

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

José Edilson Costa da Silva

**Funcionalização de Nanotubos de Carbono de
Dupla Camada com Aminoácido Lisina: Uma
abordagem de primeiros princípios**

São Luís-MA, Brasil

2009

José Edilson Costa da Silva

**Funcionalização de Nanotubos de Carbono de
Dupla Camada com Aminoácido Lisina: Uma
abordagem de primeiros princípios**

Dissertação realizada sob a orientação da
Prof.^a Silvete Coradi Guerini, apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física como
parte final dos requisitos para a obtenção do
grau de Mestre em Física.

São Luís-MA, Brasil

2009

Silva, José Edilson Costa da.

Funcionalização do nanotubos de carbono de dupla com aminoácido lisina: uma abordagem de primeiros princípios/José Edilson Costa da Silva. – São Luís, 2009.
57 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientadora: Silvete Coradi Guerini.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, curso de Física, 2009.

1.Densidade (Física) 2. Nanotubos de carbono de camada dupla. 3. Teoria do funcional da densidade. 4. Lisina 5. Propriedades eletrônicas. 6. Energia de ligação. I. Título.

CDU - 531.424

JOSÉ EDILSON COSTA DA SILVA

**Funcionalização de Nanotubos de Carbono de
Dupla Camada com Aminoácido Lisina: Uma
abordagem de primeiros princípios**

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

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr^a. Silvete Coradi Guerini (Orientadora)

Doutora em Física

Universidade Federal do Maranhão

Profa. Dra. Ivana Zanella da Silva

Doutora em Física

Centro Universitário Franciscano

Prof. Dr. David Lima Azevedo

Doutor em Física

Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho ao saudoso amigo, Cleiton Cavalcante de Oliveira, que jaz com
Deus.

Agradecimentos

Ao senhor dos exércitos, o meu Deus, que sempre me deu forças na minha vida para nunca desistir diante dos meus fracassos na minha vida como estudante.

Aos meus pais, Macelino Monteiro da Silva e Maria das Graças Costa, que foram usados como instrumento por Deus para me proporcionar momentos como esse.

À minha professora Dr^a Silvete Coradi Guerini, que com paciência me ajudou a superar minhas dificuldades e me orientou neste trabalho.

À minha e amada professora Ivone Lopes, que me ajudou na graduação a ver a vida de uma forma bem melhor, me dando forças pra seguir em frente.

À Pós-Graduação de física da UFMA, em especial ao corpo discente.

Ao LSIM (Laboratório de Simulação) da UFMA, em especial ao prof^o. Dr^o David, Wesdney, Edson, Mauro por sempre estarem à disposição.

Aos meus queridos colegas de período: Garotinho, Luciene e Sônia pela troca de conhecimento.

À minha grande amiga mestranda, Katiane, por dividir uma *saúna* comigo e pelo companheirismo.

Ao quadro de professores da pós-graduação, em especial ao meu ex-orientador da graduação Humberto Filomeno, por me ajudar com o meu notebook.

Àos alunos de graduação Fredson e Rosinete pelos momentos de descontração, e aos mestres em física: Samir Coutinho, Edvan Moreira.

Aos campistas: Professor Dr^o Kasana, e aos mestres: Paulo, Joseberg, Eduardo.

Às minhas professoras de Inglês: Janici Inês Nodari, do departamento de letras da UFMA, Ana Karina, do Núcleo de Cultura Linguística do UFMA(NCL) e ao Osmando Lewerson, monitor do Projeto Incluir da UFMA, que me ajudaram com o

meu inglês deficiente do ensino médio.

Aos meus colegas de Inglês: Ediclei, Eduardo pelos estudos em grupo.

À Residência Estudantil da UFMA, a REUFMA, por me receber de braços abertos durante minha graduação, após ter deixado Codó-MA, sonhando por dias melhores.

À FAPEMA e a CAPES pelo apoio financeiro.

Às minhas vizinhas Ana e Berenice, em especial à esta última, por me ajudar com a tarefa de rainha do lar.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD), da UNICAMP-SP.

