009.

ZERBINI, P. E. e GRASSI, M. **Chlorophyll Fluorescence And Gas Exchanges in 'Abbé Fétel' and 'Conference' Pears Stored in Atmosphere Dynamically Controlled with the Aid of Fluorescence Sensors**. In: *IX International Controlled Atmosphere Research*

Conference. International Society for Horticultural Science Acta Horticulturae, 1 abr. 2010, p.469-474.

ZHANG, M; FANG, S.; ZAKHIDOV, A. A.; LEE, S. B.; ALIEV, A. E.; WILLIAMS, C. D.; ATKINSON, K. R. e BAUGHMAN, R. H. **Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets**. *Science*, v. 309, n. 5738, p.1215-1219, 2005.

ZHANG, Y e DAI, H. **Formation of Metal Nanowires on Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes**. *Applied Physics Letters*, v. 77, n. 19, p. 3015-3017, 2000.

ZHANG, Y.; FRANKLIN, N. W.; CHEN, R. J. e DAI, H. **Metal Coating on Suspended Carbon Nanotubes and its Implication to Metal-Tube Interaction**. *Chemical Physics Letters*, v. 331, n. 1, p. 35-41, 2000.

ZHAO, J.; BULDUM, A.; HAN, J. e LU, J. P. **Gas Molecule Adsorption in Carbon Nanotubes and Nanotube Bundles**. *Nanotechnology*, v. 13, p. 195-200, 2002.

ZHU, X. Y.; LEE, S. M.; LEE, Y. H. e FRAUENHEIM, T. **Adsorption and Desorption of an O₂ Molecule on Carbon Nanotubes**. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 13, p. 2757-2760, 2000.

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](#)