

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Edvan Moreira

Encapsulamento de β -caroteno em Nanotubos de
Carbono Utilizando Modelagem Molecular

São Luís – MA, Brasil

2008

Edvan Moreira

Encapsulamento de β -caroteno em Nanotubos de
Carbono Utilizando Modelagem Molecular

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. David Lima Azevedo.

São Luís – MA, Brasil

2008

Moreira, Edvan.

Encapsulamento de [beta]-caroteno em nanotubos de carbono utilizando modelagem molecular / Edvan Moreira. - 2008. xi, 90f.

Orientador: David Lima Azevedo.

Impresso por computador (fotocópia).

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada, São Luís, 2008.

1. Nanotubo de carbono. 2. Nanotubos de carbono - dinâmica molecular. 3. Beta-caroteno. I. Azevedo, David Lima, orient. II. Título.

CDU 539.2:547.12

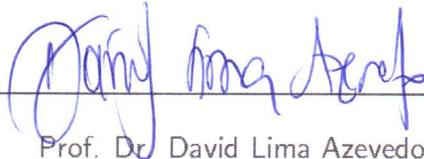
Edvan Moreira

Encapsulamento de β -caroteno em Nanotubos de
Carbono Utilizando Modelagem Molecular

Dissertação apresentada a Pós-Graduação de
Física da Universidade Federal do Maranhão
como parte dos requisitos para obtenção do
grau de Mestre em Física.

Aprovada em: 31/03/2008

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. David Lima Azevedo (Orientador)

Doutor em Física

Universidade Federal do Maranhão



Prof.ª. Dr.ª. Vólia Lemos Crivellenti

Doutora em Física

Universidade Federal do Ceará



Prof.ª. Dr.ª. Silvete Coradi Guerini

Doutora em Física

Universidade Federal do Maranhão

À minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas bênçãos de cada dia, fazendo com que eu tivesse a oportunidade de prosseguir nos meus estudos, me capacitando e sustentando nos momentos difíceis pelos quais sempre enfrentamos nesta vida passageira.

À minha mãe, M^a Edileusa Moreira, a melhor do mundo, que sempre esteve ao meu lado em cada momento da minha vida, incentivando, aconselhando, enfim, minha amiga e professora.

À minha esposa, Carolina F. S. Moreira por todo amor, compreendendo, ajudando, tendo paciência, fazendo parte desta minha vida.

Ao professor Dr. David Lima Azevedo, por seu trabalho de orientação, apoio, amizade, e orientações que serão lembradas para o resto de minha vida durante este curto período de realização deste trabalho.

À todos os professores do Departamento de Física, pela cooperação durante a minha formação acadêmica e em especial, aos professores: Prof^a. Dr^a. Maria Consuelo Alves Lima por ser a primeira pessoa a me incentivar a estudar durante o curso de graduação, logo nos primeiros períodos, visando um curso de Pós-Graduação e também por ser minha orientadora de Monografia, ao Prof. Dr. Humberto Filomeno da Silva Filho, por ter sido aquele que me ensinou os primeiros passos na área de pesquisa sendo meu orientador de Iniciação Científica e pela sua relevante contribuição à esta dissertação, compondo a Banca Examinadora na Qualificação. Também aos professores: Prof. Dr. Jerias Alves Batista, Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal e Prof. Dr. Carlos Alberto Feitosa, por terem contribuído significativamente na minha formação. À Prof^a. Dr^a Silvete Coradi Guerini e a Prof^a. Dr^a. Vólia Lemos Crivellenti por terem participado da Banca Examinadora desta Dissertação e contribuído com sugestões importantes.

Aos meus irmãos: Valéria Moreira de Sousa e Paulo Vitor Moreira de Sousa pelo

grande amor, amizade e respeito.

À Família Navis, por todo apoio e amor, durante esta caminhada cristã.

Aos meus amigos da Pós-Graduação (Arivaldo, Samir, Welber, Nilton, Eduardo Henrique, Raffael, Wanessa, Karl Marx, Edenshenco, Edson Firmino, Rafael Christ, Nívea Fernanda, Fernando Mouchereck, Carlos Eduardo, Paulo e Josberg. E aos meus companheiros de graduação: Alexsandra, Alinne, Frank, **Cleiton** *in memoriam*, Nobuiuki, Luzyanne, Márcio CECOM, Jorge Irineu, Heberval, Ricardo, Marcelo Tico, enfim, a todos. Também, aos amigos do LSIM: Fredson, Edson, José Edilson e Wesdney.

À todos da Coordenação de Pós-Graduação em Física.

Ao Laboratório de Simulação Computacional (LSIM), do CCET/UFMA, onde realizamos este trabalho.

Por fim, à FAPEMA, representada pelo Prof. Dr. Sofiani Labidi, pelo suporte financeiro durante esta Pós-Graduação.

Resumo

Desde sua descoberta, os nanotubos de carbono são vistos como um material altamente promissor para muitas aplicações. A combinação de nanotubos de carbono com outra molécula é a forma mais geral de se modificar suas propriedades. Novos métodos para controlar e sintonizar estas propriedades são necessários afim de se desenvolver suas potenciais aplicações. A funcionalização tem sido proposta como um dos processos capaz de se modificar as propriedades ópticas dos nanotubos de carbono, através de reação química "prende-se" a outra molécula na superfície do nanotubo. Entretanto, uma outra forma mais elegante de funcionalização se dá através do encapsulamento de moléculas no interior do nanotubo. Recentemente, foi realizado experimentalmente o encapsulamento da molécula do β -caroteno em nanotubos de carbono e foram constatadas mudanças no espectro de absorção. Neste trabalho realizamos simulações de dinâmica molecular usando campo de força universal afim de verificar se o encapsulamento do β -caroteno ocorre, e cálculos de Estrutura Eletrônica para verificar se há ou não transferências de carga no sistema. Os resultados obtidos da dinâmica molecular confirmam que o encapsulamento do β -caroteno ocorre nos 3 casos reportados experimentalmente por Yanagi e colaboradores.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, dinâmica molecular, β -caroteno, Estrutura Eletrônica, transferência de carga.

Abstract

From its discovery, the nanotubes of carbon are seen as material's highly promising for a lot of applications. The combination of nanotubes of carbon with other molecules is the most general form of modifying their properties. New methods to control and to tune these properties are necessary for the developing of their potentials applications. The functionalization has been proposed as one of the processes capable to modify the optical properties of the nanotubes of carbon, through chemical reaction "it is arrested" another molecule in the surface of the nanotube. However, another more elegant form of functionalization is through the encapsulation of molecules inside the nanotube. Recently, the encapsulation of the molecule of the β -carotene experimentally in nanotubes of carbon was accomplished and changes were verified in the absorption spectrum. In this work we performed simulations of molecular dynamics using field of similar universal force to test the encapsulation of the β -carotene, and calculations of Electronic Structure to verify charge transference. The obtained results of the molecular dynamics confirm that the encapsulation of the β -carotene happens in the three cases studied experimentally by Yanagi and collaborators.

Keywords: nanotubes of carbon, molecular dynamics, β -carotene, Electronic Structure, transfers of energy.

Sumário

1	Introdução	2
2	Nanotubos de Carbono	4
2.1	Átomo de Carbono	4
2.2	Grafite	5
2.3	Diamante	6
2.4	Carbono Amorfo	7
2.5	Fulerenos	8
2.6	Nanotubo de Carbono	11
2.6.1	Métodos de Síntese de Nanotubos de Carbono	14
2.6.2	Propriedades dos Nanotubos de Carbono (SWCNT's)	17
3	Metodologia	32
3.1	Introdução	32
3.2	Campos de Força em Mecânica Molecular	32
3.2.1	Modelos de Campo de Força Empíricos	33
3.2.2	Alguns Aspectos Gerais do Campo de Força em Mecânica Molecular	35
3.2.3	Contração e Estiramento de Ligações	37
3.2.4	Variação dos ângulos de ligações	40
3.2.5	Termos Torsionais	41
3.2.6	Tensão fora-de-plano	43

3.2.7	Termos Cruzados	43
3.2.8	Interações Eletrostáticas	46
3.2.9	Interações de van der Waals	47
3.3	Dinâmica Molecular	50
3.3.1	Modelos Simples em Dinâmica Molecular	50
3.3.2	Modelos com Potenciais Contínuos	51
3.3.3	Métodos de Diferenças Finitas	52
3.3.4	Iniciando uma Simulação em Dinâmica Molecular	54
3.4	Método Tight Binding baseado na Teoria do Funcional da Densidade [DFTB ⁺]	55
3.4.1	Teoria do Funcional da Densidade - DFT	57
4	Resultados	65
4.1	Introdução	65
4.2	Metodologia	67
4.3	Análise de Resultados	69
4.3.1	β -caroteno@SWCNT(11,9)	69
4.3.2	β -caroteno@SWCNT(12,7)	70
4.3.3	β -caroteno@SWCNT(13,5)	70
4.3.4	Alinhamento do β -caroteno ao eixo do tubo	71
4.3.5	Análise da Densidade de Estados	72
4.3.6	Análise da Distribuição de Cargas	75
5	Conclusões	78
	Apêndice A	87
	Anexo	90

Lista de Figuras

2.1	Formas de hibridização para o átomo de carbono: (a) hibridização sp (b) hibridização sp^2 e (c) hibridização sp^3	5
2.2	Representação da estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite [6].	6
2.3	Representação da estrutura cristalina do diamante.	7
2.4	(a) Representação da organização geométrica dos átomos entre dois cristais de TiO_2 (b) Representação da desorganização do carbono amorfo na posição dos átomos. Imagens obtidas com microscópio eletrônico de transmissão (TEM)- fonte: Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial (DEMGi)	8
2.5	Configuração da estrutura do fulereno C_{60}	9
2.6	Nanotubos de carbono de múltiplas camadas. Na esquerda 5 camadas e na direita 2 camadas [1]	11
2.7	Crescimento das pesquisas desde 1991. Pesquisa realizada na <i>Web of Science</i> com o tópico "carbon nanotubes".	12
2.8	Representação da formação de um nanotubo (SWCNT)	13
2.9	Nanotubos de carbono: a) DWCNT e b) SWCNT.	13
2.10	Ilustração do aparato experimental do método ablação por laser [21].	14
2.11	Ilustração do aparato para a produção de nanotubos e fulerenos [25]	15
2.12	Esquema ilustrativo do CVD [28]	16

2.13	Imagem de microscópio de varredura de SWCNT preparados sobre substratos de quartzo. (a) Nanotubos alinhados, normais à superfície do substrato e (b) Nanotubos depois da remoção de impurezas dos extremos dos tubos [29].	16
2.14	Vetores que caracterizam um nanotubo de carbono a partir de uma rede hexagonal bidimensional.	18
2.15	Estruturas para os SWCNT's: a figura (a) ilustra um nanotubo quiral (9,4); a figura (b) ilustra um zigzag (9,0) e a figura (c) ilustra um nanotubo armchair (5,5).	20
2.16	(a) Estrutura do grafeno no espaço real. O losango representa a célula unitária do grafeno, expressa pelos vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , envolvendo dois átomos, A e B. (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.	22
2.17	Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são os vetores da rede recíproca do nanotubo de carbono que correspondem a \vec{C}_h e \vec{T} , respectivamente.	23
2.18	Estruturas geométricas possíveis de nanotubos de camada simples: <i>armchair</i> , <i>zigzag</i> e <i>quiral</i>	24
2.19	Configurações de linhas de corte nas proximidades do ponto K. A primeira corresponde ao caso dos nanotubos metálicos e as outras correspondem a nanotubos semicondutores [34].	25
2.20	Estrutura de bandas de nanotubos (a) <i>armchair</i> (5,5) metálico; (b) <i>zigzag</i> (9,0) semicondutor de <i>gap</i> quase nulo e (c) <i>zigzag</i> (10,0) semicondutor [24].	28
2.21	(a) Plot de $E(k)$ para o nanotubo metálico 1D (9,6). O nível de Fermi está em $k = 0$. O comportamento geral das 4 bandas de energia interceptam em $k = 0$, típico do caso onde $d_R = d$ (Metal-1)[24] e (b) Plot de $E(k)$ para o nanotubo metálico 1D (7,4) com comportamento de 2 bandas degeneradas em k , onde $d_R = 3d$ (Metal-2)[24].	29

2.22	Densidade de estados eletrônicos 1D por célula unitária de uma folha de grafeno 2D de dois nanotubos <i>zigzag</i> ($n, 0$):(a)nanotubo semicondutor ($10, 0$), (b) e nanotubo metálico ($9, 0$)[43].	31
3.1	Carbono em hibridização sp^3 , sp^2 e sp	37
3.2	Forma geral do Potencial de Morse.	38
3.3	Contração/estiramento de ligação	39
3.4	Descrição mais apurada da curva de Morse incluindo o termo de quarta ordem.	40
3.5	Variação de ângulo entre ligações [65].	40
3.6	Variação de ângulo em uma ligação - torsão [65].	41
3.7	O Potencial torsional de acordo com os diferentes valores de V_n , n e γ	42
3.8	Tensão fora-de-plano [65].	43
3.9	Torsão ângulo-ângulo [65].	44
3.10	Estiramento Quadrático [65].	44
3.11	Interação ligação-ângulo quadrática [65].	45
3.12	Interação ângulo-ângulo quadrática [65].	46
3.13	Interação tensão fora-de-plano com tensão fora-de-plano [65].	46
3.14	O potencial de Lennard-Jones.	48
3.15	Os potenciais de esfera rígida e poço quadrado.	51
3.16	Ciclo de autoconsistência [92].	59
4.1	β -caroteno [$C_{40}H_{56}$]	66
4.2	<i>Frames</i> iniciais da Simulação: (a) β -caroteno e SWCNT (11,9) (b) β -caroteno e SWCNT (12,7) e (c) β -caroteno e SWCNT (13,5).	68
4.3	<i>Frame</i> final da otimização de geometria do β -caroteno@SWCNT(11,9)	70
4.4	<i>Frame</i> final da otimização de geometria do β -caroteno@SWCNT(12,7)	70
4.5	<i>Frame</i> final da otimização de geometria do β -caroteno@SWCNT(13,5)	71
4.6	Alinhamento do β -caroteno em SWCNTs (11,9), (12,7) e (13,5), respectivamente	72

4.7	Densidade de Estado do β -caroteno@SWCNT(11,9) normalizada pelo número total de estados.	73
4.8	Densidade de Estado do β -caroteno@SWCNT(12,7) normalizada pelo número total de estados.	74
4.9	Densidade de Estado do β -caroteno@SWCNT(13,5) normalizada pelo número total de estados.	75

Lista de Tabelas

2.1	Classificação das propriedades de estado sólido dos nanotubos, $\vec{C}_h = (n, m)$ [24].	29
4.1	Número de átomos nos sistemas β -caroteno+SWCNT's	69
4.2	Análise da Transferência de Carga no caso β -caroteno+SWCNT(11,9)	76
4.3	Análise da Transferência de Carga no caso β -caroteno+SWCNT(12,7)	76
4.4	Análise da Transferência de Carga no caso β -caroteno+SWCNT(13,5)	77

Capítulo 1

Introdução

Poucos materiais foram alvo de inúmeras pesquisas como os nanotubos de carbono. Descobertos a pouco tempo [1], possuem propriedades elétricas e mecânicas que os tornam um material promissor para muitas aplicações em virtualmente todas as áreas, da nanoeletrônica até estruturas bem fortes. Atualmente, esses nanotubos são produzidas em escala laboratorial e vendidos a décimos de grama. Contudo, por meio de técnicas experimentais e computadores modernos que executam programas de simulações, está garantida a possibilidade de pesquisa a nível molecular e pode-se criar estruturas mais complexas. Os nanotubos de carbono são materiais com propriedades eletrônicas e estruturais muito interessante, pois são gerados enrolando-se uma folha de grafite, chamada de grafeno. Dependendo da maneira em que são enrolados podem apresentar caráter metálico ou semicondutor.

A combinação de nanotubos de carbono com outra molécula é a forma mais geral de alterar suas propriedades. Por possuir uma superfície de natureza sensível [2], onde através dela se dá grande parte dos processos que modificam suas propriedades, novos métodos para controlar e sintonizar estas propriedades são necessários com o objetivo de se desenvolver suas potenciais aplicações. A funcionalização tem sido proposta como um dos processos capaz de modificar as propriedades ópticas dos nanotubos de carbono, através de reação

química "prende-se" a outra molécula na superfície do nanotubo. Há alguns efeitos colaterais nesse tipo de funcionalização, tais como, a criação de defeitos, o "quenching" da absorção e luminescência no nanotubo. Uma outra forma mais elegante de funcionalização se dá através do encapsulamento de moléculas no interior do nanotubo.

A principal motivação para elaboração desta dissertação foi decorrente dos resultados experimentais reportados a respeito do encapsulamento da molécula do β -caroteno em nanotubos de carbono [3]. Esta dissertação por possuir vários temas envolvidos está dividida da seguinte forma: No capítulo 2, discorreremos a respeito dos nanotubos de carbono, no capítulo 3 discorreremos a respeito das diversas metodologias empregadas, e nos capítulos 4 e 5 apresentamos os resultados e as respectivas conclusões.

Neste trabalho realizamos simulações de dinâmica molecular usando campo de força universal afim de verificar se o encapsulamento do β -caroteno ocorre.

Os resultados obtidos da dinâmica molecular confirmam que o encapsulamento do β -caroteno ocorre nos três casos reportados experimentalmente por Yanagi e colaboradores [3], sendo que, conforme o experimento, a molécula fica alinhada ao eixo do tubo após o encapsulamento. Também fez-se um estudo da transferência de carga do β -caroteno para os nanotubos (11,9), (12,7) e (13,5), que foram os casos abordados experimentalmente, na aproximação de Mulliken a transferência de carga foi desprezível, em torno de $0,01 e^-$. Para obtenção da transferência de carga e densidade de estados (DOS) utilizou-se o DFTB⁺, que é um código computacional com a metodologia *tight-binding* auto-consistente baseado em átomos descritos eletronicamente na aproximação DFT. Fez-se o cálculo da DOS da molécula β -caroteno isolada, de cada um dos seguintes nanotubos de carbono (11,9), (12,7) e (13,5) isolados, e a DOS de cada nanotubo com o β -caroteno encapsulado (sistemas β -caroteno@SWCNT's), normalizados pelo número total de estados.

Capítulo 2

Nanotubos de Carbono

2.1 Átomo de Carbono

Carbono vem do latim *carbōne* (carvão). É um elemento químico, símbolo C, de número atômico seis ($Z=6$) com massa atômica 12 u. É sólido a temperatura ambiente. Dependendo das condições de formação pode ser encontrado na natureza em diversas formas alotrópicas, carbono amorfo e cristalino em forma de grafite e diamante. Pertence à família 4A da tabela periódica, tem caráter não-metálico, tetravalente, possui seis elétrons, dois ocupam e completam a primeira camada estando fortemente ligados ao núcleo - "elétrons de caroço" e não participam das ligações químicas; já os outros quatro elétrons ficam na camada de valência, podendo formar quatro ligações com outros átomos.

Com essa configuração eletrônica, o carbono no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. Com esses quatro elétrons de valência, podem estar hibridizados de três formas diferentes; sp , sp^2 e sp^3 , mostrados na Figura 2.1. Esses orbitais híbridos justificam-se pela sobreposição dos orbitais s e p na camada de valência [4].

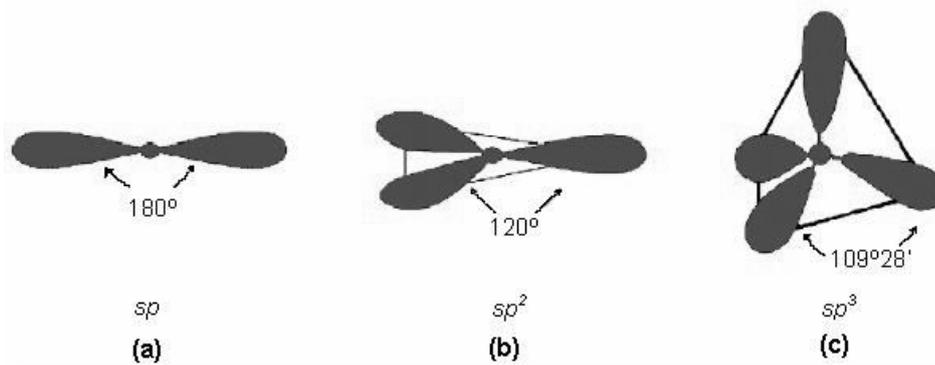


Figura 2.1: Formas de hibridização para o átomo de carbono: (a) hibridização sp (b) hibridização sp^2 e (c) hibridização sp^3 .

Por vários motivos o carbono é um elemento extraordinário. Devido às suas formas alotrópicas, o grafite e o diamante, por exemplo, dois materiais que, apesar de serem formados por arranjos de ligações covalentes entre átomos de carbono, têm características diferentes abrangendo uma das substâncias mais frágeis e baratas, e uma das mais duras e caras. Esse elemento pode ainda, formar estruturas fechadas, contendo dezenas de átomos, tal como fulerenos e nanotubos de carbono [5]. Inúmeras configurações e compostos podem ser formados com o carbono, justificando o constante interesse em seu estudo. O carbono, por ser um elemento extraordinário, possui diversas formas alotrópicas estáveis, como apresentamos a seguir.

2.2 Grafite

À pressão normal, o carbono tem a forma de grafite, estando cada átomo unido a outros três em um plano composto de células hexagonais (Figura 2.2); nesse estado, 3 elétrons se encontram em orbitais híbridos planos sp^2 , com a distância de ligação entre carbonos do plano igual a $1,42 \text{ \AA}$ e o quarto em um orbital p .

Entre os planos paralelos temos ligações fracas do tipo π (interações de van der Waals) com a distância de 3,35 Å, com relativa facilidade de deslizamento entre as camadas. O grafite é um condutor de eletricidade devido a mobilidade dos elétrons nas fracas ligações entre os orbitais do tipo π . Em temperatura ambiente e pressão atmosférica, o grafite tem a forma mais estável do carbono [6].

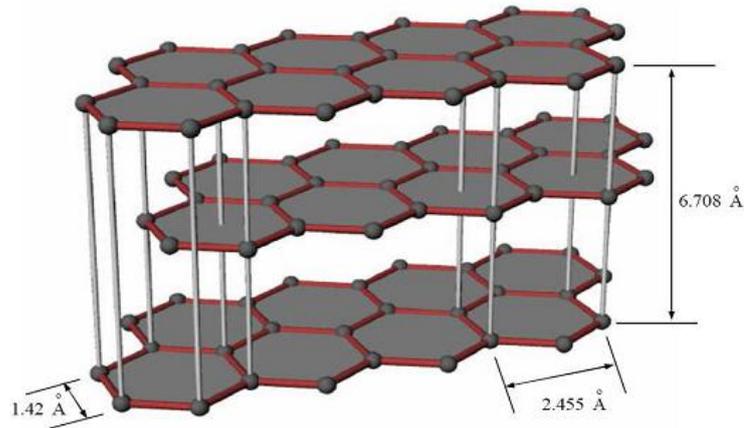


Figura 2.2: Representação da estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite [6].