Resumo

Neste trabalho estudamos a adsorção e o encapsulamento do aminoácido lisina com o nanotubo de carbono de camada dupla (DWCNT) (8,0)@(17,0). Este estudo é de interesse para aplicações tecnológicas, pois permite analisar os nanotubos de carbono em diferentes ambientes e também dar-lhe funções específicas com metas biológicas. Para tratar com detalhes as propriedades estruturais e eletrônica do sistema considerado, utilizamos uma abordagem teórica baseada em cálculos de primeiros princípios, fazendo uso da teoria do funcional da densidade com a aproximação do gradiente generalizado para o termo de troca e correlação. Os cálculos foram realizados usando o programa SIESTA.

Quando o sistema atingiu a convergência esperada, a análise das propriedades eletrônicas através da estrutura de banda e da densidade de estado mostraram mudanças significativas no comportamento do sistema. O sistema DWCNT (8,0)@(17,0) com a lisina interagindo na parede externa passa a apresentar caráter metálico, enquanto que o sistema com a lisina encapsulada a energia do gap passa de 0.30 eV para 0.19 eV. Também os níveis degenerados do sistema puro perdem a degenerescência quando o aminoácido lisina é adsorvido e também encapsulado ao DWCNT. Para verificar a estabilidade destes sistemas, calculamos a energia de ligação, a qual apresenta um valor de -1.63 eV indicando que este sistema é altamente estável, enquanto que o DWCNT (8,0)@(17,0) com a lisina encapsulada tem uma energia de ligação da ordem de 3.24 eV, indicando a baixa estabilidade.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono de Camada Dupla. Teoria do funcional de densidade. Lisina. Propriedades eletrônicas, Energia de ligação.

Abstract

In this work we studied the adsorption and the encapsulation of the amino acid lysine with the double wall carbon nanotube (DWCNT) (8,0)@(17,0). This study is of interest for applications technological, because it allows to analyze the carbon nanotubes in different atmospheres and also to give it the specific functions with biological goals. To treat with details the properties structural and electronics of the considered system, we used one theoretical approach based on calculations of first principles making use of the density functional theory with the approach of the generalized gradient to describe the exchange and correlation term. The calculations were accomplished using the program SIESTA.

When the system reached the expected convergence, the analysis of electronic properties through the structure of the band and density of states showed significant changes in behavior of system. System (8,0)@(17,0) DWCNT with lysine interacting on the outer wall begins to show character metallic, while the system with the lysine encapsulated energy gap is 0.30 eV to 0.19 eV. Also the degenerate levels of the system pure lose the degeneration when amino acid lysine is adsorbed and also encapsulated in DWCNT. To check the stability of these systems, we calculate the binding energy, which has a value of -1.63 eV indicating that this system is highly stable, while the (8,0)@(17,0) DWCNT with lysine encapsulated has a binding energy of the order of 3.24 eV, indicating the low stability.

Keyword: Double Wall Nanotubes. Density functional theory. Lysine. Electronic properties. Energy formation.

Sumário

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 2 |
| 2 | Carbono e suas estruturas | 5 |
| 2.1 | Elemento carbono | 5 |
| 2.2 | Carbono na forma amorfo | 6 |
| 2.3 | Carbono na forma grafite | 7 |
| 2.4 | Grafeno | 8 |
| 2.5 | Carbono na forma diamante | 10 |
| 2.6 | Carbono na forma fulereno | 11 |
| 2.7 | Carbono na forma de nanotubos | 11 |
| 2.7.1 | Classificação | 12 |
| 2.7.2 | Propriedades estruturais dos nanotubos de carbonos | 14 |
| 2.7.3 | Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono | 16 |
| 2.7.4 | Modificação nas propriedades dos nanotubos | 18 |
| 2.7.5 | Síntese dos nanotubos de carbono | 20 |
| 2.7.6 | Caracterização dos nanotubos de carbono | 21 |
| 3 | Fundamentação Teórica | 23 |
| 3.1 | Teoria do Funcional da Densidade | 25 |
| 3.1.1 | Termo de troca e correlação | 29 |
| 3.2 | Método do Pseudopotencial | 31 |
| 3.3 | Funções de base atômica | 35 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.3.1 | Conjunto base de orbitais atômicos numéricos (NAO) | 35 |
| 4 | Funcionalização de Nanotubos de Carbono de Dupla Camada com Aminoácido Lisina | 38 |
| 4.1 | Introdução | 38 |
| 4.2 | Metodologia | 42 |
| 4.3 | Resultados | 43 |
| 4.3.1 | Aminoácido lisina adsorvido à parede do DWCNT (8,0)@(17,0) | 44 |
| 4.3.2 | DWCNT (8,0)@(17,0) com o aminoácido lisina encapsulado . . . | 48 |
| 5 | Conclusão | 52 |

Lista de Figuras

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Orbitais eletrônicos dos estados híbridos (a) sp^3 , (b) sp^2 e (c) sp do elemento carbono[6]. | 6 |
| 2.2 | Representação de estrutura não-cristalina do carbono[7]. | 7 |
| 2.3 | Estrutura cristalina do grafite [8]. | 8 |
| 2.4 | Forma estrutural do grafeno [11]. | 9 |
| 2.5 | Representação da estrutura cristalina do diamante[13] | 10 |
| 2.6 | Forma estrutural do fulereno C_{60} [16]. | 11 |
| 2.7 | Imagem da primeira observação de nanotubos. Em (a) nanotubo de 5 camadas, (b) de duas camadas e (c) nanotubo de 7 camadas[18]. | 12 |
| 2.8 | Forma estrutural dos nanotubos de carbonos. Em (a) nanotubo de uma única camada e em (b) nanotubo de múltipla camada[15]. | 13 |
| 2.9 | A geometria de um nanotubo de carbono pode ser visualizado como um enrolamento de uma folha de grafite (adaptado de [19]). | 13 |
| 2.10 | Esquema da estrutura de colmeia de abelha para ilustrar o grafeno, onde os átomos de carbono ficam nos vértices dos hexágonos[20]. | 14 |
| 2.11 | (a) Célula unitária direta de um nanotubo armchair, (b) sua correspondente no espaço recíproco[4]. | 17 |
| 2.12 | Relação de dispersão de energia para: (a) armchair (5,5), (b) zigzag (9,0) e, (c) zigzag (10,0) [4]. | 19 |
| 2.13 | Esquema do aparelho experimental utilizado para a produção de nanotubos de carbono pela técnica de descarga por arco[21]. | 21 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.14 | Aparato experimental que ilustra o método de síntese de nanotubos pelo método de ablação por laser[22]. | 21 |
| 4.1 | Aminoácido lisina: (a) estrutura atômica otimizada e (b) níveis de energia do com as densidades de carga (isosuperfície de $0,02 e/\text{Å}^3$) para os orbitais HOMO e LUMO. Amarelo corresponde ao átomo de carbono, vermelho ao oxigênio, azul ao hidrogênio e rosa ao nitrogênio. Estas cores serão padrão para todas as ilustrações deste capítulo. | 43 |
| 4.2 | Configuração estrutural do DWCNT (8,0)@(17,0) interagindo com o aminoácido lisina. | 44 |
| 4.3 | (a) Estrutura de banda (b) DOS para o DWCNT (8,0)@(17,0) puro. (c)Estrutura de banda e (d) DOS para o DWCNT (8,0)@(17,0) com Lisina. A linha pontilhada representa o nível de Fermi. | 45 |
| 4.4 | Plot da densidade de carga localizada para o nível localizado a (a) 0.1 eV e (b) 0.33 eV abaixo do nível de Fermi no DWCNT (8,0)@(17,0) mais lisina. Isosuperfície de $0,02 e/\text{Å}^3$ | 46 |
| 4.5 | <i>Contour plot</i> da densidade total do aminoácido lisina interagindo com DWCNT (8,0)@(17,0). | 47 |
| 4.6 | Estrutura relaxada do DWCNT (8,0)@(17,0) com o aminoácido lisina encapsulado. | 48 |
| 4.7 | (a) Estrutura de banda (b) DOS para o DWCNT (8,0)@(17,0) puro. (c) Estrutura de banda e (d) DOS para o DWCNT (8,0)@(17,0) com a lisina encapsulada. A linha pontilhada representa o nível de Fermi. | 49 |
| 4.8 | Plots das densidades de cargas localizadas para o nível posicionado a (a) 0.27 eV e (b) 0.38 eV abaixo do nível de Fermi no DWCNT (8,0)@(17,0) com a lisina encapsulada. Isosuperfície de $0,02 e/\text{Å}^3$ | 50 |
| 4.9 | <i>Contour plot</i> da densidade total do aminoácido lisina encapsulado no DWCNT (8,0)@(17,0). | 51 |