2.3 Diamante

Sob pressões elevadas, o carbono adota a forma alotrópica de diamante, na qual cada átomo está unido a outros quatro átomos de carbono formando fortes ligações simples (C-C) com ângulos de $109,5^\circ$ entre si (hibridização sp^3), constituindo um modelo tridimensional cristalino. A distância entre os átomos de carbono é de 1,54 Å, sendo que, com essa estrutura, possui extrema dureza, com propriedades isolantes e elevado ponto de fusão. Sua reatividade química, devido à estrutura compacta de ligações C-C sp^3 (Figura 2.3) é muito menor do que a do grafite ou à do carbono amorfo.

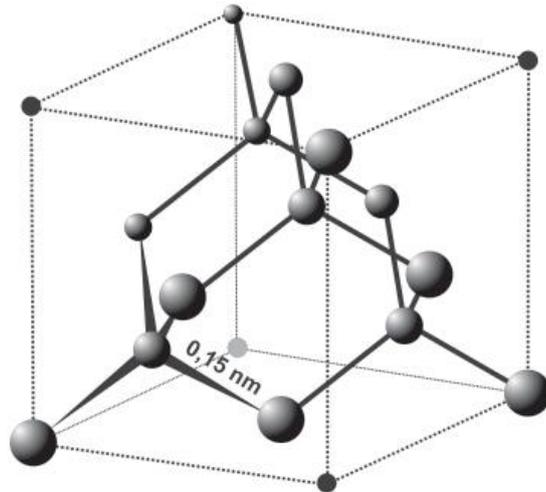


Figura 2.3: Representação da estrutura cristalina do diamante.

2.4 Carbono Amorfo

Na fase amorfa temos a caracterização composta pela falta de ordem de longo alcance na estrutura cristalina, com átomos em várias coordenadas. Com isso os átomos não estão ligados idealmente quimicamente, introduzindo componentes de stress e com deformidades significativas, fazendo disso uma estrutura oposta em relação aos alótropos de carbono.

Ilustramos a seguir (Figura 2.4) essa estrutura que é totalmente desorganizada, não havendo ordem nem de longo alcance, em contraposição aos materiais cristalinos que possuem uma estrutura organizada.

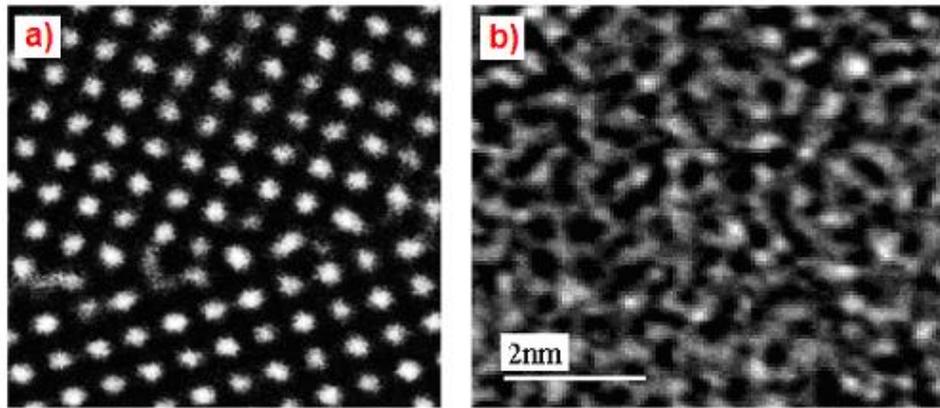


Figura 2.4: (a) Representação da organização geométrica dos átomos entre dois cristais de TiO_2 (b) Representação da desorganização do carbono amorfo na posição dos átomos. Imagens obtidas com microscópio eletrônico de transmissão (TEM)-fonte: Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial (DEMGi)

Os materiais amorfos são de interesse tecnológico e industrial, como em células de combustível e pigmentos, embora existam dificuldades no estudo teórico de propriedades desses sistemas, o que justifica os esforços para se conhecer as estruturas e propriedades dos mesmos.

2.5 Fulerenos

Os fulerenos foram descobertos em 1985 pelos pesquisadores: Harold W. Kroto, da Universidade de Sussex (Inglaterra); James R. Heath; Sean C. O'Brien; Robert F. Curl e Richard E. Smalley, estes da Universidade de Rice (Estados Unidos). Eles estavam estudando a síntese de compostos de carbono usando técnicas de vaporização a laser do grafite, interessados em explicar a formação de longas cadeias de carbono no espaço interestelar. Contudo, demonstraram a existência de uma nova família composta de carbono, que são os fulerenos, moléculas "ocas" de carbono, distribuídas em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de "bola de futebol" (*buckyballs*) [7].

Kroto e Smalley chamaram essa molécula de fulereno devido a observação na fase gasosa, constituído de 30 a 100 átomos de carbono, assemelhando-se com a cúpula geodésica determinada e montada pelo arquiteto R. Buckminster Fuller [8]. Em seguida, Krätschmer e colaboradores produziram grandes quantidades de fulerenos através do método de arco de corrente entre eletrodos de grafite sob alta pressão de Hélio. Essa possibilidade abriu um vasto campo de investigação para preparar fulerenos em grandes quantidades [9].

Os fulerenos são compostos contendo carbonos hibridizados sp^2 , mas não de uma forma linear como no grafite, e sim de uma forma distorcida, sendo que os carbonos se inclinam sobre si mesmos e formam uma estrutura fechada, diferentemente da estrutura do grafite, que é aberta. O exemplo mais conhecido de um fulereno "buckyball" é o C_{60} , conforme a Figura 2.5. Essa molécula é constituída de 60 átomos de carbono assemelhando-se a uma bola de futebol, com 20 hexágonos e 12 pentágonos com aproximadamente 7 Å de diâmetro [7]. Smalley, Kroto e Curl foram agraciados com o prêmio Nobel de química em 1996 por essa descoberta.

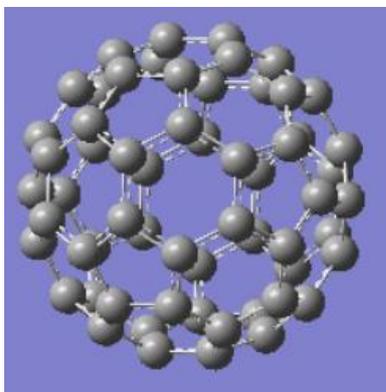


Figura 2.5: Configuração da estrutura do fulereno C_{60} .

As primeiras fotomicrografias dos fulerenos foram apresentadas por S. Iijima e colaboradores [10], em que mostrou pequenas partículas esféricas e concêntricas de carbono grafitizado de 30 a 70 Å de diâmetro. O espaçamento entre essas camadas concêntricas de carbono tinham 3,4 Å correspondendo a mais ou menos a distância entre os planos do grafite.

Logo, pesquisas que envolvessem os fulerenos tornaram-se crescentes após a sua descoberta, sobretudo no que diz respeito ao desenvolvimento de novos métodos de síntese, funcionalização e estudo de propriedades. Porém, o método mais eficiente para a síntese do mesmo é o método de arco de corrente entre eletrodos de grafite sob alta pressão de hélio [7]. Ocorreu assim, um grande interesse em estudos envolvendo a estabilidade química na presença de gases reativos [11], estudos envolvendo outros fulerenos correlatos, tais como o C_{20} , C_{28} , C_{32} , C_{70} , etc. [12, 13] e também, estudos envolvendo a incorporação de espécies dopantes no interior de sua estrutura [14].

A síntese de C_{60} e outros fulerenos são de grande interesse no estudo de novas estruturas formadas por grafite, tais como os *bucky-onions* constituídos por camadas esféricas e concêntricas [15] e os nanotubos de carbono que também são formados por camadas cilíndricas e concêntricas de grafite, discutidos a seguir.

2.6 Nanotubo de Carbono

Nanotubos de carbono são nanoestruturas únicas com propriedades mecânicas e eletrônicas notáveis. Essas novas moléculas foram mostradas pela primeira vez por Sumio Iijima em 1991, alguns anos após a descoberta do fulereno e constituem uma forma elementar de carbono [1]. Nesse trabalho, S. Iijima mostrou a formação de cilindros concêntricos, com as seguintes medidas: diâmetro interno e externo da ordem de $2,2 \text{ nm}$ e $4 - 30 \text{ nm}$, respectivamente; comprimento de até $1 \mu\text{m}$ e com espaçamento entre os tubos de $0,34 \text{ nm}$ (Figura 2.6). Esse novo material foi sintetizado usando técnicas semelhantes às utilizadas para a produção dos fulerenos, formando assim, os nanotubos de carbono de múltiplas camadas (**MWCNT** – *Multi-Walled Carbon Nanotube*) que foram observados pela primeira vez. Mais ou menos dois anos depois, S. Iijima publicou outro artigo, juntamente com Toshinari Ichihashi, cujo título era "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter" [16], onde descreveram a síntese de nanotubos de carbono de camada simples, chamado de **SWCNT** (*Single Wall Carbon Nanotubes*).

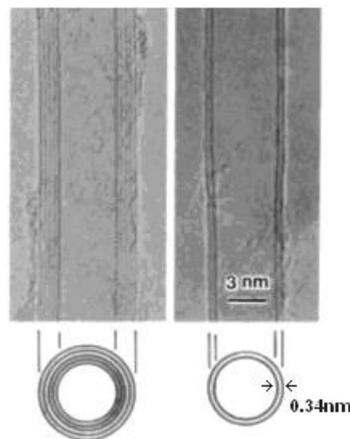


Figura 2.6: Nanotubos de carbono de múltiplas camadas. Na esquerda 5 camadas e na direita 2 camadas [1]

Na mesma época, obtiveram-se resultados similares, como o de Donald S. Bethune e colaboradores e W. Kratschmer e colaboradores [9, 17]. Com isso, vemos que a descoberta dos SWCNT representou uma enorme evolução em termos dos seus similares MWCNT, apresentando um destacado potencial como elementos básicos para um conjunto de dispositivos em nanoescala, bem como seu comportamento eletrônico ímpar. Devido às suas características, os nanotubos foram responsáveis por um número exponencial crescente de publicações relacionando pesquisadores da área de química e física (Figura 2.7).

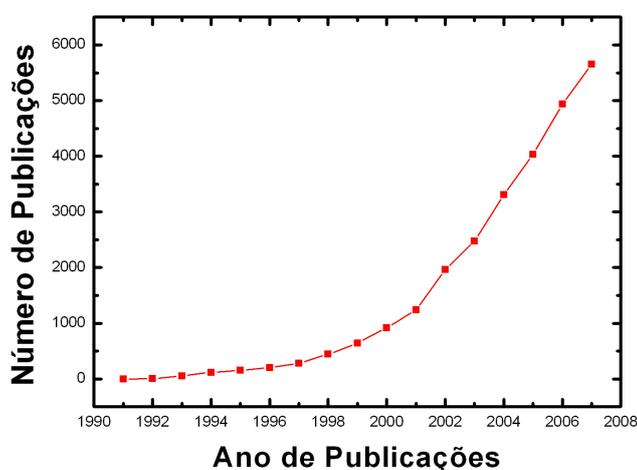


Figura 2.7: Crescimento das pesquisas desde 1991. Pesquisa realizada na *Web of Science* com o tópico "carbon nanotubes".

Desta forma, observamos sugestões de aplicações tecnológicas e especulações teóricas para a utilização dos nanotubos de carbono, pois são materiais rígidos, flexíveis e resistentes; além disso, podendo ser simultaneamente bons condutores, tanto de calor quanto de eletricidade.

Uma forma simples de gerar o nanotubo baseia-se em enrolar folhas de grafeno na forma de cilindros com diâmetros da ordem de um nanômetro (1 nm), sendo que a cavidade é oca (Figura 2.8). A força motriz utilizada para gerar nanoestruturas fechadas de carbono atribui-se à instabilidade do grafite em nanômetros, provocada pela alta energia das ligações

erráticas (*dangling bonds*) em átomos periféricos [18]. Essas folhas de grafite (grafeno) têm um arranjo bidimensional formado por hexágonos de átomos de carbono sp^2 , cujo empilhamento forma a estrutura do grafite.

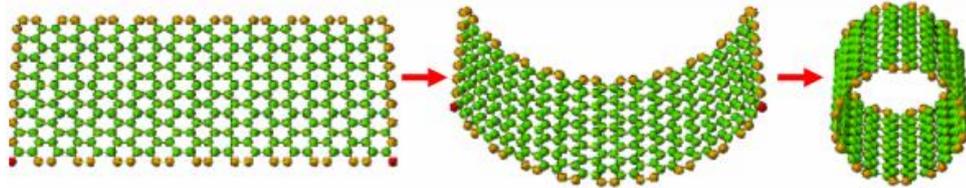


Figura 2.8: Representação da formação de um nanotubo (SWCNT)

Logo, os tubos MWCNT (Figura 2.6) que foram observados por S. Iijima são formados por múltiplas camadas de grafeno enroladas em forma de cilindros concêntricos. Tubos com duas camadas são conhecidos como *Double-Wall Carbon Nanotube* (DWCNT) (Figura 2.9a). E tubos SWCNT's (Figura 2.9b) são esses gerados por uma única folha de grafite.

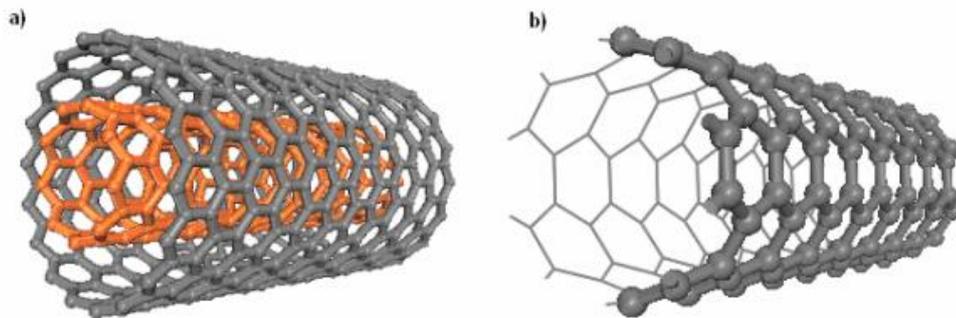


Figura 2.9: Nanotubos de carbono: a) DWCNT e b) SWCNT.

A síntese para grandes quantidades de nanotubos puros e de boa qualidade é indiscutivelmente desafiadora para os cientistas, pois se torna importante o desenvolvimento de métodos para sintetizar os nanotubos de carbono para obtenção de amostras homogêneas no que diz respeito à estrutura (MWCNT ou SWCNT), número de camadas (para MWCNT), pureza, diâmetro médio e orientação dos nanotubos (relacionando uns aos outros). A seguir mostramos, de forma sucinta, alguns métodos de síntese de nanotubo de carbono.

2.6.1 Métodos de Síntese de Nanotubos de Carbono

Após sua descoberta em 1991, os nanotubos de carbono vêm sendo sintetizados através de alguns métodos, tais como ablação por laser, descarga por arco voltaico, deposição química por vapor (CVD).

O método de ablação por laser (*laser ablation*) é um dos principais métodos para sintetizar os nanotubos de carbono e fundamenta-se na vaporização do grafite por meio de radiação laser numa atmosfera de gás inerte, hélio ou argônio de alta densidade, em temperaturas próximas de 1200 °C (Figura 2.10) [19–21].

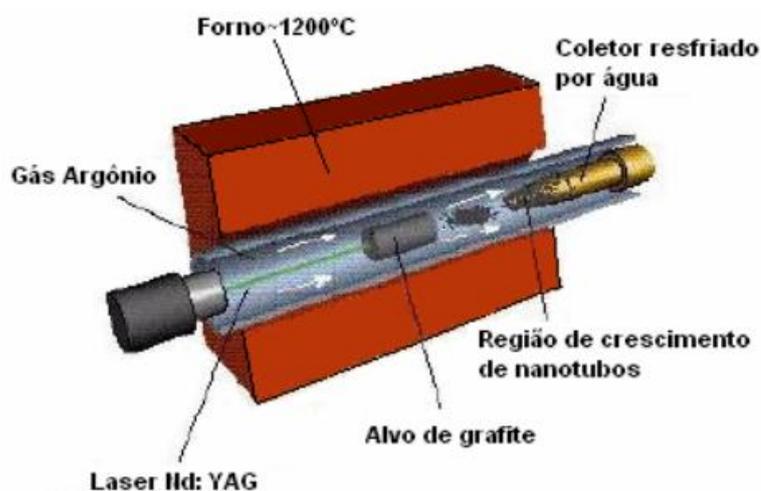


Figura 2.10: Ilustração do aparato experimental do método ablação por laser [21].

A ablação por laser foi o método inicial empregado para originar fulerenos na fase gasosa [7]. Nesse método, a vaporização do carbono da superfície de um bastão sólido de grafite ($d \sim 1,25 \text{ cm}$) ocorre em um fluxo de argônio (ou hélio) de velocidade de $0,2\text{--}2 \text{ cm/s}$ e pressão de 500 torr [22, 23].

O método de descarga por arco voltaico é outra forma de síntese, baseando-se numa descarga de arco elétrico, gerado entre dois eletrodos numa atmosfera de hélio ou argônio (gás inerte), usando metais catalisadores, gerando SWCNT, ou sem a presença destes obtendo-se

MWCNT [24], a temperatura de síntese é extremamente alta (3000-4000 °C). Esse método de descarga por arco voltaico foi utilizado por S. Iijima [1] para sintetizar os primeiros nanotubos. Porém, o método usado por S. Iijima foi diferente, em termos de reatores, da técnica de Kratschmer-Huffman [9] para a produção de C_{60} fazendo com que os eletrodos de grafite ficassem a uma distância pequena ($< 1 \text{ mm}$) ao invés de mantidos mais afastados. Com isso, parte do carbono evaporado do anodo foi condensado na haste do catodo como um depósito cilíndrico. Sendo no centro desse depósito que Iijima encontrou os nanotubos e as nanopartículas. Mas, essa técnica ainda apresentava resultados inferiores, em quantidade e qualidade, tendo sido aprimorada depois por T.W. Ebbesen e P.M. Ajayan [25], utilizando o aparato ilustrado na Figura 2.11.

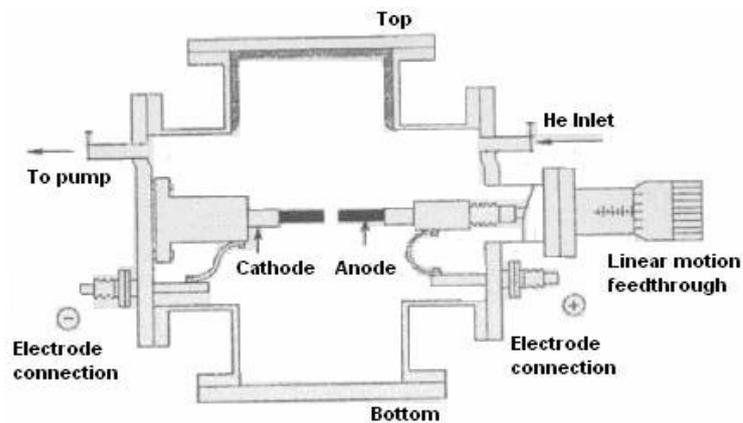


Figura 2.11: Ilustração do aparato para a produção de nanotubos e fulerenos [25]

Outro método importante é a deposição química por vapor (CVD) que permite obter os nanotubos de carbono (MWCNT e SWCNT) de diversas formas e sobre diferentes substratos. É um método mais viável financeiramente, comparado com o método de ablação por laser (laser pulsado) e de descarga por arco voltaico [9]. O processo envolve a reação de decomposição de um precursor de carbono (hidrocarboneto insaturado), na presença de um catalisador metálico (Fe, Co, Ni) em condições normais de temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera inerte [26, 27], conforme a Figura 2.12. Esse catalisador utilizado por ser gerado (*in situ*) no processo ou ser previamente suportado sobre um substrato adequado.

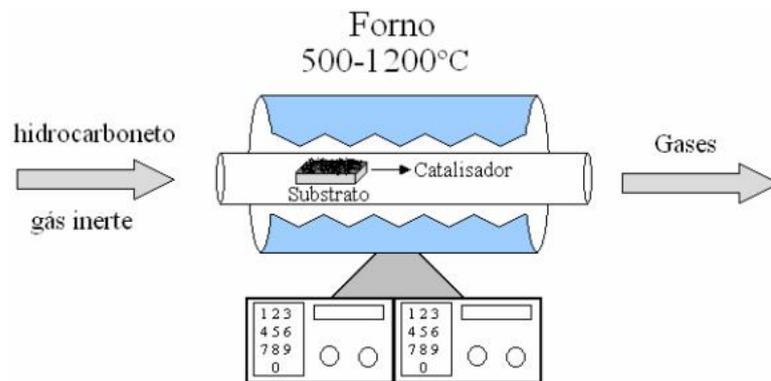


Figura 2.12: Esquema ilustrativo do CVD [28]

Os métodos de CVD produzem nanotubos, expressivamente, de alta pureza, mais elaborados tais como verticalmente alinhados, com diferentes diâmetros e comprimentos quase iguais, quando comparado com as outras técnicas descritas anteriormente [29]. No entanto, a menor temperatura empregada neste método, tende a produzir nanotubos com defeitos em suas pontas e paredes. Se, tais defeitos forem prejudiciais à aplicação desejada, um pós-tratamento a altas temperaturas e em atmosfera inerte pode ser realizado para sua eliminação [30]. Contudo, novas técnicas de evaporação de carbono têm produzido MWCNT's com um bom índice de pureza (cerca de 95 %) e ótima qualidade, de 0,4 nm (diâmetro interno) à 5 nm (diâmetro externo) utilizando plasma de alta frequência [31].

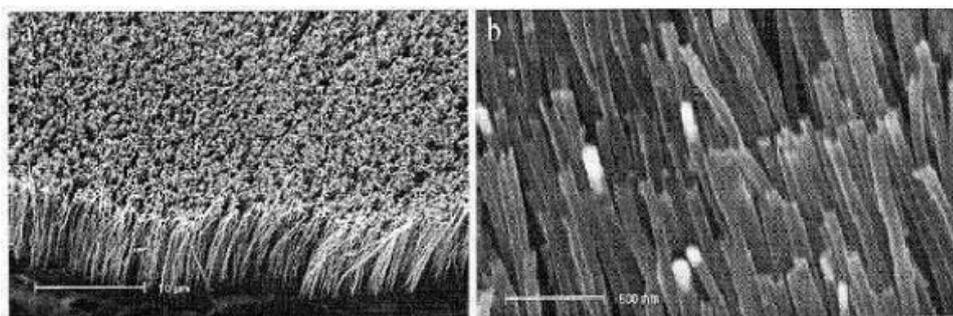


Figura 2.13: Imagem de microscópio de varredura de SWCNT preparados sobre substratos de quartzo. (a) Nanotubos alinhados, normais à superfície do substrato e (b) Nanotubos depois da remoção de impurezas dos extremos dos tubos [29].