Capítulo 1

Introdução

A principal motivação que nos levou a estudar este sistema foram os resultados experimentais obtidos pelo grupo Marcolongo e colaboradores [1]. Mostraram por espectroscopia Raman que DWCNT pode ser funcionalizado após sofrer uma forte oxidação com MnO_4^- em solução ácida. Além do mais, a lisina é um aminoácido de cadeia lateral muito polar, pode deixar os nanotubos mais solúveis em solventes polares, que em sua forma natural é pouco reativo, além do mais a lisina ajuda no crescimento ósseo, auxiliando na formação de colágeno. Desta forma, este sistema poderia ser usado para aplicação na área da medicina. Uma possibilidade seria o envio de aminoácido para o organismo deficiente.

Uma revolução vem acontecendo na ciência e tecnologia desde o entendimento que materiais em escala nanométrica podem apresentar novas propriedades diferentes daquelas que geralmente apresentam em escala macroscópicas. Desta forma, temos a mais nova área de investigação científica, a nanociência. Que compreende o estudo das propriedades física e químicas de estruturas que apresentam dimensões atômica compreendida no intervalo de 0,1 à 100 *nm*. A nanociência é uma área que ainda se encontra em fase de *compreensão*, pois ainda há muito a ser compreendido sobre o comportamento dos materiais em nanoescala. Atualmente, apenas dispositivos e estruturas simples podem ser criados de maneira controlada e reprodutivas [2]. Dentro deste

contexto se enquadra os nanotubos de carbono (CNTs), que são estruturas cristalinas formadas por átomos de carbonos com hibridização do tipo sp^2 de seus orbitais que podem ser obtidas, por exemplo, através da vaporização do grafite. Eles são cem mil vezes mais finos do que um fio de cabelo, porém, apresentam resistência mecânica maior que qualquer material conhecido. Suas propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas são impressionantes. Por isso podem ser usados na produção de diferentes dispositivos tais como emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases, sensores biológicos, pontas para microscópios de força atômicas, etc [3]. Além do mais, quando combinados com outros materiais, como por exemplo, polímeros, servem como elementos de reforço formando os compósitos com excelentes propriedades mecânicas.

De maneira simplista, os CNTs são obtidos enrolando-se uma folha de grafite, a qual chamamos de grafeno, formando cilindros perfeitos. Dependendo de como são enrolados, os CNTs podem apresentar caráter metálico ou semicondutor. Dependendo de sua quiralidade e de seu diâmetro, esses nanotubos de carbono podem ser de camada única (do inglês *single-walled carbon nanotubes* - SWCNTs) ou de múltiplas camadas (em inglês, *multi-walled carbon nanotubes* - MWCNTs) [4]. Diante dessas propriedades, muitas aplicações para os CNTs foram propostas. Entre elas podem-se destacar: elaboração de sensores, conversores de energia, dispositivos de armazenamento de dados e miniaturização de circuitos eletrônicos.

Recentemente, os MWCNTs despertaram grande interesse devido as suas potenciais aplicações na área da nanotecnologia. O mais simples e importante tipo de MWCNTs são os nanotubos de carbono de camada dupla (em inglês *double-wall carbon nanotubes* - DWCNTs). A produção e caracterização de DWCNTs tem atraído à atenção de um grande número de cientistas. Os DWCNTs tem sido produzido por várias técnicas tais como o método de descarga por arco voltaico, o método de deposição de vapor químico catalítico [5], sendo as mesmas técnicas utilizada para produção dos SWCNTs.