2.6.2 Propriedades dos Nanotubos de Carbono (SWCNT's)

Existe um grande interesse em estudar os nanotubos de carbono, devido às magníficas propriedades eletrônicas e estruturais que esses materiais apresentam. Como já visto, os nanotubos de carbono são folhas de grafite enroladas na forma de um cilindro, como aproximadamente 1 *nm* de diâmetro. Com suas surpreendentes propriedades estruturais e eletrônicas podemos vislumbrar e constatar aplicações de nanotubos em muitas áreas de atividade humana seja no presente ou no futuro. Contudo, verifiquemos em síntese as propriedades dos SWCNT's, começando primeiramente pelas propriedades estruturais e depois com as propriedades eletrônicas.

Propriedades Estruturais

A maneira de definirmos a estrutura de um nanotubo de carbono (SWCNT) como uma folha de grafeno enrolada na forma de um cilindro, gerando um nanotubo, depende de como essa folha de grafeno é enrolada, constituindo assim, do ponto de vista de simetria, dois tipos de nanotubos: nanotubos "quirais" e nanotubos "aquirais" que podem ser *armchair* ou *zigzag* [24].

Utilizando a estrutura do grafeno, rede hexagonal bidimensional (Figura 2.14), descrevemos a estrutura dos nanotubos. Sendo que, a célula unitária é definida pelo vetor quiral \vec{C}_h , escrito em termos dos vetores de rede do grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 mediante os números inteiros (n, m) que caracterizam a estrutura do nanotubo, e pelo vetor de translação \vec{T} ao longo de seu eixo principal.

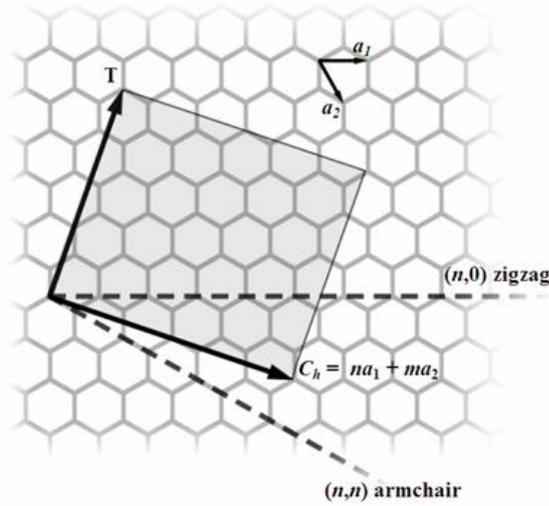


Figura 2.14: Vetores que caracterizam um nanotubo de carbono a partir de uma rede hexagonal bidimensional.

Relacionando os vetores de base (\vec{a}_1 e \vec{a}_2) e o parâmetro de rede a , teremos:

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3} \cdot a_{C-C} = \sqrt{3} \cdot (1,42) = 2,46 \text{ \AA} \quad (2.1)$$

onde, $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ é a distância $C - C$ entre os primeiros vizinhos na folha de grafeno.

Sabendo que, o vetor quiral \vec{C}_h liga dois pontos cristalograficamente análogos ao longo da circunferência do tubo, ele é definido por [24]:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (2.2)$$

onde, n e m são inteiros e $0 \leq m \leq n$.

Levando em consideração as coordenadas cartesianas x e y com o parâmetro de rede, os vetores (\vec{a}_1 e \vec{a}_2) podem ser expressos da seguinte forma:

$$\vec{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{j} \quad e \quad \vec{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{i} - \frac{a}{2}\hat{j} \quad (2.3)$$

O nanotubo também é caracterizado pelo seu diâmetro d_t e pelo ângulo quiral θ , nos quais estão associados ao comprimento do vetor quiral. O diâmetro do tubo é:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h}}{\pi} = \frac{\sqrt{3}}{\pi} a_{C-C} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.4)$$

O ângulo quiral formado entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 também está definido em termos dos números inteiros (n, m) , seguindo a definição do produto escalar:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| \cdot |\vec{a}_1|} \quad (2.5)$$

com,

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a \cos 30^\circ \hat{i} + a \sin 30^\circ \hat{j} \\ \vec{a}_2 = a \cos 30^\circ \hat{i} - a \sin 30^\circ \hat{j} \end{cases} \quad (2.6)$$

Finalmente temos a expressão para o ângulo quiral:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} \right) = \cos^{-1} \left(\frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \right) \quad (2.7)$$

onde, o valor de θ assume valores no intervalo $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$

Logo, para cada tipo de nanotubo temos:

- Nanotubo Quiral (Figura 2.15(a)) $(n > m > 0)$ e $\vec{C}_h \equiv (n, m)$ com $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$:

$$\cos \theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \quad (2.8)$$

- Nanotubo *Zigzag* (Figura 2.15(b)) com $\vec{C}_h \equiv (n, 0)$ e $\theta = 0^\circ$:

$$\cos \theta = \frac{2n}{2n} = 1 \quad (2.9)$$

- Nanotubo *Armchair* (Figura 2.15(c)) com $\vec{C}_h \equiv (n, n)$ e $\theta = 30^\circ$:

$$\cos \theta = \frac{3n}{2n\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (2.10)$$

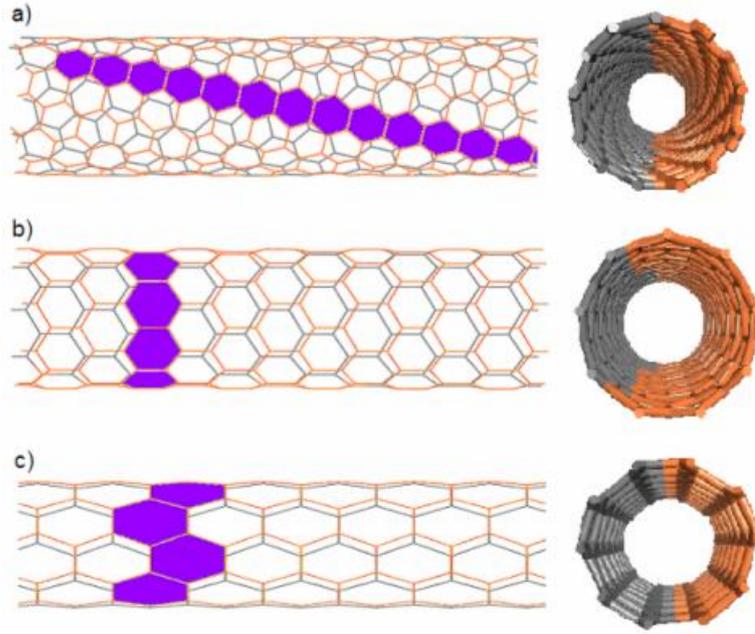


Figura 2.15: Estruturas para os SWCNT's: a figura (a) ilustra um nanotubo quiral (9,4); a figura (b) ilustra um zigzag (9,0) e a figura (c) ilustra um nanotubo armchair (5,5).

Os Vetores de Rede no Espaço Real

Definimos o vetor de rede, ou seja, o vetor translação \vec{T} , na direção do eixo principal do nanotubo que comprovam as propriedades de simetria dos nanotubos de carbono como sistemas unidimensionais. Os vetores \vec{T} e \vec{C}_h definem a célula unitária do nanotubo, sendo que o vetor translação é normal ao vetor quiral e definido por [24]:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (2.11)$$

onde, t_1 e t_2 são números inteiros em função dos índices n e m da forma:

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad e \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R} \quad (2.12)$$

onde, d_R é o máximo divisor comum de $2m + n$ e $2n + m$.

Considerando d como máximo divisor de m e n , podemos definir d_R como:

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n - m \text{ não for múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{se } n - m \text{ for múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (2.13)$$

O módulo de \vec{T} equivale fisicamente ao comprimento do tubo, logo:

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3} \cdot |\vec{C}_h|}{d_R} = \frac{a\sqrt{3}}{d_R} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.14)$$

A área da célula unitária do nanotubo é definida realizando o produto vetorial entre $|\vec{T} \times \vec{C}_h|$. E dividindo esse valor pela área da célula unitária do grafeno $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ obtemos o número de hexágonos (N_{hex}) na célula unitária do nanotubo, que se escreve como:

$$N_{hex} = \frac{|\vec{T} \times \vec{C}_h|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2}{d_R} (n^2 + m^2 + nm) = \frac{2L^2}{a^2 d_R} \quad (2.15)$$

onde, $L = |\vec{C}_h|$ representa o comprimento da circunferência do nanotubo.

Os Vetores de Rede no Espaço Recíproco

A determinação dos vetores da rede recíproca nos permite determinar a forma da rede recíproca, de fundamental importância na maioria dos estudos analíticos de estruturas periódicas. Uma de suas aplicações diretas é a determinação da primeira zona de Brillouin, que é importante no estudo de níveis eletrônicos em um potencial periódico [24].

Os vetores da rede recíproca do grafeno \vec{b}_1 e \vec{b}_2 podem ser estabelecidos a partir dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede real (expressões vistas anteriormente) por meio da relação:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.16)$$

onde, δ_{ij} é a delta de Kronecker. Sendo que, os vetores da rede recíproca são expressos por:

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2} \hat{i} + \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{j} \right) \quad e \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2} \hat{i} - \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{j} \right) \quad (2.17)$$

Nas Figuras 2.16 (a) e (b), temos as redes real e recíproca do grafeno, respectivamente. Observando também, a diferença entre a orientação dos hexágonos no espaço real (Figura 2.16(a)) e no espaço recíproco (Figura 2.16(b)).

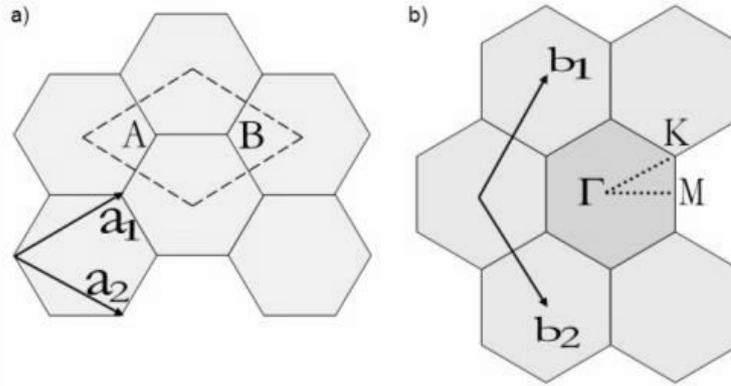


Figura 2.16: (a) Estrutura do grafeno no espaço real. O losango representa a célula unitária do grafeno, expressa pelos vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , envolvendo dois átomos, A e B. (b) Estrutura do grafeno no espaço recíproco mostrando os vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 e a zona de Brillouin por eles delimitada.

Sendo o nanotubo considerado como um cristal unidimensional com uma estrutura interna composta de $2N$ átomos na sua célula unitária e com uma simetria translacional escrita em termos do 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:

$$\begin{cases} \vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi \\ \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

com as seguintes expressões para esses vetores de onda,

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N} (-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2) \quad , \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N} (m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2) \quad (2.19)$$

onde, \vec{K}_1 é o vetor de onda contínuo ao longo do eixo do tubo e \vec{K}_2 é o vetor de onda discreto ao longo da circunferência, conforme a Figura 2.17.

Devido ao confinamento espacial na direção circunferencial do nanotubo, o vetor \vec{C}_h não se comporta como um vetor de translação, mas sim como um gerador de rotações puras. Logo, entendemos que a relação $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1$ somente é satisfeita para \vec{K}_1 sendo múltiplo de $\frac{2}{d_t}$.

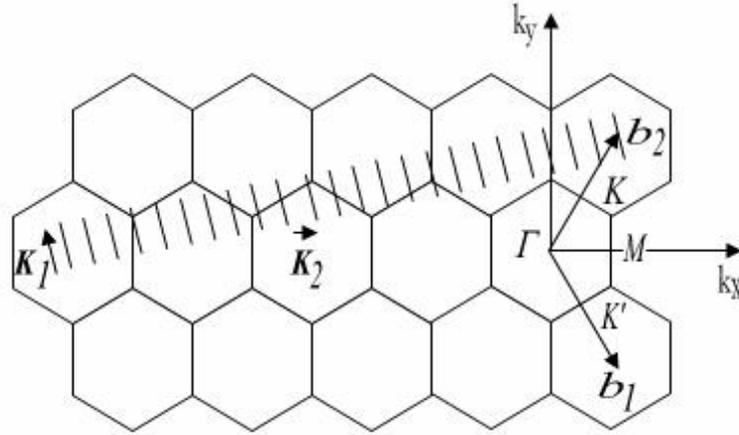


Figura 2.17: Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são os vetores da rede recíproca do nanotubo de carbono que correspondem a \vec{C}_h e \vec{T} , respectivamente.

Propriedades Eletrônicas

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono estão sujeitas ao diâmetro e quiralidade (helicidade), fazendo com que suas aplicações sejam muito visadas em dispositivos eletrônicos [32], pois a maneira de enrolar a folha de grafeno (Figura 2.18) influencia inteiramente na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas.

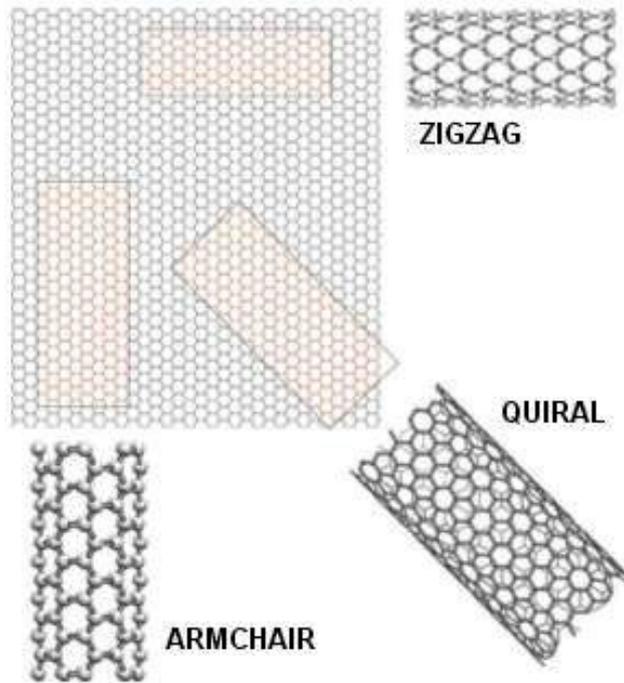


Figura 2.18: Estruturas geométricas possíveis de nanotubos de camada simples: *armchair*, *zigzag* e *quiral*.

Por meio da análise da primeira zona de Brillouin do grafeno podemos analisar as propriedades eletrônicas do nanotubos de carbono [24]. Sendo que as condições de contorno para os SWCNT's divergem das folhas de grafeno, as condições ao longo do eixo do tubo são iguais e o número de estados permitidos nessa direção é amplo, porém as condições de contorno periódicas ao longo da circunferência são finitas e o número de estados permitidos é limitado. Pois, as condições de contorno na direção circunferencial do espaço real formam a quantização dos vetores de onda \vec{k} na direção correspondente no espaço recíproco. Levando em conta que para cada hexágono da célula unitária do nanotubo existem duas linhas correspondentes aos valores acessíveis de \vec{k} no espaço recíproco, teremos a possibilidade de projetar sobre a zona de Brillouin do grafeno $2N$ linhas do nanotubo [33]. Para o caso de uma dessas linhas passar sobre um dos pontos K (Figura 2.19), existe no mínimo um valor de \vec{k} , no qual as bandas π e π^* se cruzam, indicando que o nanotubo é metálico, senão o nanotubo será semicondutor [24].

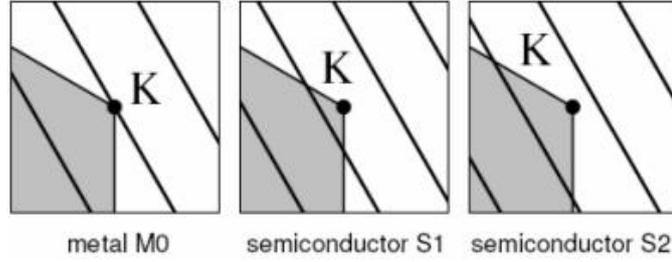


Figura 2.19: Configurações de linhas de corte nas proximidades do ponto K. A primeira corresponde ao caso dos nanotubos metálicos e as outras correspondem a nanotubos semicondutores [34].

Desta forma, os nanotubos de carbono apresentam comportamento metálico ou semicondutor, e essa propriedade está relacionada também com os parâmetros estruturais n e m , ou seja, com a diferença $(n - m)$. Os nanotubos do tipo *armchair* (n, n) são metálicos, todos do tipo *zigzag* $(n, 0)$ onde n é múltiplo de 3, são semicondutores de *gap* quase nulo (alguns pesquisadores os consideram metálicos), enquanto todos os outros do tipo *zigzag*, onde n não é múltiplo de 3 são semicondutores. Logo, como consequência das linhas de corte nas proximidades dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin, a metalicidade dos nanotubos de carbono do tipo *quiral* podem ser expressos, também, pela diferença $(n - m)$ ser ou não múltiplo de 3 [35]. Logo:

$$n - m = \begin{cases} 3p & \text{metálico} \\ 3p \pm 1 & \text{semicondutor} \end{cases} \quad (2.20)$$

onde, p é um número inteiro diferente de zero.

Observou-se que para os nanotubos semicondutores o *gap* de energia apresenta uma dependência com o inverso do diâmetro dos tubos. *Gap* de energia entre $0,4 - 1,0 \text{ eV}$ pode ser esperado para um SWCNT com diâmetros de $0,6$ à $1,6 \text{ nm}$ [36]. As propriedades eletrônicas de MWCNT sem impurezas são muito similares as do SWCNT, pois o acoplamento entre os cilindros é fraco, com interações de van der Waals.

A estrutura eletrônica do nanotubo pode ser obtida diretamente da estrutura eletrônica

do grafite 2D, considerando a discretização dos vetores de onda do nanotubo. A dispersão de elétrons para o nanotubo pode ser obtida aplicando as linhas de corte que formam a zona de Brillouin do nanotubo na estrutura eletrônica do grafite (Figura 2.17) e levando cada corte à primeira zona de Brillouin. Assim, pode-se escrever a dispersão de elétrons (estrutura de bandas) para o nanotubo da seguinte forma [24]:

$$E_\mu(k) = E_{g2D} \left(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1 \right) \quad (2.21)$$

onde, $(\mu = 0, \dots, N - 1, \text{ e } -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T})$

Como $N\vec{K}_1 = (-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)$ (equação (2.19)) é um vetor de rede, os pontos que definem $N\vec{K}_1$ são cristalograficamente equivalentes. E visto que, os inteiros t_1 e t_2 não possuem um divisor comum, todos os pontos $N - 1$ intermediários, separados por $2\pi/C = 2/d_t$, não podem ser equivalentes. Entretanto, os N vetores de onda não equivalentes $\mu\vec{K}_1$ ($\mu = 0, \dots, N - 1$) geram N vetores discretos e bandas de energia unidimensional.

As condições de contorno periódicas apropriadas usadas na equação (2.21), para obter os autovalores de energia (quantização) para um nanotubo armchair (n, n) define o menor número de vetores de onda permitidos $k_{x,q}$ na direção circunferencial:

$$n\sqrt{3}k_{x,q}a = 2\pi q \quad (2.22)$$

onde, $q = 1, \dots, 2n$.

Enquanto a componente do vetor k na direção do eixo permanece contínua. A substituição dos valores discretos permitidos para $k_{x,q}$ dada pela equação (2.22) na equação da Relação de Dispersão de Energia da folha de grafeno $E_q^a(k)$ [24] no caso do *armchair*, $\vec{C}_h = (n, n)$ [37] fica:

$$E_q^a(k) = \pm t \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right\}^{1/2} \quad (2.23)$$

com $(-\pi < ka < \pi)$ e $(q = 1, \dots, 2n)$.

Onde k é um vetor unidimensional na direção do vetor $\vec{K}_2 = (\vec{b}_1 - \vec{b}_2)/2$. Essa direção corresponde ao vetor do ponto Γ até K na zona de Brillouin do grafite bidimensional.

Na Figura 2.20(a) é mostrada a estrutura de banda do nanotubo *armchair* (5,5), onde vemos seis relações de dispersão das bandas de condução e um número equivalente para as bandas de valência. Todos os nanotubos *armchair* (n, n) são degenerados entre a banda de valência e a banda de condução em $k = \pm 2\pi/3a$, onde as bandas cruzam no nível de Fermi. Logo, para todos os nanotubos *armchair* espera-se que tenham caráter metálico, em analogia ao comportamento das folhas de grafeno 2D [24].

As bandas de energia $E_q^z(k)$ do nanotubo *zigzag* $\vec{C}_h = (n, 0)$ podem ser obtidas também da Relação de Dispersão de Energia do grafeno, escrevendo as condições de contorno periódicas em k_y como:

$$nk_{y,q}a = 2\pi q \quad (2.24)$$

onde, $q = 1, \dots, 2n$. Para render as relações de dispersão 1D para $4n$ estados para o nanotubo *zigzag* ($n, 0$):

$$E_q^z(k) = \pm t \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right) \right\}^{1/2} \quad (2.25)$$

com, $\left(-\frac{\pi}{\sqrt{3}} < ka < \frac{\pi}{\sqrt{3}}\right)$ e $(q = 1, \dots, 2n)$.

O resultado calculado das relações de dispersão 1D $E_q^z(k)$ para os nanotubos *zigzag* (9,0) e (10,0) são mostrados na Figura 2.20(b) e (c), respectivamente. Na Figura 2.20 observamos que não há um *gap* de energia para o nanotubo (9,0) em $k = 0$, visto que o nanotubo (10,0) certamente mostra um *gap* de energia de mais ou menos $1,0 \text{ eV}$. Especialmente no caso do nanotubo (10,0), há uma pequena dispersão na banda de energia de $E/t = \pm 1$. Em geral, para um nanotubo *zigzag* ($n, 0$) quando n é um múltiplo de 3, o *gap* de energia em $k = 0$ vai a zero; entretanto, quando n não é um múltiplo de 3, um *gap* de energia abre em $k = 0$. Entretanto, este resultado só é preciso para nanotubos de diâmetro grande. No caso de nanotubos de diâmetros pequenos ($d_t < 1,2 \text{ nm}$), efeitos de curvatura geram modificações em sua estrutura. Logo, rigorosamente apenas os nanotubos *armchair* (n, n) são metálicos. Por exemplo, nanotubos do tipo $(3p, 0)$ são de fato semicondutores, com um *gap* de energia na ordem de $10 - 100 \text{ meV}$, variando com $1/d_t^2$ [38]

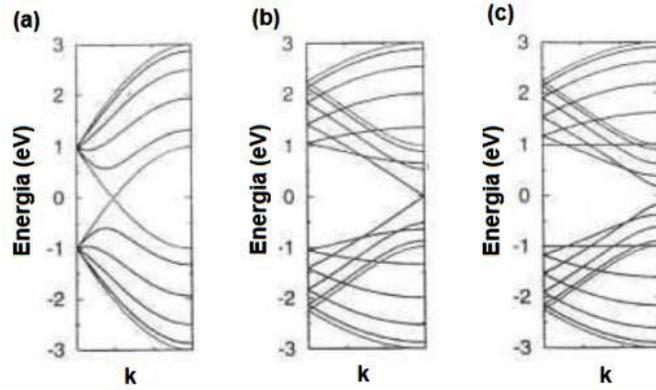


Figura 2.20: Estrutura de bandas de nanotubos (a) *armchair* (5,5) metálico; (b) *zigzag* (9,0) semiconductor de *gap* quase nulo e (c) *zigzag* (10,0) semiconductor [24].

A relação de dispersão para os nanotubos *quirais* obtem-se de maneira análoga. O resultado é mais complicado porque ocorre uma mistura das partes contínuas k e discretas q para os k_x e k_y . Em todos os casos, o nanotubo pode ser considerado metálico se $n - m$ for múltiplo de 3.

Os valores de k nas faixas de degenerescência para os nanotubos metálicos são $k = \pm 2\pi/3T$ ou $k = 0$ para os nanotubos *armchair* ou *zigzag*. Os mesmos valores de k mostram também a posição das aberturas (*gaps*) de energia para o caso geral dos tubos *quirais*. A seguir, mostram-se as relações de dispersão para os nanotubos *quirais* (9,6) e (7,4), respectivamente. E desde que $n - m$ é múltiplo de 3 em ambos os casos, esses dois nanotubos *quirais* são metálicos. E mais, os valores de k no nível de Fermi cruzam em $k = 0$ e $k = \pm 2\pi/3T$.

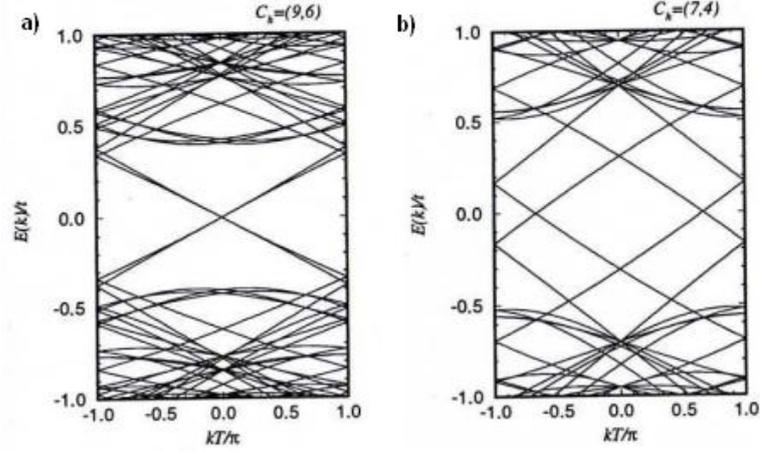


Figura 2.21: (a) Plot de $E(k)$ para o nanotubo metálico 1D (9,6). O nível de Fermi está em $k = 0$. O comportamento geral das 4 bandas de energia interceptam em $k = 0$, típico do caso onde $d_R = d$ (Metal-1)[24] e (b) Plot de $E(k)$ para o nanotubo metálico 1D (7,4) com comportamento de 2 bandas degeneradas em k , onde $d_R = 3d$ (Metal-2)[24].

Uma análise mais detalhada das relações de $E(k)$ para nanotubos quirais que são geralmente escritos conforme a equação (2.21) mostra que os nanotubos podem ser classificados em três categorias gerais [39, 40], dependendo de: (1) se $n - m$ é ou não múltiplo de 3, e (2) se $n - m$ é ou não múltiplo de $3d$, sempre que $n - m$ é um múltiplo de 3. Sendo que d é o máximo divisor comum de n e m em $\vec{C}_h = (n, m)$. Os três casos estão descritos na Tabela 2.1.

Propriedades	$\gcd(n - m, 3)$	d_R	Degenerescência*
Semicondutor	1	d	0 ($gap \propto 1/d_t$)
Metal-1	3	d	4 em $k = 0$
Metal-2	3	$3d$	2 em $k = \pm 2\pi/3T$

Tabela 2.1: Classificação das propriedades de estado sólido dos nanotubos, $\vec{C}_h = (n, m)$ [24].

A situação do Metal-1 na Tabela 2.1, corresponde ao caso em que $d_R = d$, onde d é o máximo divisor comum de n e m . Nesse caso, a degenerescência da banda no nível de Fermi (*Degenerescência no nível de Fermi. Quando é incluído o *spin* do elétron, o efeito de interação *spin-orbita* no carbono [41, 42] deve ser considerado.) ocorre em $k = 0$ e envolve 4 estados degenerados. Quando $d_R = 3d$, então m/d_R não é um inteiro, mas precisamente $m/d_R = \nu \pm 1/3$ (ν é um inteiro). No caso do Metal-2, a degenerescência ocorre em $k = \pm 2\pi/3T$. Os nanotubos metálicos *zigzag*, representados por $(3p, 0)$, estão na categoria Metal-1, enquanto os nanotubos *armchair* (n, n) estão na categoria Metal-2.

Uma propriedade importante para o estudo das propriedades eletrônicas dos nanotubos é a densidade de estados eletrônicos - DOS (*density of states*) que equivale ao número de estados eletrônicos em um dado intervalo de energia, por unidade de comprimento. A densidade de estados eletrônicos para o nanotubo de carbono é formada por singularidades, chamadas *singularidades de van Hove*, que em sistemas unidimensionais, são picos de alta densidade de estados eletrônicos [24, 43]. A densidade de estados eletrônicos para um nanotubo é calculada pela expressão [44]

$$n(E) = \frac{T}{2\pi N} \sum_i^N \int dk \delta(k - k_i) \left| \frac{\partial E^\pm(k)}{\partial k} \right| \quad (2.26)$$

onde o somatório é feito para as N bandas de valência (-) e de condução (+). Com a densidade de estados definida também formalmente através da integral da função delta sobre todos os vetores \vec{k} no volume da primeira zona de Brillouin. E proporcional ao inverso da derivada $\left| \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right|$.

Nas Figuras 2.22(a) e (b) são mostradas as densidades de estados eletrônicos para nanotubos semicondutores e metálicos, respectivamente, onde podemos observar a presença das *singularidades de van Hove* [24, 44]

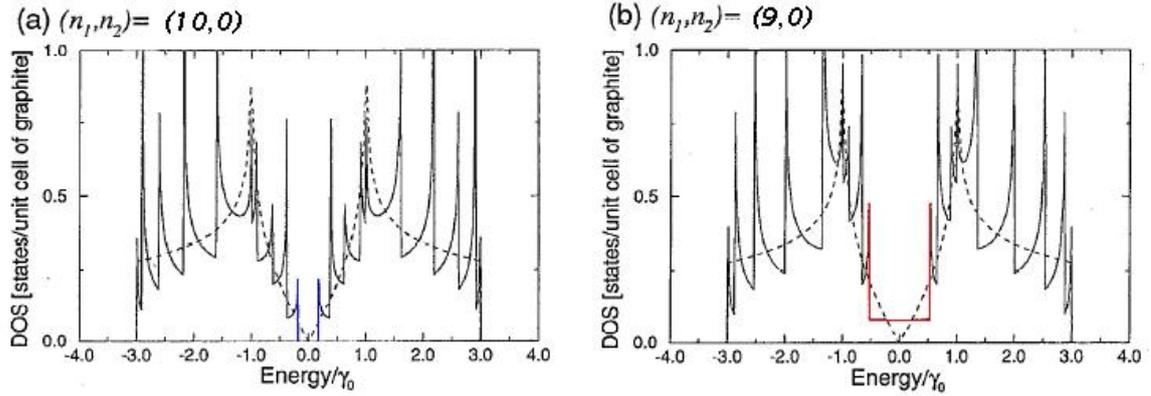


Figura 2.22: Densidade de estados eletrônicos 1D por célula unitária de uma folha de grafeno 2D de dois nanotubos *zigzag* $(n, 0)$:(a)nanotubo semicondutor $(10, 0)$, (b) e nanotubo metálico $(9, 0)$ [43].

A densidade de estados é interessante perto do nível de Fermi E_F localizado em $E = 0$ [45]. As curvas de densidade de estados eletrônicos mostram que os nanotubos metálicos possuem uma densidade de estados constante no nível de Fermi, uma vez que a dispersão de energia próxima ao nível de Fermi é linear. No caso de nanotubos semicondutores, a densidade de estados é zero no nível de Fermi, e existe um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução, que corresponde à energia de transição entre as primeiras *singularidades de van Hove*. Assim como a separação entre os vetores de onda na zona de Brillouin do nanotubo diminui com o aumento do diâmetro do nanotubo, a separação entre as singularidades também diminui.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Introdução

Afim de se obter os resultados desta dissertação foi necessário utilizar-se de diversas metodologias. Estudou-se os métodos associados à Dinâmica Molecular com Campo de Força universal, Mecânica Molecular, algoritmos de simulação, incluídos nos pacotes computacionais da Cerius2 utilizado para investigar o encapsulamento do β -caroteno em nanotubos de carbono. Outro pacote utilizado neste trabalho refere-se ao código DFTB⁺ usado para obtenção da transferência de carga e a análise de densidade de estados (DOS) no de cada um dos sistemas estudados.

3.2 Campos de Força em Mecânica Molecular

Vários problemas em modelagem molecular são bastante amplos para serem resolvidos empregando a Mecânica Quântica devido ao grande número de elétrons do sistema. Cálculos quânticos podem abranger um grande número de elétrons ou até mesmo todos os elétrons

de um sistema. Porém, seria irrealizável devido ao custo computacional para alguns casos. Os métodos de Campo de Força, também conhecidos como campos de Mecânica Molecular, ignoram os movimentos dos elétrons e calculam somente a energia de um sistema em função das posições dos núcleos. A mecânica molecular é então constantemente usada em cálculos de sistemas que contenham um número significativo de átomos [46]. Com a vantagem de um tempo computacional menor, a mecânica molecular pode fornecer resultados tão precisos quanto cálculos de Mecânica Quântica com respeito a propriedades estruturais do sistema. Entretanto, a Mecânica Molecular não prevê propriedades que dependam da distribuição eletrônica em uma molécula.

Diversos pacotes computacionais atribuem formas apropriadas para conceituar o campo de força de um determinado sistema. Dependendo do tipo de cada átomo em um sistema devem ser associadas várias formas funcionais de potenciais, tais como: estiramento de ligações químicas, a variação dos ângulos de ligações, torção, termos de Van der Waals, e assim por diante. Os parâmetros de cada campo de força são determinados a partir de resultados experimentais, onde diversas propriedades são estimadas pelo método de campo de força. Os parâmetros que reproduzem melhor os resultados experimentais estes são os que definem determinado campo de força.

O campo de força que usaremos com o objetivo de simular o encapsulamento do β -caroteno é descrito conforme a equação (3.1). Trata-se de um campo de força que acompanha o programa de simulações Cerius2, e é chamado de Campo de Força Universal (*Universal Forcefield*), sendo que os parâmetros são gerados com base em regras fisicamente realísticas. Diversos testes indicam que simulações de Dinâmica Molecular utilizando o Campo de Força Universal têm resultados aceitáveis em várias situações.

3.2.1 Modelos de Campo de Força Empíricos

A mecânica molecular é baseada em um modelo simples de interações através de um sistema de partículas considerando diversas interações, tais como: estiramento de ligações

(*stretching of bonds*), variação dos ângulos de ligações (*bending*), as rotações sobre ligações simples, termos cruzados e interações não-ligadas. Mesmo quando funções simples, iguais à lei de Hooke, são usadas para descrever essas contribuições, o campo de força pode ser perfeitamente aceitável. A transferência de parâmetros é uma característica primordial de um campo de força, pois permite que um conjunto de parâmetros desenvolvido para um pequeno número de sistemas moleculares seja aplicado a um grupo de sistemas mais complexos. As modelagens de campos de força atualmente utilizadas para sistemas moleculares podem ser interpretados em termos de algumas componentes de forças intra e intermoleculares do sistema [47].

Alterações nos valores de energia são associadas com o desvio dos comprimentos de ligações e dos ângulos de seus valores de equilíbrio. Logo, haverá uma função que descreve como a energia do sistema varia em função de parâmetros atribuídos às ligações, e finalmente haveria os termos do campo de força que descrevem a interação entre as partes não-ligadas do sistema. Em campos de forças mais sofisticados pode haver termos adicionais. Um exemplo interessante é o potencial relativo a estas interações, que assume a seguinte forma:

$$\begin{aligned}
V(\vec{r}_N) = & \sum_b D_b [1 - \exp(-a(b - b_0))]^2 + \sum_\theta H_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_\phi H_\phi [1 + s \cos(n\phi)] + \\
& + \sum_x H_x \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0) (b' - b'_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) + \\
& + \sum_b \sum_\theta F_{b\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'\phi} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \cos \phi + \\
& + \sum_x \sum_{x'} F_{xx'} \chi \chi' + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right)
\end{aligned} \tag{3.1}$$

onde $V(\vec{r}_N)$ representa a energia potencial, a qual é uma função da coordenada (\vec{r}) de N partículas.

O primeiro termo na equação (3.1) representa a interação entre os pares de átomos ligados, modelados pelo potencial harmônico que aumenta a energia à medida que o comprimento se desvia do valor referencial. O segundo termo é um somatório sobre todos os ângulos de valência na molécula (um ângulo de valência é o ângulo formado entre três átomos A-B-C na qual A e C são ambos ligados a B), modelados outra vez usando um potencial harmônico.

O terceiro termo na equação (3.1) é um potencial torsional que modela como a energia muda de acordo com os ângulos diedrais. Além de incluir os termos de cruzamento, tensão fora-de-plano, torção ângulo-ângulo, estiramento quadrático, interação ligação-ângulo quadrática, interação ângulo-ângulo quadrática, interação tensão fora-de-plano com tensão fora-de-plano. E por fim, a última contribuição associa-se as interações entre átomos não-ligados. Isto é calculado entre todos os pares (i e j) de átomos. Em um campo de força simples, os termos não-ligados são geralmente modelados usando um potencial de Coulomb para interações eletrostáticas e o potencial de Lennard-Jones para as interações de van de Waals [47].

3.2.2 Alguns Aspectos Gerais do Campo de Força em Mecânica Molecular

Para definir um campo de força não devemos especificar somente a forma funcional, mas também os parâmetros (isto é, as várias constantes, tais como D_b , a e σ_{ij} na equação (3.1)), pois, dois campos de força podem usar a mesma forma funcional, mas com parâmetros diferentes, e campos de força com diferentes formas funcionais, podem fornecer resultados com uma exatidão comparável.

Inicialmente, os campos de força em Mecânica Molecular são utilizados para identificar propriedades estruturais. Entretanto, eles também podem ser usados para o estudo de outras propriedades, como por exemplo, espectros moleculares do tipo vibracional/rotacional [47], porém com pouca precisão.

Um ponto importante que podemos observar é que os campos de força são empíricos, e que não existe uma forma correta para um campo de força, embora uma forma funcional que forneça resultados superiores à outra deva ser escolhida. Precisa-se levar em consideração que as formas funcionais utilizadas na Mecânica Molecular devem ser compatíveis em precisão e eficiência computacional, pois quanto mais sofisticado é o sistema, maior é a performance exigida do computador. Devido ao avanço tecnológico do desempenho dos computadores, a

Mecânica Molecular pode tratar sistemas cada vez mais complexos. Outro aspecto essencial envolve cálculos de minimização de energia e o cálculo da primeira e segunda derivadas da energia com relação às coordenadas atômicas.

Um conceito que é muito comum para a maioria dos campos de força é o tipo de átomo. Quando se prepara a entrada de dados (*input*) para cálculos de Mecânica Quântica é necessário especificar o número atômico do núcleo presente, juntamente com a geometria do sistema, a carga total e a multiplicidade do spin. Já para um campo de força, a carga total e a multiplicidade do spin não são explicitamente necessárias, mas é preciso especificar o tipo de átomo no sistema. Entretanto, campos de força reativos (que permitem modelar a quebra/formação de ligações) não têm essa necessidade, como por exemplo, o campo de Brenner-Tersoff [48, 49].

O tipo de átomo não informa apenas o número atômico do átomo, mas também informa sobre sua hibridização e algumas vezes o ambiente local. Por exemplo, é necessário na maioria dos campos de força, distinguir entre átomos de carbono com hibridização sp^3 (que possuem geometria tetraédrica), hibridização sp^2 (trigonais) e hibridização sp (lineares), conforme a Figura 3.1. Os parâmetros do campo de força serão expressos em função desses tipos de átomos. Logo, o ângulo de referência para um carbono tetraédrico será de $109,5^\circ$ e para um carbono trigonal será próximo de 120° .

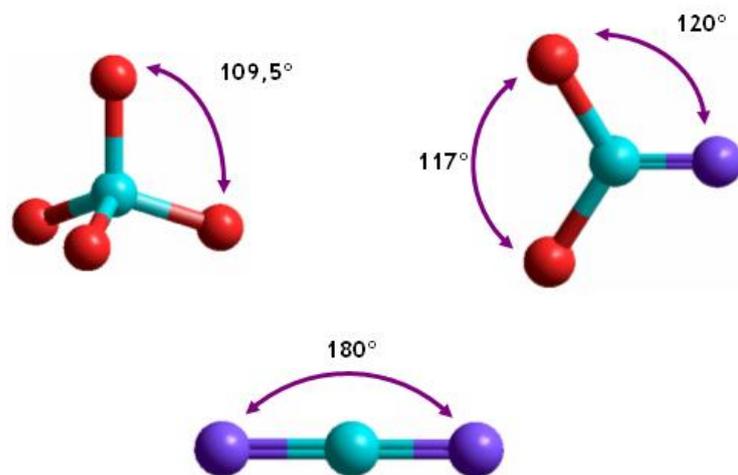


Figura 3.1: Carbono em hibridização sp^3 , sp^2 e sp .

Os tipos de átomos em alguns campos de força refletem o ambiente vizinho, assim como a hibridização pode ser estendida para alguns átomos. Por exemplo, os campos de força MM2, MM3 e MM4 de Allinger [50–61] são muito usados para cálculos de moléculas "pequenas" e distinguem os seguintes tipos de carbono: sp^3 , sp^2 , sp , carbonil, ciclopropano, ciclopropeno e íon de carbono. No campo de força AMBER de Kollman [62, 63] o átomo de carbono na junção entre o anel aromático de 5 e 6 membros é designado como um tipo de átomo diferente daquele em um anel de 5 membros, que é diferente do tipo em um anel de benzeno.

3.2.3 Contração e Estiramento de Ligações

Modelando a energia potencial de átomos ligados por meio do potencial de Morse [64]:

$$V(b) = D_b [1 - \exp(-a(b - b_0))]^2 \quad (3.2)$$

onde D_b é a profundidade do mínimo de energia potencial, $a = \omega \sqrt{\frac{\mu}{2D_b}}$, μ é a massa reduzida, ω é a frequência da vibração da ligação que está relacionada com a constante k pela relação $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ e b_0 é o valor da referência de ligação.

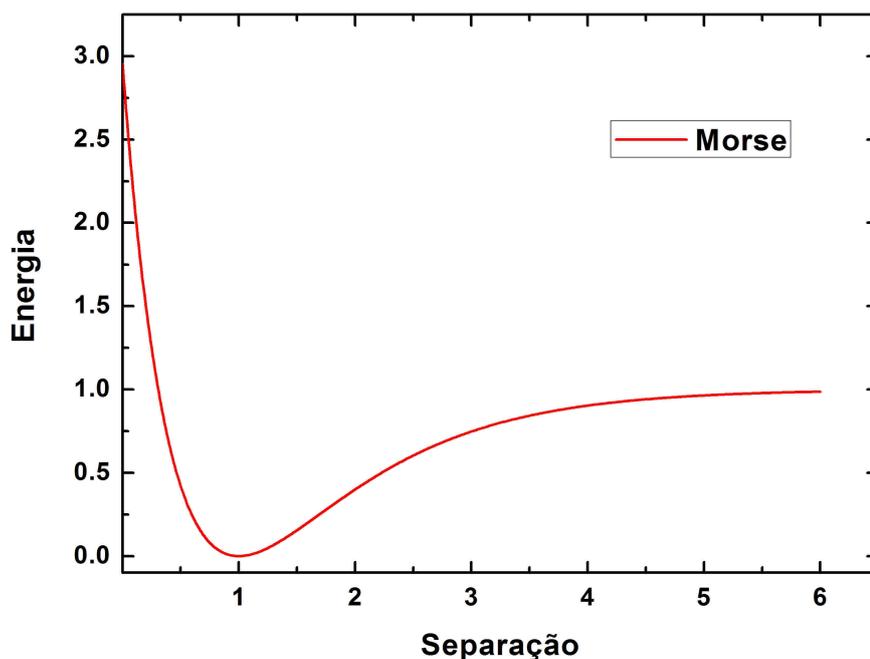


Figura 3.2: Forma geral do Potencial de Morse.

O potencial de Morse não é habitualmente utilizado em campos de força de Mecânica Molecular. A razão é porque ele precisa de três parâmetros a serem especificados para cada ligação, aumentando assim o custo computacional. Para cálculos de mecânica molecular, as expressões utilizadas são simplificadas, pois as ligações não se desviam de forma significativa de seus valores de equilíbrio. A aproximação mais elementar consiste na lei de Hooke:

$$V(b) = \frac{k}{2} (b - b_0)^2 \quad (3.3)$$

É enfatizado o uso do termo "comprimento de referência" (chamado também de "comprimento natural") para o parâmetro b_0 . Às vezes, este parâmetro é erroneamente chamado

de comprimento de "equilíbrio". Esse valor de referência do comprimento da ligação é o valor que a ligação assume quando todos os outros termos do campo de força são nulos. O comprimento de equilíbrio de uma ligação é definido como o valor assumido no mínimo de energia da estrutura, quando todos os outros termos do campo de força contribuem. As complexas interações entre os vários componentes em um campo de força significam que a ligação pode desviar do seu valor de referência para compensar outras contribuições para a energia.