Os CNTs são estruturas altamente estáveis, e para pontencializar suas aplicações é necessário alterar a estabilidade destas estruturas. O ato ou efeito de alterar, de forma

controlada, as propriedades dos nanotubos é chamada de funcionalização. A funcionalização dos nanotubos de carbono pode mudar quantitativamente suas propriedades físicas e químicas ao interagir com átomos e moléculas, ou substituir átomos de carbono por átomos de outras espécie química ou ainda ao ser deformados por um agente externo. Essa característica, adicionado com sua simetria e dimensão faz dos nanotubos de carbono uma estrutura bastante promissora para aplicação tecnológica.

Realizamos uma breve abordagem do elemento carbono e suas formas alotrópicas mais conhecidas no capítulo 2 desta dissertação. No capítulo 3 descrevemos a metodologia empregada no desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 4 apresentamos os resultados e as discussão e no capítulo 5 abordamos as conclusões.

Capítulo 2

Carbono e suas estruturas

Neste capítulo faremos uma descrição geral do elemento carbono e suas formas alotrópicas. Enfocando suas correspondentes estruturas e propriedades físicas.

2.1 Elemento carbono

O carbono (esta palavra vem do latim, *carbon*, carvão) é o sexto elemento da tabela periódica, está localizado no início da família 14, simbolizado pela letra C, apresenta número atômico seis, massa atômica 12 uma, é encontrado no estado sólido à temperatura ambiente. No estado fundamental, ele tem a seguinte configuração $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Os elétrons em $1s^2$ estão fortemente ligados ao núcleo, sendo por isso chamados de elétrons de *caroço*. Seus demais elétrons são chamados de elétrons de valência, e são os responsáveis pelas ligações químicas.

No carbono, os orbitais dos subníveis *s* e *p* se *misturam*, dando origem a formação de orbitais híbridos. Tal fenômeno é chamado de hibridização e pode ser de três tipos, a saber: sp , sp^2 e sp^3 , como é mostrado na Figura 2.1. Isso faz do carbono um elemento muito impressionante, de fato, substâncias com propriedades físicas e químicas diferentes podem ser formadas, é o caso do grafite e do diamante,

duas substâncias alotrópicas do carbono. O grafite, uma substância frágil e uma das mais baratas, em contraste com o diamante, que é resistente e caro. O carbono ainda pode formar estruturas fechadas contendo dezenas de átomos de carbonos dando origem aos fulerenos e aos nanotubos. Além disso, ele pode ser ligado à outros elementos dando origem a infinita novas substâncias.

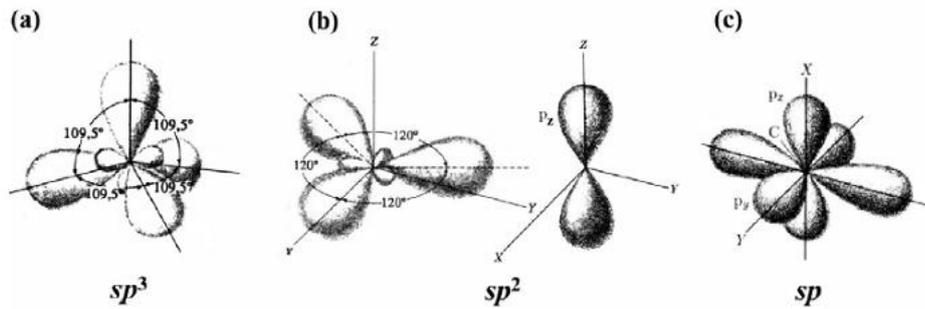


Figura 2.1: Orbitais eletrônicos dos estados híbridos (a) sp^3 , (b) sp^2 e (c) sp do elemento carbono[6].