A lei de Hooke é uma aproximação razoável do potencial em regiões próximas do ponto de mínimo da curva na Figura 3.2. Porém, esta aproximação se torna menos apurada à medida que se afasta do equilíbrio. Para uma descrição mais fiel, podemos incluir termos cúbicos e de ordem superior. O potencial para a contração-estiramento de ligações (Figura 3.3) pode ser escrito como:

$$V(b) = \frac{k}{2} (b - b_0)^2 \left[1 - k' (b - b_0) - k'' (b - b_0)^2 - k''' (b - b_0)^3 \dots \right] \quad (3.4)$$

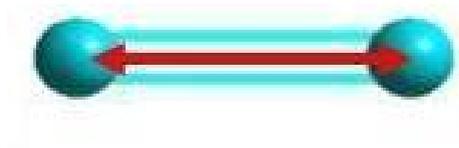


Figura 3.3: Contração/estiramento de ligação

Se a expansão incluir termos de segunda e terceira ordem (como no caso do campo MM2), ocorrerá um acréscimo indesejado (Figura 3.4). Pois, distante do valor de referência, a função cúbica passa por um máximo, o que causa um acréscimo indesejado no comprimento da ligação. Uma forma de eliminarmos isso é fazer uso da contribuição cúbica somente quando a estrutura está próxima da sua geometria de equilíbrio. Para obter uma descrição mais apurada da curva de Morse pode-se incluir também o termo de quarta ordem, como faz o campo de força MM3.

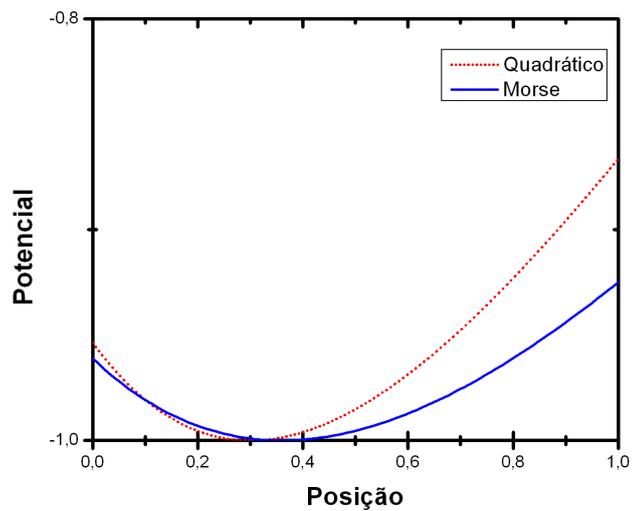


Figura 3.4: Descrição mais apurada da curva de Morse incluindo o termo de quarta ordem.

3.2.4 Variação dos ângulos de ligações

A variação dos ângulos (Figura 3.5) de seus valores de referência também é descrita freqüentemente usando um potencial harmônico:

$$V(\theta) = H_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.5)$$

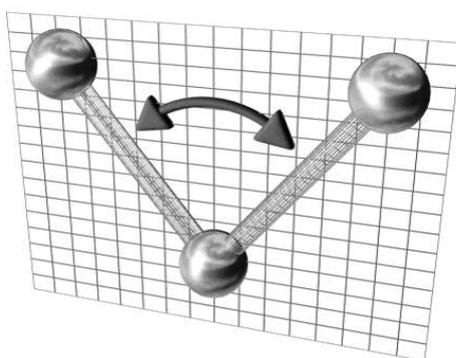


Figura 3.5: Variação de ângulo entre ligações [65].

A contribuição de cada ângulo é caracterizada por uma constante de força e um valor de referência. A energia necessária para distorcer um ângulo é muito menor comparada com a energia necessária para comprimir ou esticar uma ligação. Assim, como no termo do potencial para a contração-estiramento de ligações, a exatidão do campo de força pode ser aprimorada adicionando termos de ordem superior. Logo, a forma geral do termo de variação do ângulo será:

$$V(\theta) = \frac{k}{2} (\theta - \theta_0)^2 \left[1 - k' (\theta - \theta_0) - k'' (\theta - \theta_0)^2 - k''' (\theta - \theta_0)^3 \dots \right] \quad (3.6)$$

3.2.5 Termos Torsionais

Para compreendermos as torsões sobre as ligações químicas (Figura 3.6) é essencial conhecermos as propriedades de sistemas moleculares. A descrição do potencial torsional é baseada em quartetos de átomos ligados A-B-C-D no sistema. Os potenciais de torção são expressos quase sempre como uma expansão em série de cossenos. Uma forma funcional é:

$$V(\phi) = \sum_{n=0}^N \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] \quad (3.7)$$

onde, ϕ é o ângulo de torção e γ é o fator de fase que determina onde o ângulo de torção passa através de valor de mínimo.

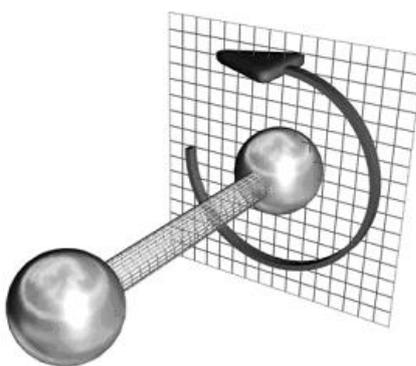


Figura 3.6: Variação de ângulo em uma ligação - torsão [65].

V_n ($H_\phi = \frac{V_n}{2}$) não pode ser considerado como uma altura da barreira, principalmente se há mais de um termo na expansão. Outros termos no campo de força contribuem para a

altura da barreira enquanto a ligação é girada, especialmente as interações não-ligadas entre os átomos 1 e 4. Entretanto, o valor V_n indica qualitativamente as barreiras relativas para a rotação. Por exemplo, V_n para ligação em uma amida será maior do que para uma ligação sp^3 entre dois átomos de carbono. O índice n indica a multiplicidade; esse valor dá o número de pontos de mínimo na função quando a ligação é girada em 360° . Exemplificando, considerando uma rotação em torno de uma ligação simples sp^3 entre dois átomos de carbono, pode ser representada por um termo torsional com $n=3$ e $\gamma=0^\circ$. Isso fornece mínimos para os ângulos de torção 60° , -60° e 180° e máximos em $\pm 120^\circ$ e 0° . Uma ligação dupla sp^2 entre dois átomos de carbono teria $n=2$ e $\gamma=180^\circ$, com mínimos em 0° e 180° . O valor de V_n é bem maior para uma ligação dupla do que para uma ligação simples. Na Figura 3.7, podemos observar a variação dos parâmetros V_n , n e γ em um potencial torsional:

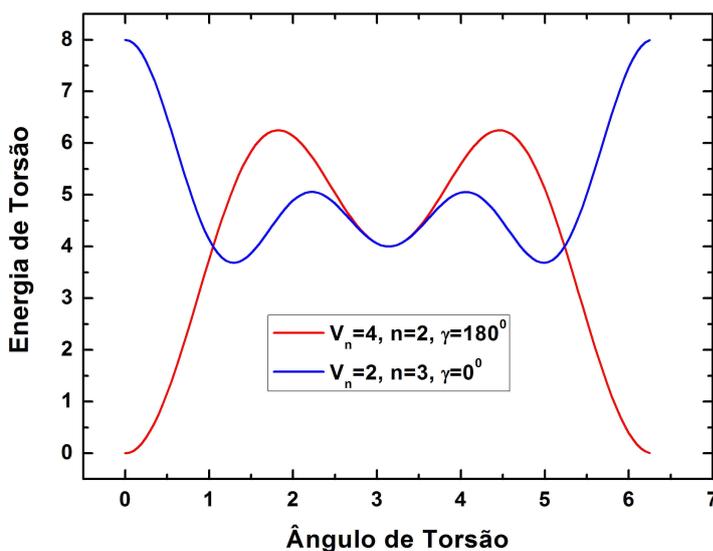


Figura 3.7: O Potencial torsional de acordo com os diferentes valores de V_n , n e γ .

3.2.6 Tensão fora-de-plano

Este termo também está associado às ligações (termos de valência), conforme a Figura 3.8, expresso pelo seguinte equação:

$$V(\chi) = \sum_{\chi} H_{\chi} \chi^2 \quad (3.8)$$

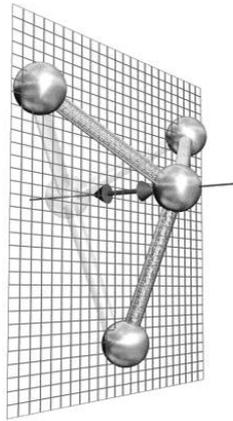


Figura 3.8: Tensão fora-de-plano [65].

3.2.7 Termos Cruzados

Representam a interação entre ligações atômicas próximas e cuja implementação é razoavelmente nova.

Torsão ângulo-ângulo

Compreende torsões sobre as ligações químicas, com variação de ângulos de seus valores de referência (Figura 3.9) e expresso da seguinte forma:

$$V = \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'\phi} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \cos \phi \quad (3.9)$$

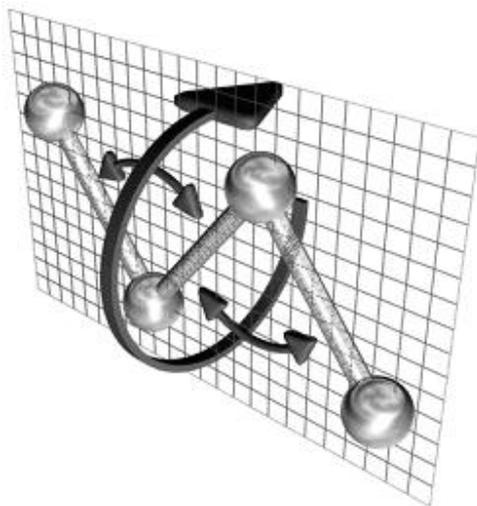


Figura 3.9: Torsão ângulo-ângulo [65].

Estiramento Quadrático

Envolve contração-estiramento de ligações químicas de ordem quadrática, conforme a Figura 3.10, expresso em termos dos comprimentos de ligação da seguinte forma:

$$V = \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0) (b' - b'_0) \quad (3.10)$$



Figura 3.10: Estiramento Quadrático [65].

Interação ligação-ângulo quadrática

Executa movimentos de contração-estiramento simultaneamente a variação de ângulo das ligações químicas (Figura 3.11), descrito pela expressão a seguir:

$$V = \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0) \quad (3.11)$$

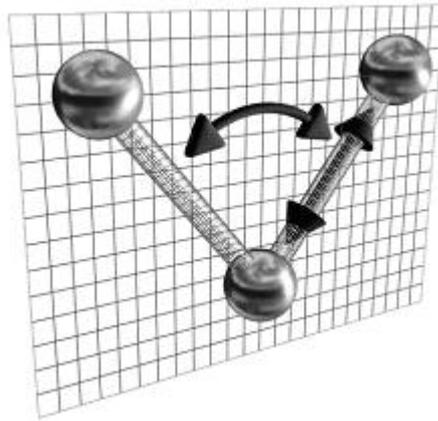


Figura 3.11: Interação ligação-ângulo quadrática [65].

Interação ângulo-ângulo quadrática

Descreve a variação de ângulos simultaneamente em ligações químicas próximas, mostrado na Figura 3.12, escrito como:

$$V = \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \quad (3.12)$$

Interação tensão fora-de-plano com tensão fora-de-plano

Nesta interação, composta pelo menos por seis átomos, podemos observar (Figura 3.13) a tensão fora-de-plano em duas situações que compreendem ligações próximas, descrita da seguinte maneira:

$$V = \sum_x \sum_{x'} F_{xx'} \chi \chi' \quad (3.13)$$

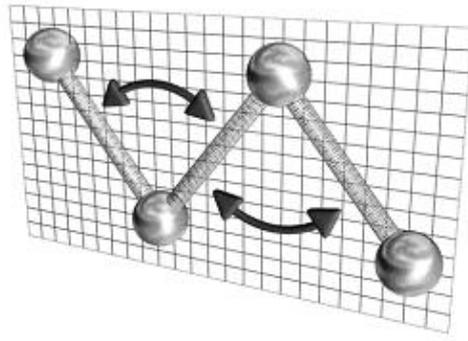


Figura 3.12: Interação ângulo-ângulo quadrática [65].

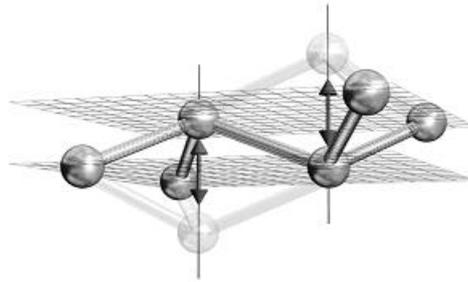


Figura 3.13: Interação tensão fora-de-plano com tensão fora-de-plano [65].

3.2.8 Interações Eletrostáticas

Elementos eletronegativos atraem mais elétrons do que aqueles menos eletronegativos, originando assim, uma distribuição desigual de carga na molécula. Estas cargas são designadas para reproduzir as propriedades eletrostáticas da molécula. Se as cargas são restritas aos centros nucleares são chamadas cargas atômicas parciais ou cargas atômicas de rede. A interação eletrostática entre duas moléculas é calculada como a soma das interações entre pares de cargas pontuais. Usando a lei de Coulomb:

$$V(r) = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.14)$$

onde, N_A e N_B são os números de cargas pontuais em duas moléculas. Esta é a expansão multipolar central, baseada nos momentos elétricos: monopolo (carga), dipolo, quadrupolo e octopolo. O maior interesse está no primeiro momento elétrico não nulo (com menor or-

dem). Espécies como Na^+ , NH_4^+ ou $CH_3CO_2^-$ tem carga como primeiro momento não-nulo. Moléculas como o N_2 e CO_2 possuem quadrupolo não nulo. Para alguns casos, como o metano e o tetrafluorometano, o momento elétrico não nulo de menor ordem é o octopolo. Cada um desses momentos multipolares pode ser representado por uma distribuição de cargas adequada: um dipolo pode ser representado usando duas cargas separadas por uma determinada distância. Um quadrupolo pode ser representado usando quatro cargas e um octopolo utilizando oito cargas. Para descrever completamente uma distribuição de carga de uma molécula faz-se necessário que sejam especificados todos os momentos não nulos.

3.2.9 Interações de van der Waals

A interação de van der Waals é resultado de duas contribuições: uma parte atrativa de curto alcance, resultado dos dipolos instantâneos que surgem durante flutuações nas nuvens eletrônicas. Esse tal dipolo instantâneo em uma molécula pode induzir um dipolo em átomos vizinhos, criando um efeito atrativo de indução. Em relação à outra contribuição, entende-se em termos do *Princípio de exclusão de Pauli*, que proíbe que dois elétrons possuam o mesmo conjunto de números quânticos [66]. Esta interação é vinculada a elétrons com o mesmo spin, que exibem forças repulsivas de curtíssimo alcance, chamadas de forças de troca.

Contudo, uma expressão empírica que satisfaz um grande número de interações de van der Waals é a Função de Lennard-Jones:

$$\nu(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.15)$$

O potencial de Lennard-Jones caracteriza-se por uma parte atrativa que varia com r^{-6} e uma parte repulsiva com r^{-12} . Também possui dois parâmetros: o diâmetro de colisão σ e a altura do poço ϵ , conforme a Figura 3.14.

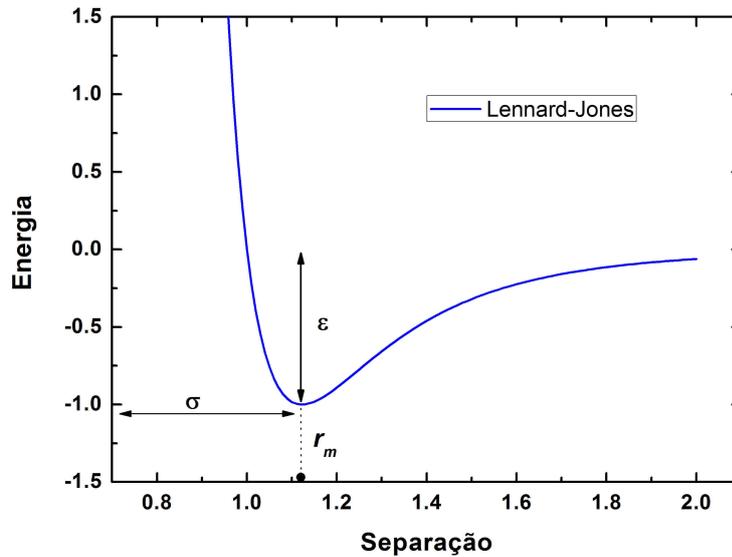


Figura 3.14: O potencial de Lennard-Jones.

Interações de van der Waals em sistemas poliatômicos

Sistemas poliatômicos invariavelmente envolvem o cálculo de interações de van der Waals entre tipos diferentes de átomos. Por exemplo, para calcular a energia de interação entre duas moléculas de monóxido de carbono usando um modelo de dois sítios precisaríamos não somente dos parâmetros de van der Waals para as interações carbono-carbono e oxigênio-oxigênio, mas também para as interações carbono-oxigênio. Um sistema contendo N tipos diferentes de átomos precisaria de $N(N-1)/2$ conjuntos de parâmetros para a interação entre átomos diferentes. A determinação dos parâmetros de van der Waals pode ser um processo difícil e lento sendo comum assumir que os parâmetros para as interações cruzadas sejam obtidos da mesma maneira que a dos átomos puros usando "regras de mistura". Nas regras de mistura de Lorentz-Berthelot, o diâmetro de colisão σ_{AB} para a interação A-B é dado pela média aritmética, e a altura do poço ε_{AB} é dada pela média geométrica:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_{AA} + \sigma_{BB}) \quad (3.16)$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA}\varepsilon_{BB}} \quad (3.17)$$

Quando escrevemos em termos da separação do mínimo de energia (r^* ou r_m), a seguinte notação pode ser encontrada:

$$r_{AB}^* = R_{AA}^* + R_{BB}^* \quad (3.18)$$

onde, R_{AA}^* e R_{BB}^* são parâmetros atômicos, igual a metade de r_{AA}^* e r_{BB}^* , respectivamente.

A seguir estudaremos sobre modelagem utilizando dinâmica molecular e alguns métodos desenvolvidos para resolver o tipo de problema em questão.

3.3 Dinâmica Molecular

Na Dinâmica Molecular, as configurações de um sistema são determinadas através da segunda lei de Newton. Isto significa que as trajetórias que descrevem as posições e as velocidades de uma partícula no sistema variam com o tempo. As leis de Newton podem ser aplicadas em três tipos de problemas da seguinte forma [47]:

1. Quando não há força atuando em cada partícula entre as colisões. De uma colisão até a seguinte, a posição da partícula muda o equivalente à $v_i \delta t$, onde v_i é uma velocidade constante e δt é o tempo entre as colisões.
2. Quando a partícula sofre a ação de uma força constante entre as colisões. Um exemplo deste tipo de movimento seria uma partícula carregada movendo-se sob a ação de um campo elétrico uniforme.
3. Quando a força na partícula depende de sua posição relativa em relação a outras partículas. Este tipo de movimento é quase impossível de descrever analiticamente, devido ao acoplamento no movimento das partículas.

3.3.1 Modelos Simples em Dinâmica Molecular

A primeira simulação de Dinâmica Molecular de um sistema de fase condensada foi feita por Alder e Wainwright em 1957 [67] utilizando um modelo de esferas rígidas. Nesse modelo, as esferas movem-se com velocidade constante em linha reta entre as colisões. As colisões são perfeitamente elásticas e ocorrem quando a separação entre os centros das esferas é igual ao diâmetro da esfera. Simulações seguintes adotaram o potencial de poço quadrado, onde a energia de interação entre as duas partículas é nula após uma distância σ_2 , também, infinita abaixo da distância de corte σ_1 e igual a v_0 entre as duas distâncias (Figura 3.15).

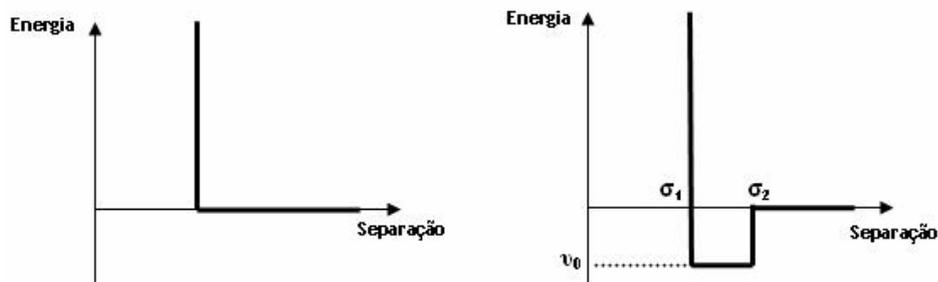


Figura 3.15: Os potenciais de esfera rígida e poço quadrado.

Os passos para o cálculo de esfera rígida são:

1. Identificar o próximo par de esferas a colidir e calcular quando a colisão ocorrerá.
2. Calcular as posições de todas as esferas na hora da colisão.
3. Determinar as novas velocidades das duas esferas que colidem após a colisão.
4. Repete novamente até o término.

As novas velocidades das esferas que colidem são calculadas aplicando o princípio de conservação de momento linear. Tais modelos de interação simples possuem diversas deficiências, mas provaram alguns resultados importantes sobre a natureza microscópica dos fluidos, quantificando as diferenças entre as fases sólida e fluida.

3.3.2 Modelos com Potenciais Contínuos

Nos modelos realísticos de interações intermoleculares, a força em cada partícula mudará à medida que a partícula mudar sua posição, ou quando qualquer uma, das outras partículas interagentes, mudar de posição. O primeiro a utilizar uma simulação com potenciais contínuos foi A. Rahman [68] que fez também a primeira simulação de líquido (água) [69] e muitas outras contribuições importantes para a Dinâmica Molecular. Sobre a influência de um potencial contínuo os movimentos de todas as partículas estão acoplados entre si, resultando

em um problema de muitos corpos sem solução analítica. Sob tais circunstâncias, as equações de movimento são integradas usando *métodos de diferenças finitas* [47].

3.3.3 Métodos de Diferenças Finitas

O método consiste basicamente numa integração quebrada em diversas partes pequenas, separadas por um intervalo de tempo fixo, definido como passo (*step*), representado por δt . A força é constante durante esse intervalo de tempo. Os passos são:

1. A Força total em cada partícula num instante t é calculada como sendo a soma vetorial de todas as interações com outras partículas.
2. Por meio da força resultante podemos determinar as acelerações das partículas, que combinadas com as posições e velocidades num instante t , são usadas para calcular as posições e as velocidades no instante posterior $t + \delta t$.
3. As forças exercidas nas partículas em suas novas posições são determinadas, levando a novas posições e velocidades num instante $t + 2\delta t$, e assim por diante.

Existem muitos algoritmos para integrar as equações de movimento usando métodos de diferenças finitas em cálculos de Dinâmica Molecular. Todos esses algoritmos assumem que as posições, velocidades e acelerações podem ser aproximadas como uma expansão em série de Taylor:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) + \dots \quad (3.19)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \delta t \vec{a}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{b}(t) + \dots \quad (3.20)$$

$$\vec{a}(t + \delta t) = \vec{a}(t) + \delta t \vec{c}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{d}(t) + \dots \quad (3.21)$$

onde \vec{v} é a velocidade (a primeira derivada da posição em relação ao tempo), \vec{a} é a aceleração (a segunda derivada), \vec{b} é a terceira derivada, e assim sucessivamente.

O algoritmo de *Verlet* [70] é provavelmente o método mais utilizado em simulações de Dinâmica Molecular para integrar as equações de movimento. Esse algoritmo usa as posições

e as acelerações num instante t , e as posições num instante anterior $\vec{r}(t - \delta t)$ para calcular as novas posições em $t + \delta t$, resultando em $\vec{r}(t + \delta t)$. Desta forma, podemos escrever as seguintes relações entre essas quantidades e as velocidades no instante t :

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) + \dots \quad (3.22)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) - \dots \quad (3.23)$$

somando essas duas equações, encontramos:

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{a}(t) \quad (3.24)$$

As velocidades, apesar de não estarem explicitamente no algoritmo de Verlet, podem ser calculadas, por exemplo, dividindo a diferença das posições em $t + \delta t$ e $t - \delta t$ pelo intervalo $2\delta t$:

$$\vec{v}(t) = \frac{[\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)]}{2\delta t} \quad (3.25)$$

ou ainda,

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \frac{[\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t)]}{\delta t} \quad (3.26)$$

Uma das desvantagens do algoritmo de *Verlet*, é que as posições $\vec{r}(t + \delta t)$ são encontradas pela adição de um pequeno termo ($\delta t^2 \vec{a}(t)$) com a diferença de dois termos maiores, $2\vec{r}(t)$ e $\vec{r}(t - \delta t)$ o que pode levar à imprecisões, também falta uma expressão explícita para a velocidade e o fato de se obter seu valor somente quando as posições no instante posterior forem computadas.

Algumas variações no algoritmo de *Verlet* tem sido aperfeiçoadas. Um exemplo é o algoritmo de *leap-frog* [71], que calcula explicitamente a velocidade. No entanto, possui uma desvantagem, as posições e as velocidades não são sincronizadas. Outro exemplo é o método da velocidade de *Verlet* (*velocity Verlet*) [72] que gera posições, velocidades e acelerações no mesmo instante e não compromete a precisão. E o algoritmo de Beeman [73] que utiliza uma expressão mais apurada para a velocidade. Entretanto, as expressões utilizadas são mais complexas do que as expressões do algoritmo de *Verlet*, levando a um grande custo computacional.

3.3.4 Iniciando uma Simulação em Dinâmica Molecular

Antes de começarmos uma simulação, precisamos escolher o conjunto (*ensemble*). Para o nosso caso, utilizamos o *ensemble canônico*, definido pelo conjunto de microestados j , associados à distribuição de probabilidades dada pela equação (3.27), acessíveis a um sistema S , em contato com um reservatório térmico a temperatura T , possuindo um número (N) fixo de constituintes, com volume (V) e temperatura (T), constantes.

$$P_j = \frac{\exp(-\beta E_j)}{\sum_k \exp(-\beta E_k)} \quad (3.27)$$

Dado um sistema S e um hamiltoniano definido por $H_S(q, p)$ em equilíbrio com um reservatório térmico infinitamente grande R , com temperatura absoluta $T = 1/(k_B\beta)$, garantindo assim, que não existe troca de calor com o exterior. Nestas condições, no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$), garante-se a conexão com a termodinâmica através da energia livre de Helmholtz [74] equação (3.28).

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln \sum_j \exp(-\beta E_j) \quad (3.28)$$

Ao iniciarmos uma dinâmica no *ensemble canônico*, primeiro é necessário estabelecermos uma configuração inicial para o sistema. Essa configuração pode ser obtida através de dados experimentais, a partir de um modelo teórico ou da combinação destes. É necessário, também, atribuímos velocidades iniciais aos átomos. Isso pode ser feito selecionando aleatoriamente as velocidades de uma distribuição de Maxwell-Boltzmann na temperatura de interesse:

$$p(v_{ix}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{m_i v_{ix}^2}{k_B T}\right] \quad (3.29)$$

A distribuição de Maxwell-Boltzmann indica a probabilidade de que um átomo de massa m_i tenha uma velocidade v_{ix} na direção x na temperatura T . A distribuição de Maxwell-Boltzmann é uma distribuição chamada de Gaussiana.

Configurado o sistema e atribuído velocidades iniciais, a simulação propriamente dita pode começar. A cada passo (*step*) obtém-se a força em cada átomo pelo cálculo da derivada

do potencial. A força sobre cada átomo pode incluir contribuições de vários termos no campo de força, tais como: ligações, ângulos, termos torsionais e interações não-ligadas. A força não-ligada é calculada devido à interação de dois átomos sob o potencial de Lennard-Jones:

$$\vec{f}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|} \frac{24\varepsilon}{\sigma} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^7 \right] \quad (3.30)$$

Essa força entre os dois átomos é igual em intensidade, contrária em sentido e aplicada na linha que conecta o dois núcleos de acordo com a terceira lei de Newton.

O primeiro estágio de uma simulação em Dinâmica Molecular é a fase de equilíbrio, cuja finalidade é trazer o sistema ao equilíbrio, a partir de uma configuração inicial. Para atingir o equilíbrio, vários parâmetros são monitorados junto com as configurações atuais. Quando esses parâmetros alcançam valores estáveis, então a dinâmica pode começar. Os parâmetros que são usados para caracterizarem se o equilíbrio foi alcançado dependem até certo ponto do sistema que está sendo simulado, mas invariavelmente incluem a energia cinética, potencial e total, as velocidades, a temperatura e a pressão. Em simulações de *ensemble canônico* as energias cinéticas e potencial podem exibir flutuações, mas a energia total deve permanecer constante. Contudo, ao término da fase de equilíbrio do sistema, poderemos extrair e analisar as propriedades dinâmicas do sistema.

3.4 Método Tight Binding baseado na Teoria do Funcional da Densidade [DFTB⁺]

O código DFTB⁺ é o sucessor do velho código DFTB, que implementa o método *tight binding* baseado na *Teoria do Funcional da Densidade* [75]. O código foi completamente reescrito com várias características, tais como: cálculos não-auto-consistentes e auto-consistentes de carga (scc) incluindo sistemas periódicos (cálculo de estrutura de banda), cálculos de spin polarizado, otimização de geometria (com gradiente conjugado), dinâmica molecular, dentre outros. O código DFTB⁺ é uma ferramenta muito eficiente para realizar simulações podendo-

se usá-lo para calcular estruturas de banda e densidade de estados (DOS) para sistemas periódicos (superfícies, sólidos). No código DFTB, cada autofunção de um elétron $\psi(r)$ é expresso por uma combinação linear de orbitais atômicos $\phi_\mu(r)$

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \quad (3.31)$$

Conforme citado em [76, 77] utilizamos a metodologia *tight binding* (TB) baseado na *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT) por apresentar bons resultados em: cálculos de estrutura de banda com alta precisão, cálculos de estrutura de banda em heteroestruturas de semicondutor [78], simulações de dispositivos de propriedades ópticas [79], simulações de sólidos amórfos [80] e predições de clusters de silicone a baixa energia [81, 82].

Podemos ainda destacar três maneiras na qual a formulação do orbital local, ou *tight binding*, desempenha um papel importante em estrutura eletrônica:

1. De todos os métodos, talvez o *tight-binding* fornece uma compreensão mais simples das características fundamentais de bandas eletrônicas. Em particular, esse método é baseado no teorema de Bloch [83, 84], que formulou o conceito de bandas eletrônicas em cristais, isto é, que a função de onda num cristal perfeito é um auto-estado do "momentum do cristal". Os estados estacionários de uma partícula estão sujeitas a um potencial periódico, onde o efeito do potencial periódico sobre os estados eletrônicos é o de modular a onda plana dos elétrons livres com um envelope periódico.
2. O método empírico *tight-binding* pode fornecer exatamente, descrições úteis de bandas eletrônicas e energia total. Nessa aproximação, supõe-se um hamiltoniano e elementos de matriz de sobreposição sem realmente especificar qualquer coisa sobre os orbitais exceto sua simetria. Esse método é usado extensamente como um procedimento apropriado ou como um método rápido de estrutura eletrônica.
3. E, o método *tight-binding* pode ser usado como uma base para obter uma solução auto-consistente de equações de partícula independente [84].

Contudo, a idéia central compreende a aproximação TB como uma aproximação com base na teoria do funcional da densidade (DFT) [85–88].

3.4.1 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

Hohemberg e Khon [89] desenvolveram em 1964 um método conhecido como, Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory - DFT*), que se destacou como uma alternativa para descrever propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares no estado fundamental.

O DFT baseia-se em dois teoremas de Hohemberg-Khon:

1. O potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.
2. A energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional sendo mínima para a densidade eletrônica exata do sistema no estado fundamental.

Dado um potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ gerado pela interação entre esses elétrons e os núcleos o funcional da energia poderá ser escrito como [89]:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (3.32)$$

onde, $F[\rho(\vec{r})]$ é um funcional da densidade e independe do potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. Sendo as interações de Coulomb de longo alcance, convenientemente separou-se do funcional $F[\rho(\vec{r})]$ a parte coulombiana clássica, ou seja:

$$F[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + G[\rho(\vec{r})] \quad (3.33)$$

onde a forma de $G[\rho(\vec{r})]$ é desconhecida.

Até aqui foi descrita uma teoria geral sem mencionar a forma dos funcionais. Porém em 1995, Kohn e Sham [90] propuseram uma aproximação para $G[\rho(\vec{r})]$ de primeira ordem

baseado num modelo de gás de elétrons não homogêneo interagindo com o potencial $v_{ext}(\vec{r})$, com o funcional escrito como:

$$G[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.34)$$

sendo $T_s[\rho(\vec{r})]$ a energia cinética de um sistema de elétrons não-interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ e $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ representa a correção por calcular a energia cinética como um modelo de partículas independentes, ou seja, efeitos não clássicos de *exchange*-correlação. Se a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ variar suavemente, este termo pode ser aproximado pela seguinte expressão:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.35)$$

onde ε_{xc} é a densidade de energia de *exchange*-correlação por elétron de um gás de elétron de densidade $\rho(\vec{r})$ [90, 91]. Desta forma, o funcional da energia é reescrito como:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \iint d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + T_s[\rho(\vec{r})] + \int \varepsilon_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.36)$$

No segundo teorema, a energia eletrônica do estado fundamental é obtida minimizando o funcional da energia, equação (3.36), em relação a $\rho(\vec{r})$, com a restrição que a carga total seja fixa, logo:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N \quad (3.37)$$

Devido a condição de extremo e a restrição para a carga total,

$$\delta \{E[\rho(\vec{r})] - \alpha [\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - N]\} = 0 \quad (3.38)$$

Obteremos:

$$\int d^3\vec{r} \delta \rho(\vec{r}) \left[\frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \mu_{xc}[\rho(\vec{r})] - \alpha \right] = 0 \quad (3.39)$$

onde α é um multiplicador de *Lagrange* e $\mu_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é o potencial de *exchange*-correlação, definido como:

$$\mu_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.40)$$

Podemos ainda escrever o termo da energia cinética em função de orbitais de uma partícula,

$$T_s [\rho (\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3\vec{r} \psi_i^* (\vec{r}) \nabla^2 \psi_i (\vec{r}) \quad (3.41)$$

e a densidade de carga auxiliar $\rho (\vec{r})$ por:

$$\rho (\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i (\vec{r})|^2 \quad (3.42)$$

sendo $\psi_i (\vec{r})$ autofunções da equação de Kohn-Sham (KS) dada pela seguinte expressão:

$$\hat{H}^{KS} \psi_i (\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS} [\rho (\vec{r})] \right) \psi_i (\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i (\vec{r}) \quad (3.43)$$

onde, ε_i são os autovalores de energia do Hamiltoniano de KS e $v^{KS} [\rho (\vec{r})]$ é o potencial de KS definido por:

$$v^{KS} [\rho (\vec{r})] = v_{ext} (\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho (\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \mu_{xc} [\rho (\vec{r})] \quad (3.44)$$

Este método dá origem a um conjunto de equações cujas soluções são obtidas por um processo autoconsistente, de acordo com a figura a seguir:

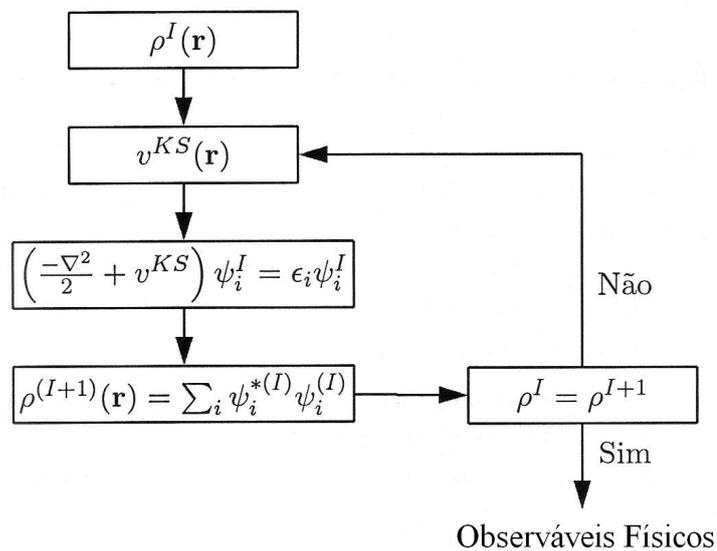


Figura 3.16: Ciclo de autoconsistência [92].

Utilizando as equações de Kohn-Sham (KS), obtém-se a energia total do sistema em função da soma dos autovalores do Hamiltoniano de KS. Multiplicando-se a equação de KS

(Equação 2.43) por $\psi_i^*(\vec{r})$, e integrando em todo espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados obteremos:

$$\sum_i^N \varepsilon_i = T_s[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \int \mu_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.45)$$

Que se comparando com o funcional da energia leva a seguinte expressão:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) [\varepsilon_{xc}(\vec{r}) - \mu_{xc}[\rho(\vec{r})]] \quad (3.46)$$

Esta expressão é a energia total do sistema em termos dos autovalores do Hamiltoniano de KS.

Contudo, temos agora uma equação que descreve um sistema a partir de sua densidade eletrônica (Equação 2.46). Os termos que envolvem a energia de *exchange*-correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ não têm uma expressão analítica, necessitando assim, obter-se uma solução aproximada para esse termo.

Uma das alternativas para conhecer o termo de *exchange*-correlação é conhecida como LDA (*Local Density Aproximation*). A LDA é uma representação simplificada para o potencial de *exchange* de caráter local [93], assumindo que localmente existe uma pequena variação de densidade, ou seja, cada região do sistema comporta-se como um gás uniforme de elétrons, escrito como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.47)$$

onde, $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de *exchange*-correlação por cada partícula de um gás homogêneo. Quando se utiliza a LDA usa-se a expressão descrita por Ceperly e Alder [94].

A LDA fornece bons resultados para determinadas propriedades dos sólidos (cálculo do parâmetro de rede e estrutura de bandas, como é o nosso caso). Porém, pode apresentar problemas quando a densidade não for uniforme. Para haver uma correção na aproximação LDA são introduzidas informações sobre a variação dessa densidade. Essa informação extra é descrita por uma outra aproximação conhecida como GGA (*Generalized Gradient Aproximation*) [95].

Nesta aproximação a energia depende tanto da densidade $\rho(\vec{r})$ quanto do gradiente $\nabla\rho(\vec{r})$. Logo, a $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ pode ser escrita como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.48)$$

Outras aproximações foram propostas para encontrar uma solução para o termo de *exchange*-correlação, tais como: LSD (*Local Spin Density*), LSD-SIC (*Local Spin Density Self Interaction Correction*) [93].

No método *tight binding* baseado na *Teoria do Funcional da Densidade*-[DFTB⁺] o trabalho principal é calcular os autovalores em [96]:

$$\sum_{\nu} H_{\mu\nu}^{\sigma} c_{\nu}^{\sigma} = \varepsilon_{\mu}^{\sigma} \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu}^{\sigma} \quad (3.49)$$

onde, $H_{\mu\nu}^{\sigma} = \langle \phi_{\mu} | \hat{H}^{\sigma} | \phi_{\nu} \rangle$ e $S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$ são o Hamiltoniano e as matrizes de sobreposição, respectivamente. O σ indica o estado do spin (\uparrow ou \downarrow).

Se os orbitais ϕ_{μ} e ϕ_{ν} estão localizados nos átomos A e B, respectivamente, então o elemento de matriz do Hamiltoniano $H_{\mu\nu}^{\sigma}$ para o caso autoconsistente de carga com spin-polarizado (scc) pode ser escrito como:

$$H_{\mu\nu}^{\sigma} = \langle \phi_{\mu} | \hat{H}_0 | \phi_{\nu} \rangle + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_C \sum_{l'' \in C} (\gamma_{Al, Cl''} + \gamma_{Bl', Cl''}) \Delta q_{Cl''} \pm \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \left(\sum_{l'' \in A} W_{Al} m_{Al''} + \sum_{l'' \in B} W_{Bl} m_{Bl''} \right) \quad (3.50)$$

O primeiro termo é o elemento da matriz do Hamiltoniano DFTB não-scc. O segundo termo é a contribuição scc, onde a soma cobre todas as células (l'') de todos os átomos (C) no sistema. Um "vetor deslocamento", $\gamma_{Al, Cl''} \Delta q_{Cl''}$, contendo o potencial scc no local Al pode ser construído. O sinal de \pm corresponde aos elétrons do Hamiltoniano de *spin up* e *spin down*, respectivamente. O γ consiste de um termo Coulombiano puro de longo alcance e o termo S de curto alcance. Assim,

$$\gamma_{Al, Cl''} = \frac{1}{R_{AC}} - S(U_{A,l}, U_{C,l''}, R_{AC}) \quad (3.51)$$

onde R_{AC} é a distância entre os átomos A e C; $U_{A,l}$ e $U_{C,l''}$ são parâmetros dos átomos apropriados. A diferença de carga $\Delta q_{Cl''}$ é a diferença entre a soma das cargas de Mulliken

nas células l do átomo C e a carga total naquela célula no átomo isolado. O termo seguinte na equação contém a contribuição de spin. A interação entre os spins é determinado pelas constantes de acoplamento de spin W_{Al} , onde l e l' são células do mesmo átomo. A polarização de spin m_{Al} da célula l do átomo A é a diferença entre a soma das cargas de Mulliken nos orbitais de *spin up* e *spin down* na célula.

$$m_{Al} = q_{Al\uparrow} - q_{Al\downarrow} \quad (3.52)$$

Os elementos da matriz do Hamiltoniano não-scc e as matrizes de sobreposição desaparecem com uma distância crescente entre os átomos de modo que em grandes sistemas, ambas as matrizes sejam compostas na maior parte por zero.

No método *tight binding*, que é baseado na combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO), os elementos de matriz são considerados como funções das posições dos núcleos. Analiticamente, cada uma das forças interatômicas pode ser calculada derivando a energia total em relação às coordenadas nucleares:

$$F_A^\sigma = - \sum_i n_{i\sigma} \sum_\mu \sum_\nu c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \left(\frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial R_A} - \left(\varepsilon_{i\sigma} - \frac{H_{\mu\nu}^1}{S_{\mu\nu}} \pm \sum W_{\tau\mu} m_\tau \right) \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial R_A} \right) - \Delta q_A \sum \frac{\partial \gamma_{Al}}{\partial R_A} \Delta q_l - \frac{\partial E_{rep}}{\partial R_A} \quad (3.53)$$

Em nosso estudo obtivemos resultados do cálculo de estrutura eletrônica, utilizando o código DFTB⁺ e da análise populacional de Mulliken ou a distribuição de carga. Quando se encontra os autovalores num certo ponto \vec{k} , as funções de onda resultante de um elétron $\psi_i^k(\vec{r})$ são obtidas como uma combinação linear das funções de Bloch definidas por [96]:

$$\beta_\mu^k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R \phi_\mu(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad (3.54)$$

onde, a soma é feita sobre todas as possibilidades dos vetores translação \vec{R} do sistema periódico. Tais funções de Bloch podem ser construídas para todo orbital ϕ_μ e sobre todos os pontos \vec{k} na zona de Brillouin do sistema periódico. O número N especifica o número de células na região de repetição. Da função de Bloch temos:

$$\psi_i^k(\vec{r}) = \sum_\mu c_{i\mu}^k \beta_\mu^k(\vec{r}) \quad (3.55)$$

O número de elétrons no nível i no ponto \vec{k} de k -pontos pode ser escrito como:

$$q_i^k = n_i^k |\psi_i^k|^2 = n_i^k \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu}^{k*} c_{i\nu}^k \langle \beta_{\mu}^k | \beta_{\nu}^k \rangle \quad (3.56)$$

onde n_i^k é o número de ocupação do auto nível selecionado no k ponto dado. A sobreposição de duas funções de Bloch pode ser escrita como:

$$\langle \beta_{\mu}^k | \beta_{\nu}^k \rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} S_{\mu\nu}(\vec{R}) \quad (3.57)$$

com $S_{\mu\nu}(\vec{R}) = \langle \phi_{\mu}(\vec{r}) | \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$.

O número total de elétrons N_e no sistema pode ser obtido somando os q_i^k de todos os auto níveis e k pontos, por meio do número de elétrons em cada ponto k deve ser multiplicado pelo peso do ponto k dado:

$$N_e = \sum_l \omega_l \sum_i q_i^{k_l} = \sum_i \sum_l \omega_l n_i^{k_l} \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu}^{k_l*} c_{i\nu}^{k_l} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}_l \vec{R}} S_{\mu\nu}(\vec{R}) \quad (3.58)$$

O somatório em l vai de 1 até o número de k pontos, e a soma de i vai de 1 até o número do auto-nível em cada ponto k . Por introdução da matriz densidade de k pontos k_l como:

$$P_{\mu\nu}(\vec{k}_l) = \sum_i n_i^{k_l} c_{i\mu}^{k_l*} c_{i\nu}^{k_l} \quad (3.59)$$

Podemos agora, reescrever a expressão do número de elétrons para:

$$N_e = \sum_{\vec{R}} \sum_{\mu} \sum_{\nu} S_{\mu\nu}(\vec{R}) \sum_l \omega_l P_{\mu\nu}(\vec{k}_l) e^{i\vec{k}_l \vec{R}} \quad (3.60)$$

Ainda podemos reescrever a matriz densidade como

$$P_{\mu\nu}(\vec{R}) = \sum_l \omega_l P_{\mu\nu}(\vec{k}_l) e^{-i\vec{k}_l \vec{R}} \quad (3.61)$$

de modo que podemos obter

$$\sum_l \omega_l P_{\mu\nu}(\vec{k}_l) e^{i\vec{k}_l \vec{R}} = P_{\mu\nu}(-\vec{R}) = P_{\nu\mu}(\vec{R}) \quad (3.62)$$

Substituindo na expressão para o número de elétrons, teremos:

$$N_e = \sum_{\vec{R}} \sum_{\mu} \sum_{\nu} S_{\mu\nu}(\vec{R}) P_{\nu\mu}(\vec{R}) = \sum_{\nu} q_{\nu} \quad (3.63)$$

Logo, encontramos a expressão para a carga total, com

$$q_v = \sum_R \sum_v S_{\mu v}(\vec{R}) P_{v\mu}(\vec{R}) \quad (3.64)$$

encontrando-se a carga no orbital ϕ_v .