Dependendo das condições de formação, o carbono pode ser encontrado em cinco formas alotrópicas, que são: amorfo, diamante, grafite, fulereno e nanotubos. A seguir, iremos discorrer de forma sucinta as principais características dessas substâncias formadas por átomos de carbono.

2.2 Carbono na forma amorfo

O carbono amorfo é uma forma semelhante ao grafite, mas com muitos defeitos (ver Figura 2.2). Pode ser preparado de várias formas, desde a captura de fuligem (o negro de fumo) até a carbonização de material vegetal ou animal, que leva a carvões ativados. Suas principais aplicações são como pigmento preto, em tintas, alimentos e outros materiais como pneus, como material desodorizante e filtrante para água.

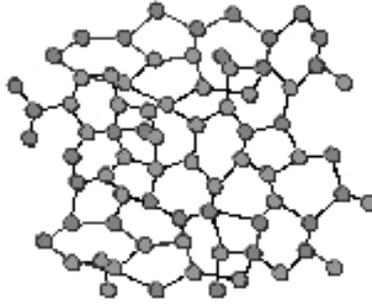


Figura 2.2: Representação de estrutura não-cristalina do carbono[7].

2.3 Carbono na forma grafite

O grafite tem múltiplas e importantes aplicações industriais, embora seja mais conhecida popularmente por sua utilização como mina do lápis. É mole, facilmente desgastável, untuosa e de boa condutibilidade elétrica. Nesta forma alotrópica os átomos de carbono formam um modelo hexagonal plano.

Cada átomo de carbono ligado a três átomos de carbonos vizinhos, formando um ângulo entre as ligações de 120° e distância entre carbono carbono igual a $1,42 \text{ \AA}$, ver Figura 2.3.

A pequena distância entre átomos vizinhos na camada é uma consequência da forte ligação de caráter covalente entre eles. Com tudo, a ligação entre os átomos de camadas paralelas é do tipo força de Van Der Waals, que é fraca. Esse tipo de interação explica a característica mole do grafite com muitas utilidades no nosso cotidiano como lubrificante, útil na produção de lápis, etc.

É opaco a luz visível. O tipo de hibridização do carbono encontrado no grafite é do tipo sp^2 . Com efeito, existe um elétron em cada átomo carbono, confinado e livre à perambular ao longo da folha de grafite do seu correspondente átomo. São esses elétrons os responsáveis pela condutividade elétrica e térmica do grafite.

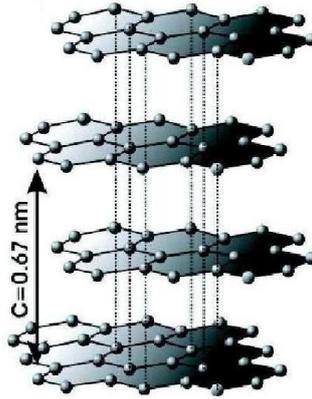


Figura 2.3: Estrutura cristalina do grafite [8].

2.4 Grafeno

Embora o grafeno não seja é uma forma alotrópica do carbono, não poderíamos deixar de falar dele, pois vem despertando muita atenção. Isso por causa do seu enorme potencial em aplicação em nanoeletrônica. Com gap nulo em sua estrutura de bandas, o grafeno tem a propriedade de transportar á temperatura ambiente elétrons e *buracos*.

O grafeno foi observado pela primeira vez em 2004 no Centro de Nanotecnologia da Universidade de Manchester, por um grupo liderado por André Geim. Produzido através de uma esfoliação mecânica do grafite, o grafeno é formado por uma camada única de átomos de carbono no estado de hibridização sp^3 que se apresenta estruturas na forma de hexágonos. Atualmente é possível produzir grafeno com várias técnicas, como deposição química na fase de vapor[9] e esfoliação química[10].

A estrutura cristalina de apenas uma única folha de grafite, chamada de grafeno, pode ser descrita através da combinação linear de dois vetores unitários no espaço real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , que escritos em coordenadas cartesianas são:

$$\vec{a}_1 = a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i} + a \frac{1}{2} \vec{j}, \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_2 = a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i} - a \frac{1}{2} \vec{j}. \quad (2.2)$$

Sendo $a = 1,42\sqrt{3} \text{ \AA}$, a constante de rede do grafite. Os vetores unitários base \vec{b}_1 e base

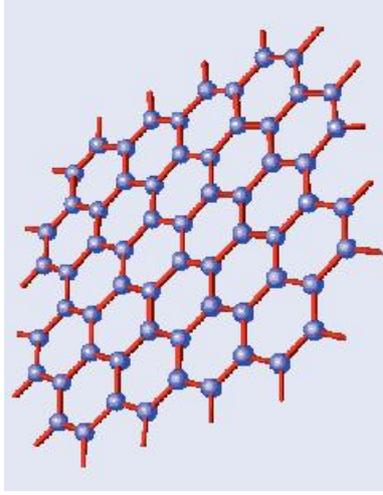


Figura 2.4: Forma estrutural do grafeno [11].

\vec{b}_2 da rede recíproca, são úteis na descrição das propriedades físicas mais interessantes do cristal, eles estão relacionadas à componentes da série de Fourier que serve para descrever propriedades físicas do cristal, como densidade de elétrons [12]. Esses vetores são definidos pelas equações vetoriais:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad (2.3)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad (2.4)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}. \quad (2.5)$$

Com efeito, aplicando as Eqs. (2.1), (2.2) e $\vec{a}_3 = 1\vec{k}$, em (2.3), (2.4) e (2.5), temos os seguintes vetores base da rede recíproca do grafeno:

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2}\vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{j} \right) \quad (2.6)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2}\vec{i} - \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{j} \right). \quad (2.7)$$

Posteriormente descreveremos as propriedades estruturais dos nanotubos de carbono(CNTs), para isso, usaremos os vetores definido nesta seção para introduzirmos vetores importantes na determinação de propriedades físicas dos CNTs, o qual pode ser gerado de uma folha de grafite.

2.5 Carbono na forma diamante

Por causa da forte ligação entre os átomos de carbonos, o diamante é extremamente inerte, em contraste com o grafite que é bastante reativo. Em geral o diamante é incolor e cada átomo de carbono está ligado tetraedricamente à quatro outros átomos, cada um a uma distância de 1,54 Å, como mostra a Figura 2.5.

O diamante é uma das substâncias mais duras conhecidas. Como mineral é muito usado em ferramentas de corte, como brocas, serras, etc. Ele é constituído por átomos de carbono com hibridização do tipo sp^3 disposto em uma rede cúbica de face centrada (cfc). Ao contrário do grafite, o diamante possui alta dureza, pois apresenta módulo de elasticidade 700 GPa. Os responsáveis por essas propriedades do diamante é sua estrutura cristalina (Figura 2.5) e as fortes ligações covalentes entre átomos. Além disso, ele apresenta condutividade elétrica muito baixa, porém, alta condutividade térmica.

A transição de fase do grafite para o diamante se dá à alta temperatura e pressão. Contudo, à pressão e temperatura ambiente o diamante não muda de fase, isso devido a alta barreira cinética que separa o grafite do diamante.

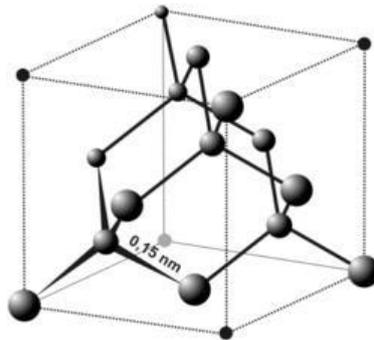


Figura 2.5: Representação da estrutura cristalina do diamante[13]

2.6 Carbono na forma fulereno

Os fulerenos foram descobertos em 1985 pelos químicos Harold Kroto, da Universidade de Sussex (Reino Unido), Robert Curl e Richard Smalley - estes da Universidade de Rice (USA) - demonstraram a existência dos fulerenos [14]. Que no ano seguinte foram agraciados por um prêmio Nobel de Química.