Utilizamos esta metodologia para obtenção da geometria otimizada de cada fragmento de tubo e o β -caroteno encapsulado em cada fragmento de tubo. No final obtivemos a população de Mulliken que permitiu inferir sobre a transferência de carga em cada caso. No capítulo seguinte apresentamos os resultados obtidos utilizando estas diversas metodologias.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Introdução

O encapsulamento do β -caroteno em SWCNTs, um carotenóide (Car) com estrutura química ilustrada na Figura 4.1, tem chamado atenção em estudos recentes [3, 97]. Estes trabalhos experimentais nos motivaram a estudar o complexo formado pelo β -caroteno encapsulado em alguns nanotubos de carbono utilizando vários métodos de modelagem molecular.

O caroteno é um termo usado para diversas substâncias relacionadas que possuem a fórmula $C_{40}H_{56}$. O caroteno é um pigmento alaranjado importante para a fotossíntese. É responsável pela cor alaranjada da cenoura e muitas outras frutas e vegetais. O caroteno vem em duas formas primárias designadas por letras gregas: alfa-caroteno (α -caroteno) e beta-caroteno (β -caroteno), mas existem também o gama, delta e o epsilon (γ , δ e o ϵ -caroteno). O β -caroteno é a forma mais comum e pode ser encontrado em frutas e em vegetais amarelos, alaranjados e verdes.

nescência do β -caroteno@SWCNT é a interação de excitação conforme estabelecido em [3].

A fim de verificar teoricamente se o encapsulamento ocorre, foram realizadas dinâmicas molecular envolvendo β -caroteno e SWCNT, e se após o encapsulamento a molécula fica alinhada ao eixo do tubo [3, 97]. A partir de cálculos de Estrutura Eletrônica utilizando o código DFTB⁺ foi possível verificar se houve ou não transferência de carga do β -caroteno para o nanotubo de carbono.

4.2 Metodologia

Para a realização dos cálculos de Dinâmica Molecular, utilizamos o pacote FORCITE [98], empregando um campo de força universal [98, 99] que inclui termos de: contração e estiramento de ligação (*stretch*), variação dos ângulos de ligação (*bending*), torção, van de Waals, eletrostáticos, dentre outros. Foram usados nanotubos otimizados sem a presença do β -caroteno). A molécula foi colocada em posição inicial de 3,5 a 4 Å em relação à borda do tubo e alinhada com o eixo do tubo, Figuras 4.2(a), (b) e (c). Este posicionamento da molécula garante que não haverá possibilidade de formação de ligação covalente. Após a otimização de geometria com qualidade fina (parâmetros de convergência utilizados: Energia de 10^{-4} kcal/mol e máxima força de interação entre átomos: $5 \cdot 10^{-3}$ kcal/Å/mol) realizamos dinâmica molecular num *ensemble* NVT (o número de partículas, o volume e temperatura são constantes). Neste *ensemble* a energia pode sofrer flutuações, porém a temperatura é mantida constante. A dinâmica iniciou-se com um passo de integração (*timestep*) de 1,00 fs e tempo total de simulação de 25 ps a temperatura ambiente (298,0 K). Após a análise de todos os *frames* da dinâmica molecular, verificou-se o encapsulamento do β -caroteno para os três casos reportados experimentalmente por Yanagi e colaboradores. Além disso, verificou-se o alinhamento do β -caroteno ao eixo dos tubos após o encapsulamento [3, 97]. Para tanto,

após a dinâmica que possibilitou o encapsulamento, foi realizada uma otimização de geometria utilizando campos de força universal do pacote FORCITE com qualidade fina.

As simulações foram realizadas com cada um dos seguintes SWCNTs (11,9), (12,7) e (13,5) e a molécula de β -caroteno.

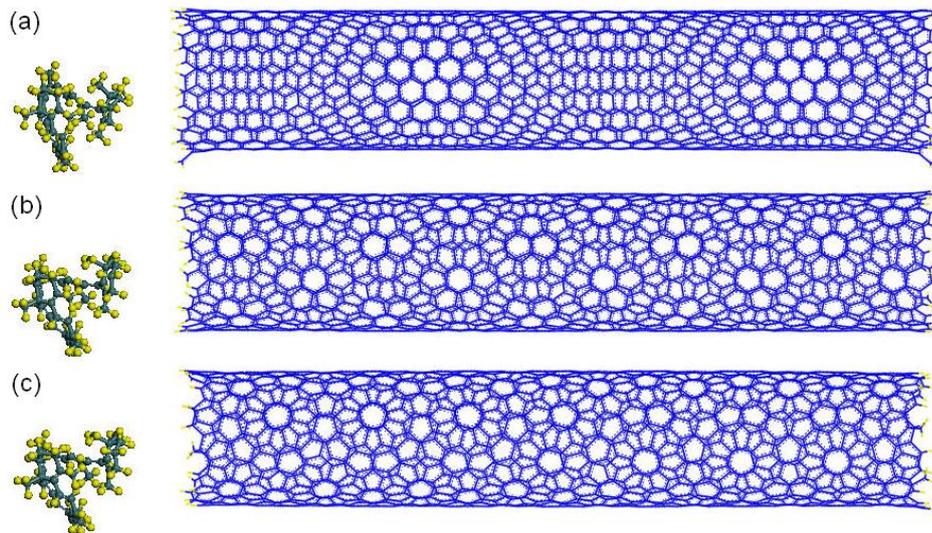


Figura 4.2: *Frames* iniciais da Simulação: (a) β -caroteno e SWCNT (11,9) (b) β -caroteno e SWCNT (12,7) e (c) β -caroteno e SWCNT (13,5).

Para os cálculos de estrutura eletrônica, distribuição de cargas e densidade de estados com o objetivo de se verificar se há ou não a transferência de carga e interação de excitação que podem ocorrer no sistema (β -caroteno@SWCNT) utilizou-se o código DFTB⁺. Estes sistemas, possuem entre 1174 a 1342 átomos, conforme a Tabela 4.1. Há que se notar pelo número de átomos destes sistemas (em torno de 1000) que se fôssemos fazer cálculos de estrutura eletrônica utilizando DFT convencional seria proibitivo senão impossível se obter resultados em 2 anos.

NÚMERO DE ÁTOMOS	
β -caroteno	96
SWCNT(11,9)	1246
SWCNT(12,7)	1148
SWCNT(13,5)	1078
β -caroteno+SWCNT(11,9)	1342
β -caroteno+SWCNT(12,7)	1244
β -caroteno+SWCNT(13,5)	1174

Tabela 4.1: Número de átomos nos sistemas β -caroteno+SWCNT's

4.3 Análise de Resultados

Os resultados obtidos da dinâmica molecular confirmam que o encapsulamento do β -caroteno ocorre em todos os casos reportados experimentalmente por Yanagi e colaboradores. Também, a molécula do β -caroteno encontra-se alinhada ao eixo do tubo, conforme mostra o mesmo experimento [97], de acordo com os parâmetros mencionados anteriormente. A seguir, apresentamos o *frame* final da otimização de geometria do β -caroteno para cada nanotubo de carbono.

4.3.1 β -caroteno@SWCNT(11,9)

A simulação da mecânica molecular do sistema β -caroteno@SWCNT(11,9) confirmou o resultado experimental (o raio deste nanotubo é $\simeq 0,69 \text{ nm}$), Figura 4.3.

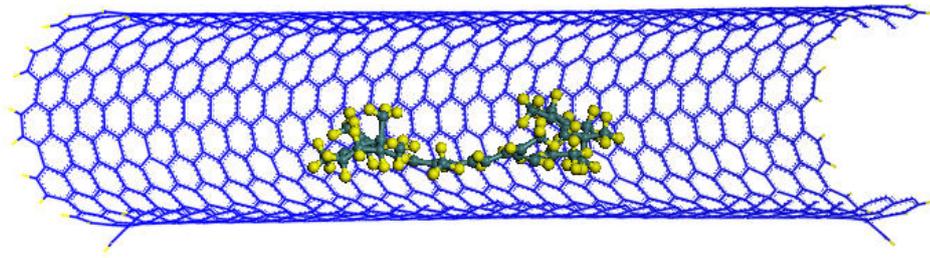


Figura 4.3: *Frame* final da otimização de geometria do β -caroteno@SWCNT(11,9)

4.3.2 β -caroteno@SWCNT(12,7)

A simulação da mecânica molecular do sistema β -caroteno@SWCNT(12,7) confirmou o resultado experimental (o raio deste nanotubo é $\simeq 0,66 \text{ nm}$), Figura 4.4.

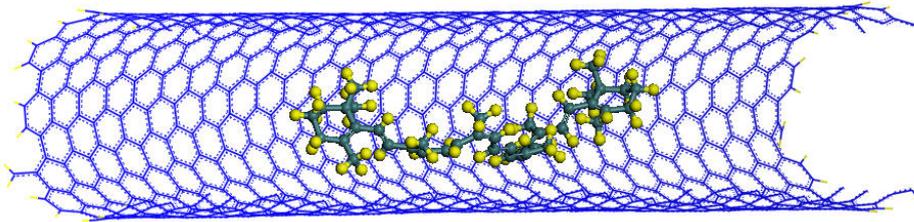


Figura 4.4: *Frame* final da otimização de geometria do β -caroteno@SWCNT(12,7)

4.3.3 β -caroteno@SWCNT(13,5)

A simulação da mecânica molecular do sistema β -caroteno@SWCNT(13,5) confirmou o resultado experimental (o raio deste nanotubo é $\simeq 0,64 \text{ nm}$), Figura 4.5.

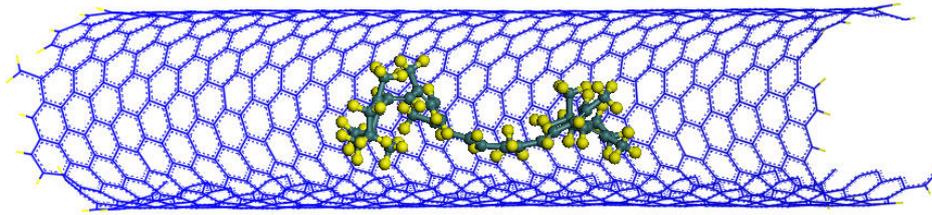


Figura 4.5: *Frame* final da otimização de geometria do β -caroteno@SWCNT(13,5)

4.3.4 Alinhamento do β -caroteno ao eixo do tubo

Resultados experimentais [3, 97], indicaram claramente que o encapsulamento da molécula do β -caroteno apresenta-se de forma paralela ao eixo do tubo. Os raios (0,69, 0,66 e 0,64 nm) dos tubos (11,9), (12,7) e (13,5) respectivamente, similares ao experimental, deixam um certo espaço livre entre a molécula e o interior do tubo. Considerando que ocorre o alinhamento do mesmo ao eixo principal dos tubos, o β -caroteno apresenta-se também deslocado do centro como pode ser observado em perspectiva na Figura 4.6, provavelmente devido as interações π - π .

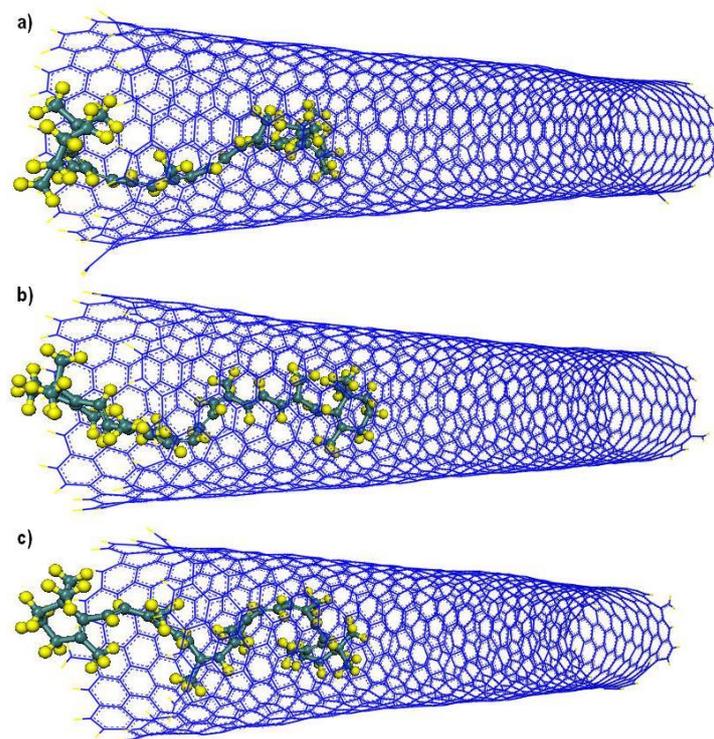


Figura 4.6: Alinhamento do β -caroteno em SWCNTs (11,9), (12,7) e (13,5), respectivamente

4.3.5 Análise da Densidade de Estados

Os sistemas eletrônicos formado por cada um dos nanotubos de carbono mais a molécula do β -caroteno possuem respectivamente 1342, 1244 e 1174 átomos. Se fôsemos fazer um cálculo inteiramente *ab-initio* seria impossível chegar ao resultado ao final de 2 anos de simulação se utilizássemos os recursos computacionais que dispomos. Por esta razão, utilizamos o DFTB⁺, que é um código computacional com a metodologia *tight-binding* auto-consistente baseado em átomos descritos eletronicamente na aproximação LDA-DFT. Haja visto que a densidade de estados eletrônicos DOS (equivale ao número de estados eletrônicos em um determinado intervalo de energia) é muito importante para o estudo de propriedade destes sistemas. Desta forma, obtivemos a DOS normalizada pelo número to-

tal de estados para os casos: β -caroteno@SWCNT(11,9), β -caroteno@SWCNT(12,7) e β -caroteno@SWCNT(13,5).

A Figura 4.7 mostra a densidade de estado do β -caroteno (em linha preta), do SWCNT (11,9) (em azul), e do β -caroteno@SWCNT(11,9) (em linha vermelha). A partir desta figura podemos inferir o 'gap' do SWCNT (11,9), que é de aproximadamente $0,30 \text{ eV}$.

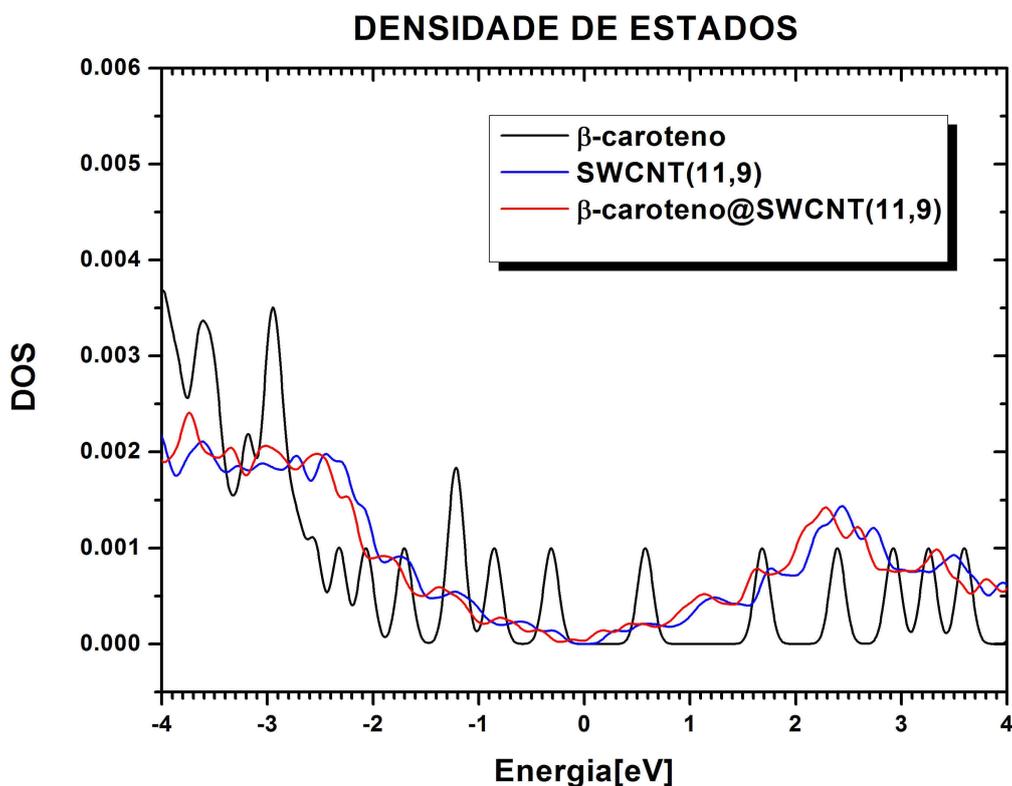


Figura 4.7: Densidade de Estado do β -caroteno@SWCNT(11,9) normalizada pelo número total de estados.

A Figura 4.8 mostra a densidade de estado do β -caroteno (em linha preta), do SWCNT (12,7) (em azul), e do β -caroteno@SWCNT(12,7) (em linha vermelha). A partir desta figura podemos inferir o 'gap' do SWCNT (12,7), que é de aproximadamente $0,40 \text{ eV}$. Podemos ainda ressaltar que há uma pequena discrepância neste resultado por ser ele um tubo

semicondutor e a DOS obtida apresentar caráter metálico. Isso pode ser devido a utilizarmos um fragmento de tubo com as ligações das extremidades do mesmo preenchidas por átomos de Hidrogênio, e as contribuições dos orbitais dos átomos de Hidrogênio podem causar uma perturbação na DOS que pode ser desprezada.

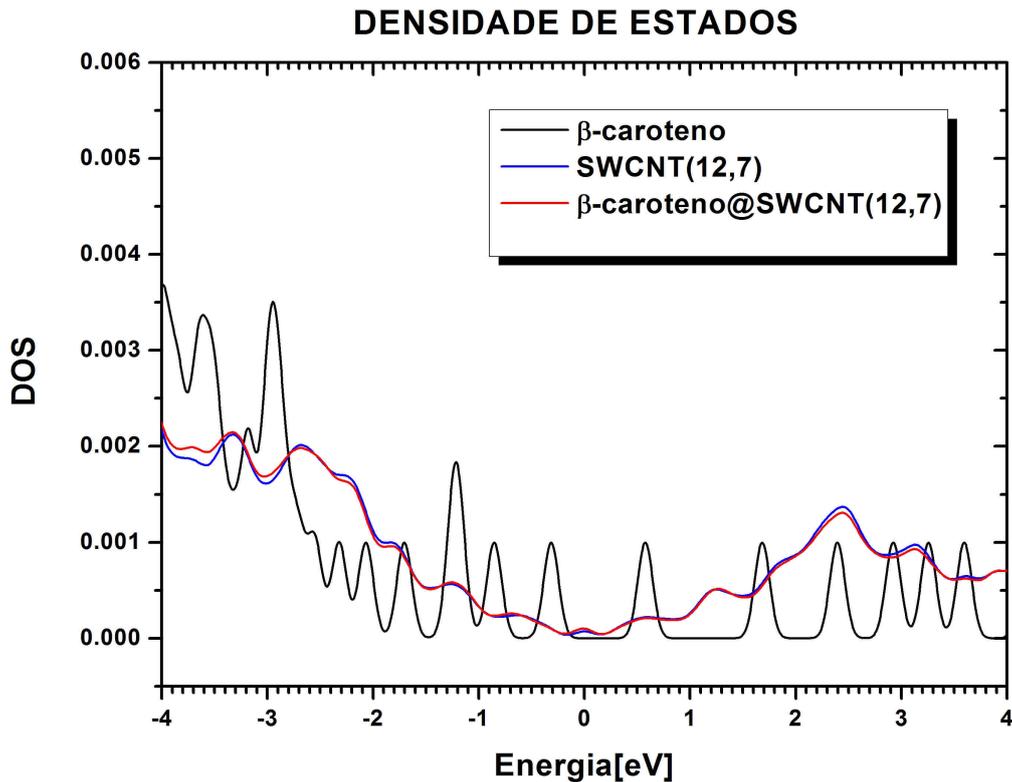


Figura 4.8: Densidade de Estado do β -caroteno@SWCNT(12,7) normalizada pelo número total de estados.

Para o próximo caso, temos a Figura 4.9 que mostra a densidade de estado do β -caroteno (em linha preta), do SWCNT (13,5) (em azul), e do β -caroteno@SWCNT(13,5) (em vermelho). A partir desta figura é possível inferir o 'gap' do nanotubo(13,5) nessa aproximação, que é de aproximadamente $0,40 eV$, que está de acordo com outros cálculos TB [100], a possível diferença no resultado do 'gap' entre as metodologias é que o TB utilizado na presente dissertação usa átomos descritos na aproximação LDA-DFT.

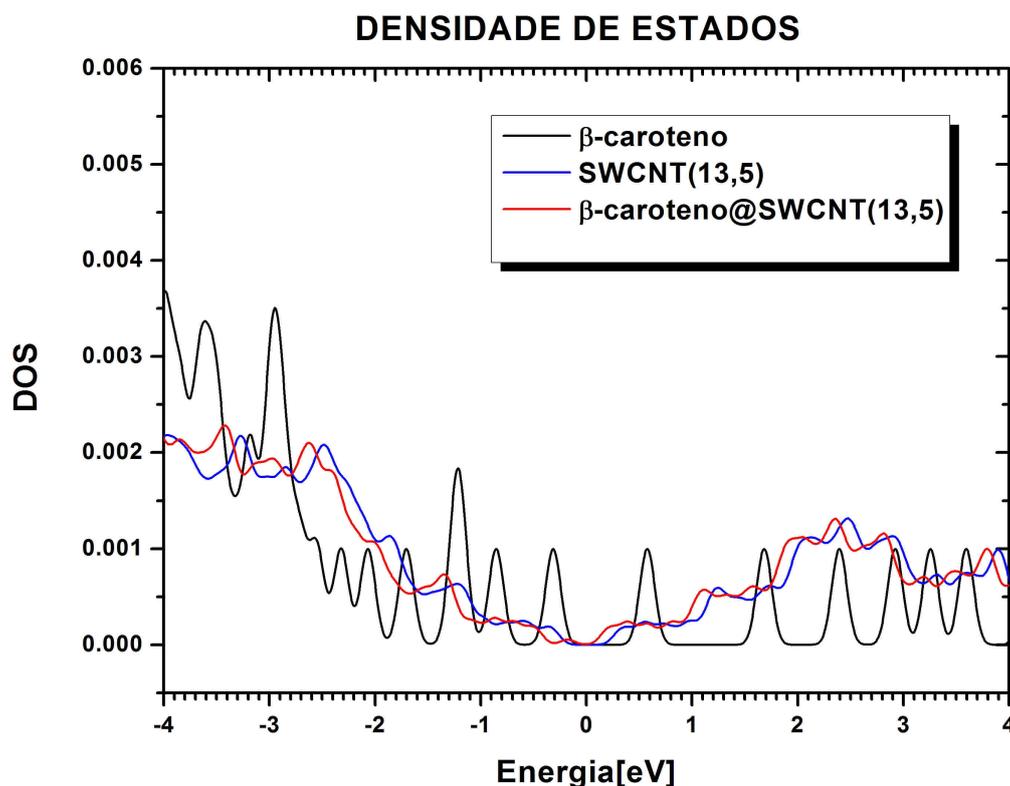


Figura 4.9: Densidade de Estado do β -caroteno@SWCNT(13,5) normalizada pelo número total de estados.

4.3.6 Análise da Distribuição de Cargas

Obtivemos do cálculo de estrutura eletrônica a população de Mulliken ou a distribuição de cargas no sistema. A transferência de carga do β -caroteno para os nanotubos (11,9), (12,7) e (13,5) foi desprezível na aproximação de Mulliken, em torno de $0,01 e^-$. O que está em excelente acordo com o resultado experimental [3].

A análise da transferência de carga nos sistemas β -caroteno+SWCNT é composta pela descrição de cada sistema que incluem: o valor da carga da molécula pura do β -caroteno, o valor da carga de cada tubo (SWCNT), isolado e após o encapsulamento, e também, o valor

da carga no caso geral, ou seja, β -caroteno@SWCNT.

CASO β -caroteno@SWCNT(11,9)		
DESCRIÇÃO	ISOLADO	APÓS ENCAPSULAMENTO
β -caroteno	216 e^-	216,020 e^-
SWCNT(11,9)	4858 e^-	4857,980 e^-
β -caroteno@SWCNT(11,9)		5074,000 e^-

Tabela 4.2: Análise da Transferência de Carga no caso β -caroteno+SWCNT(11,9)

No primeiro caso [β -caroteno+SWCNT(11,9)], Tabela 4.2, observou-se os valores das cargas do β -caroteno e os valores das cargas do SWCNT(11,9), isolado e após o encapsulamento da molécula; e também, o valor da carga no caso β -caroteno@SWCNT(11,9). Nota-se que a transferência de carga é desprezível, da ordem de 0,01 e^- . Isto significa que de fato, não ocorre transferência de carga do SWCNT(11,9) para o β -caroteno ou do β -caroteno para o SWCNT(11,9).

CASO β -caroteno@SWCNT(12,7)		
DESCRIÇÃO	ISOLADO	APÓS ENCAPSULAMENTO
β -caroteno	216 e^-	215,990 e^-
SWCNT(12,7)	4472 e^-	4472,010 e^-
β -caroteno@SWCNT(12,7)		4688,000 e^-

Tabela 4.3: Análise da Transferência de Carga no caso β -caroteno+SWCNT(12,7)

Para o segundo caso [β -caroteno+SWCNT(12,7)], Tabela 4.3, ressalta-se os valores das cargas do β -caroteno e os valores das cargas do SWCNT(12,7), isolado e após o encapsulamento da molécula; e também, o valor da carga no caso geral β -caroteno@SWCNT(12,7). Percebe-se também, que a transferência de carga é desprezível. Não ocorre transferência de carga do β -caroteno para o SWCNT(12,7) ou do SWCNT(12,7) para o β -caroteno.

CASO β -caroteno@SWCNT(13,5)		
DESCRIÇÃO	ISOLADO	APÓS ENCAPSULAMENTO
β -caroteno	216 e^-	216,016 e^-
SWCNT(13,5)	4186 e^-	4185,984 e^-
β -caroteno@SWCNT(13,5)		4402,000 e^-

Tabela 4.4: Análise da Transferência de Carga no caso β -caroteno+SWCNT(13,5)

Por fim, para o terceiro caso [β -caroteno+SWCNT(13,5)], Tabela 4.4, observa-se também, os valores das cargas do β -caroteno e os valores das cargas do SWCNT(13,5), isolado e após o encapsulamento da molécula; e também, o valor da carga no caso geral β -caroteno@SWCNT(13,5). Como nos casos anteriores, a transferência de carga é desprezível. Sendo, do SWCNT(13,5) para o β -caroteno ou do β -caroteno para o SWCNT(13,5).

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, realizamos simulações de dinâmica molecular, utilizando o pacote computacional FORCITE da Cerius2, empregando campos de força universal, onde verificou-se o encapsulamento do β -caroteno de forma alinhada ao eixo dos tubos em questão. Outro método descrito neste trabalho refere-se ao código DFTB⁺, que implementa o método *tight binding* baseado na *Teoria do Funcional da Densidade*, onde, estudou-se as propriedades eletrônicas dos SWCNTs, conforme o experimento de Yanagi e colaboradores formado por sistemas de 1174, 1244 e 1342 átomos para os nanotubos de carbono (13,5), (12,7) e (11,9), respectivamente.

As simulações confirmam o encapsulamento do β -caroteno, de forma consistente, conforme os três casos reportados experimentalmente por Yanagi e colaboradores, e também, o alinhamento do β -caroteno ao eixo dos tubos em questão, apesar de um suave deslocamento do centro.

Obtivemos para o caso do β -caroteno puro, dos nanotubos de carbono (11,9), (12,7) e (13,5), e do β -caroteno encapsulado nos SWCNTs a DOS normalizada pelo número total de estados, com resultados satisfatórios. A partir da figura foi possível inferir o 'gap' dos nanotubos (11,9), (12,7) e (13,5) que são de aproximadamente 0,30 eV, 0,40 eV e 0,40 eV, respectivamente, que está em bom acordo com outros cálculos TB [100], mantendo assim suas

características semicondutoras conforme os textos encontrados na literatura, embora, o caso (12,7) apresente uma pequena discrepância já comentada. Observa-se também por meio da DOS uma soma das contribuições de cada molécula, em algumas regiões conforme as figuras para o complexo β -caroteno@SWCNTs.

Para os cálculos de densidade de estados eletrônicos, onde utilizou-se o programa chamado DFTB⁺, que é um código computacional com a metodologia *tight-binding* auto-consistente baseado em átomos descritos eletronicamente na aproximação LDA-DFT. Verificou-se que a transferência de carga do β -caroteno para os nanotubos (11,9), (12,7) e (13,5), foi desprezível na aproximação de Mulliken, em torno de $0,01 e^-$. A análise da transferência de carga nos sistemas β -caroteno+SWCNT foi descrita incluindo: o valor da carga da molécula pura (β -caroteno), o valor da carga de cada tubo (SWCNT), isolado e após o encapsulamento da molécula, e o valor da carga no caso geral, ou seja, β -caroteno@SWCNT.

Contudo, esperamos ter contribuído com este trabalho com resultados relevantes e somado aos resultados experimentais apresentados por Yanagi e colaboradores, no qual este trabalho foi baseado.

Referências Bibliográficas

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] H. E. Romero, K. Bolton, A. Rosen, and P. C. Eklund, *Science* **307**, 89 (2005).
- [3] K. Yanagi *et al.*, *Physical Review B* **74**, (2006).
- [4] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, and H. A. Goldberg, **Graphite Fibers and Filaments** (Springer-Verlag, Berlin, 1988), Vol. 5 of Springer Series in Materials Science.
- [5] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**. New York: Academic Press, 1996.
- [6] J. Klett *et al.*, *Carbon* **38**, 953 (2000).
- [7] H. W. Kroto *et al.*, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [8] Fuller, R. B., Inventions - **The Patented Works of Buckminster Fuller**; St. Martin's Press: New York, 1983.
- [9] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [10] S. Iijima, T. Wakabayashi, and Y. Achiba, *Journal of Physical Chemistry* **100**, 5839 (1996).

- [11] A. Cuesta, M. Jamond, A. Martinezalonso, and J. M. D. Tascon, *Carbon* **34**, 1239 (1996).
- [12] B. L. Zhang *et al.*, *Journal of Chemical Physics* **97**, 5007 (1992).
- [13] D. E. Manolopoulos, J. C. May, and S. E. Down, *Chemical Physics Letters* **181**, 105 (1991).
- [14] Y. Chai *et al.*, *Journal of Physical Chemistry* **95**, 7564 (1991).
- [15] L. Turker, *Journal of Molecular Structure-Theochem* **545**, 207 (2001).
- [16] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [17] D. S. Bethune *et al.*, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [18] P. M. Ajayan, *Chemical Reviews* **99**, 1787 (1999).
- [19] A. Thess *et al.*, *Science* **273**, 483 (1996).
- [20] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, *Annual Review of Materials Research* **34**, 247 (2004).
- [21] B. I. Yakobson and R. E. Smalley, *American Scientist* **85**, 324 (1997).
- [22] T. Guo *et al.*, *Journal of Physical Chemistry* **99**, 10694 (1995).
- [23] T. Guo *et al.*, *Chemical Physics Letters* **243**, 49 (1995).
- [24] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 2005.
- [25] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992).
- [26] C. P. Poole Jr, F. J. Owens, **Introduction to nanotechnology**, Willey - Interscience, 2003.

- [27] M. Endo *et al.*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **54**, 1841 (1993).
- [28] A. C. Dupuis, *Progress in Materials Science* **50**, 929 (2005).
- [29] H. J. Dai, *Surface Science* **500**, 218 (2002).
- [30] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, and E. C. Dickey, *Carbon* **39**, 1681 (2001).
- [31] S. Iijima, *Physica B-Condensed Matter* **323**, 1 (2002).
- [32] A. Huczko, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **74**, 617 (2002).
- [33] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Physical Review B* **13**, 5188 (1976).
- [34] G. G. Samsonidze *et al.*, *Applied Physics Letters* **85**, 5703 (2004).
- [35] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. De Heer, *Science* **297**, 787 (2002).
- [36] J. M. Bonard, H. Kind, T. Stockli, and L. A. Nilsson, *Solid-State Electronics* **45**, 893 (2001).
- [37] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **46**, 1804 (1992).
- [38] M. Ouyang, J. L. Huang, C. L. Cheung, and C. M. Lieber, *Science* **292**, 702 (2001).
- [39] M. S. Dresselhaus, R. A. Jishi, G. Dresselhaus, D. Inomata, K. Nakao, and Riichiro Saito, *Molecular Materials* **4**, 27 (1994).
- [40] R. A. Jishi *et al.*, *Journal of the Physical Society of Japan* **63**, 2252 (1994).
- [41] G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physical Review* **140**, A401 (1965).
- [42] G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and J. G. Mavroides, *Carbon* **4**, 433 (1966).
- [43] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Journal of Applied Physics* **73**, 494 (1993).

- [44] J. W. Mintmire and C. T. White, *Physical Review Letters* **81**, 2506 (1998).
- [45] R. Saito *et al.*, *Physical Review B* **72**, (2005).
- [46] E. Tajkhorshid *et al.*, *Science* **296**, 525 (2002).
- [47] A. R. Leach. *Molecular modelling. Principles and applications*. Prentice Hall, London, 2001.
- [48] D. W. Brenner, *Physical Review B* **42**, 9458 (1990).
- [49] J. Tersoff, *Physical Review Letters* **61**, 2879 (1988).
- [50] N. L. Allinger, *Journal of the American Chemical Society* **99**, 8127 (1977).
- [51] J. T. Sprague, J. C. Tai, Y. Yuh, and N. L. Allinger, *Journal of Computational Chemistry* **8**, 581 (1987).
- [52] J. H. Lii and N. L. Allinger, *Journal of the American Chemical Society* **111**, 8566 (1989).
- [53] N. L. Allinger, K. S. Chen, and J. H. Lii, *Journal of Computational Chemistry* **17**, 642 (1996).
- [54] N. L. Allinger *et al.*, *Journal of Computational Chemistry* **17**, 747 (1996).
- [55] N. L. Allinger, F. B. Li, and L. Q. Yan, *Journal of Computational Chemistry* **11**, 848 (1990).
- [56] N. L. Allinger, F. B. Li, L. Q. Yan, and J. C. Tai, *Journal of Computational Chemistry* **11**, 868 (1990).
- [57] N. L. Allinger and J. T. Sprague, *Journal of the American Chemical Society* **95**, 3893 (1973).
- [58] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, and J. H. Lii, *Journal of the American Chemical Society* **111**, 8551 (1989).

- [59] N. Nevins, K. S. Chen, and N. L. Allinger, *Journal of Computational Chemistry* **17**, 669 (1996).
- [60] N. Nevins, J. H. Lii, and N. L. Allinger, *Journal of Computational Chemistry* **17**, 695 (1996).
- [61] N. Nevins and N. L. Allinger, *Journal of Computational Chemistry* **17**, 730 (1996).
- [62] S. J. Weiner *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **106**, 765 (1984).
- [63] W. D. Cornell *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **117**, 5179 (1995).
- [64] P. M. Morse, *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels* **34**, 57 (1929).
- [65] D. D. Chinellato, D. S. Galvão, *Dinâmica Molecular de Nanoosciladores Mecânicos Baseados em Nanotubos de Carbono*, Relatório parcial de Progresso - UNICAMP, São Paulo, 2003.
- [66] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, New York, 7 edition, 1996.
- [67] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *Journal of Chemical Physics* **27**, 1208 (1957).
- [68] A. Rahman, *Physical Review a-General Physics* **136**, A405-& (1964).
- [69] A. Rahman and Stilling.FH, *Journal of Chemical Physics* **55**, 3336-& (1971).
- [70] L. Verlet, *Physical Review* **159**, 98-& (1967).
- [71] R. W. Hockney, *Methods in Computational Physics* **9**, 136 (1970).
- [72] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, *Journal of Chemical Physics* **76**, 637 (1982).
- [73] D. Beeman, *Journal of Computational Physics* **20**, 130 (1976).

- [74] Sílvio R. A. Salinas. *Introdução à Física Estatística*. 2.ed. 1 reimpr. Edusp, São Paulo, 2005.
- [75] T. Frauenheim *et al.*, *Journal of Physics-Condensed Matter* **14**, 3015 (2002).
- [76] M. Elstner *et al.*, *Physical Review B* **58**, 7260 (1998).
- [77] D. Porezag *et al.*, *Physical Review B* **51**, 12947 (1995).
- [78] J. M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, and F. Bassani, *Physical Review B* **57**, 6493 (1998).
- [79] A. Di Carlo, A. Reale, L. Tocca, and P. Lugli, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **34**, 1730 (1998).
- [80] C. Z. Wang, K. M. Ho, and C. T. Chan, *Physical Review Letters* **70**, 611 (1993).
- [81] P. Ordejon, D. Lebedenko, and M. Menon, *Physical Review B* **50**, 5645 (1994).
- [82] M. Menon and K. R. Subbaswamy, *Physical Review B* **55**, 9231 (1997).
- [83] F. Bloch, "Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern", *Z. Phys.* **52**, 555 (1928).
- [84] Martin, Richard M., *Electronic structure: basic theory and practical methods*, Cambridge University Press, 2004.
- [85] J. Harris, *Physical Review B* **31**, 1770 (1985).
- [86] G. Seifert, H. Eschrig, and W. Bieger, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Leipzig* **267**, 529 (1986).
- [87] A. P. Sutton, M. W. Finnis, D. G. Pettifor, and Y. Ohta, *Journal of Physics C-Solid State Physics* **21**, 35 (1988).
- [88] W. Matthew, C. Foulkes, and R. Haydock, *Physical Review B* **39**, 12520 (1989).
- [89] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review B* **136**, B864 (1964).

- [90] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* **140**, 1133 (1965).
- [91] K. Capelle, "A bird's-eye view of density-functional theory". **Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica**, Livraria da Física, São Paulo, p.1-37, 2002.
- [92] Vianna, J. D. M.; Fazzio, A; Canuto, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional**, Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [93] P. Ziesche, S. Kurth, and J. P. Perdew, *Computational Materials Science* **11**, 122 (1998).
- [94] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Physical Review Letters* **45**, 566 (1980).
- [95] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).
- [96] B. Aradi, B. Hourahine, and T. Frauenheim, *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 5678 (2007).
- [97] K. Yanagi, Y. Miyata, and H. Kataura, *Advanced Materials* **18**, 437 (2006).
- [98] FORCITE. Accelrys, inc.
- [99] A. K. Rappe, K. S. Colwell, and C. J. Casewit, *Inorganic Chemistry* **32**, 3438 (1993).
- [100] R. B. Weisman and S. M. Bachilo, *Nano Letters* **3**, 1235 (2003).

Apêndice A

Código DFTB⁺

O código DFTB⁺ (*density functional-based tight binding (DFTB) method*) é escrito em Fortran 90, sucessor do velho código DFTB, que implementa a aproximação *tight binding* baseado na *teoria do funcional da densidade - DFT*. Esse código foi reescrito e estendido com várias características.

Algumas características deste pacote que podem ser destacadas:

- Cálculos não-auto-consistentes e auto-consistentes de carga (scc)
 - Sistemas Cluster/molecular
 - Sistemas periódicos (cálculo de estrutura de banda)
- Cálculo de spin polarizado (spin colinear)
- Otimização de Geometria
 - Método *Steepest descent* (Gradiente descent)
 - Gradiente Conjugado
- Otimização de Geometria (em coordenadas-xyz)
- Dinâmica Molecular (*Anderson thermostat*)
- Cálculos de temperatura finita
- Correção de dispersão (interação de van der Waals)
- Habilidade para tratar elétrons livres
- Extensão LDA+U
- Acoplamento QM/MM com cargas externas pontuais

- Paralelização openMP
- Validação de código automático (sistema auto-teste)
- Alocação de memória dinâmica

Os cálculos realizados pelo código DFTB⁺ contém em geral a seguinte estrutura:

- ◇ Informações da Geometria que contém os tipos e as coordenadas dos átomos no sistema.
- ◇ Informações do Driver que determina por qual método será a otimização de geometria. Para fazer um cálculo estático, basta ajusta o valor do driver a um valor vazio como Driver {}, e a molécula será relaxada usando o método do gradiente conjugado.
- ◇ Informações sobre como o Hamiltoniano do sistema será construído, tipo: Hamiltoniano DFTB, cargas não-auto-consistente ou auto-consistente (SCC), tolerância SSC, Número de interações máximas SCC, polarização, valor da temperatura, etc.

No código DFTB, cada autofunção de um elétron $\psi(r)$ é expresso por uma combinação linear de orbitais atômicos $\phi_\mu(r)$, conforme o capítulo 2, como:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \quad (\text{A.1})$$

A tarefa principal é resolver os autovalores em:

$$\sum_{\nu} H_{\mu\nu}^{\sigma} c_{\nu}^{\sigma} = \varepsilon_{\mu}^{\sigma} \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu}^{\sigma} \quad (\text{A.2})$$

onde, $H_{\mu\nu}^{\sigma} = \langle \phi_{\mu} | \hat{H}^{\sigma} | \phi_{\nu} \rangle$ e $S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$ são o Hamiltoniano e as matrizes de sobreposição, respectivamente. O σ indica o estado do spin (\uparrow ou \downarrow).

Se os orbitais ϕ_{μ} e ϕ_{ν} estão localizados nos átomos A e B, respectivamente, então o elemento de matriz do Hamiltoniano $H_{\mu\nu}^{\sigma}$, para o caso autoconsistente de carga com spin-polarizado (scc) pode ser escrito como:

$$H_{\mu\nu}^{\sigma} = \langle \phi_{\mu} | \hat{H}_0 | \phi_{\nu} \rangle + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_C \sum_{l'' \in C} (\gamma_{Al,Cl''} + \gamma_{Bl'',Cl''}) \Delta q_{Cl''} \pm \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \left(\sum_{l'' \in A} W_{All} m_{Al''} + \sum_{l'' \in B} W_{Bl''l''} m_{Bl''} \right) \quad (\text{A.3})$$

O primeiro termo é o elemento da matriz do Hamiltoniano DFTB não-scc. O segundo termo é a contribuição scc, onde a soma cobre todas as células (l'') de todos os átomos (C) no sistema. Um "vetor deslocamento", $\gamma_{Al,Cl''} \Delta q_{Cl''}$, contendo o potencial scc no local Al pode ser construído. O sinal de \pm corresponde aos elétrons do Hamiltoniano de *spin up* e *spin down*, respectivamente. O γ mesmo consiste de um termo Coulombiano puro de longo alcance e o termo S de curto alcance.

$$\gamma_{Al,Cl''} = \frac{1}{R_{AC}} - S(U_{A,l}, U_{C,l''}, R_{AC}) \quad (\text{A.4})$$

onde R_{AC} é a distância entre os átomos A e C ; $U_{A,l}$ e $U_{C,l''}$ são parâmetros dos átomos apropriados. A diferença de carga $\Delta q_{Cl''}$ é a diferença entre a soma das cargas de Mulliken nas células l do átomo C e a carga total naquela célula no átomo isolado. O termo seguinte na equação contém a contribuição de spin. A interação entre os spins é determinado pelas constantes de acoplamento de spin W_{All} , onde l e l' são células do mesmo átomo. A polarização de spin m_{Al} da célula l do átomo A é a diferença entre a soma das cargas de Mulliken nos orbitais de spin up e spin down na célula.

$$m_{Al} = q_{Al\uparrow} - q_{Al\downarrow} \quad (\text{A.5})$$

Os elementos da matriz do Hamiltoniano não-scc e as matrizes de sobreposição desaparecem com uma distância crescente entre os átomos de modo que em grandes sistemas, ambas as matrizes sejam compostas na maior parte por zero.

Anexo

Trabalhos Apresentados em Congressos Nacionais.

- MOREIRA, E., AZEVEDO, D. L., GALVAO, D. S. Encapsulamento de β -caroteno em nanotubos de carbono: um estudo de dinâmica molecular. XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2007, Natal-RN. Livro de Resumos, 2007.
- MOREIRA, E., AZEVEDO, D. L., GALVAO, D. S. Estudo de Interação de β -caroteno com Nanotubos de Carbono utilizando Dinâmica Molecular. II WORKSHOP DE FÍSICA DO MARANHÃO, 2007, São Luís-MA. Caderno de Resumos, 2007.