A descoberta dos fulerenos se deu durante uma pesquisas em sínteses de compostos de carbono usando técnica de descarga por arco voltaico. Essa técnica consiste em vaporizar grafite em atmosfera inerte, produzindo uma quantidade grande de fuligem, contendo significativamente fulereno C_{60} e quantidades muito menores de outros fulerenos com: C_{70} , C_{76} e C_{84} . De todos os fulerenos, o mais estável é o C_{60} [15].

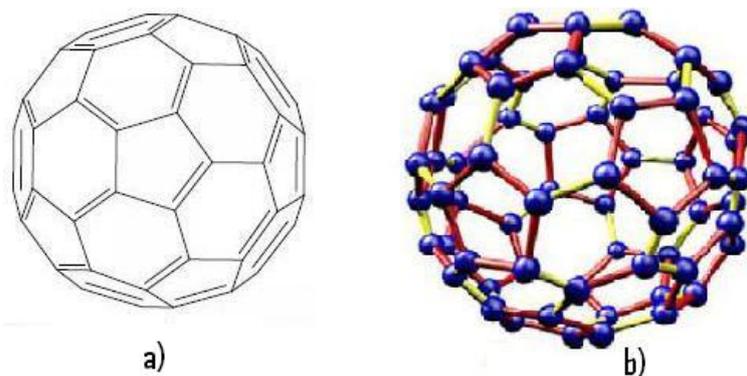


Figura 2.6: Forma estrutural do fulereno C_{60} [16].

Essa molécula contém 60 átomos de carbono ligados entre si, com ligações simples e duplas, cuja forma lembra uma bola de futebol, como vemos na figura 2.6.

2.7 Carbono na forma de nanotubos

Os nanotubos de carbono são moléculas cilíndricas com propriedades elétricas, mecânicas, ópticas e térmicas impressionantes. Seu comprimento, da ordem de 1000 nm (nanometro), é bem maior que seu diâmetro (da ordem de 1 nm), apresentando

assim, uma sistema unidimensional e com simetria axial. O prefixo nano para essa estrutura de carbono é devido ao seu diâmetro, que é aproximadamente a milionésima parte do milímetro.

Sumio Iijima, em 1991, através de microscopia eletrônica, apresentou um dos resultados diretos das descobertas dos fulerenos, fibras de carbono moleculares, de forma cilíndricas fechadas, denominadas de nanotubos de carbono [17]. A Figura 2.7 mostra os nanotubos observados por Iijima pela primeira vez, sendo que esses nanotubos eram concêntrico, isto é, multicamadas, com helicidades diferentes, diâmetros da ordem de nanômetros e comprimentos da ordem de alguns micrometros.

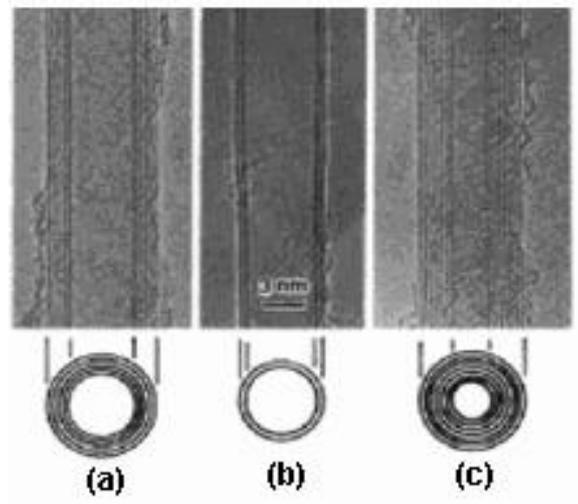


Figura 2.7: Imagem da primeira observação de nanotubos. Em (a) nanotubo de 5 camadas, (b) de duas camadas e (c) nanotubo de 7 camadas[18].

2.7.1 Classificação

Os nanotubos de carbono podem ser encontrados na natureza com uma ou vários camadas. Por isso, são classificados em nanotubos de camada simples(SWCNTs) ou nanotubo de multiplas camadas (MWCNTs).

Geometricamente, um nanotubo de carbono de parede simples pode ser obtido

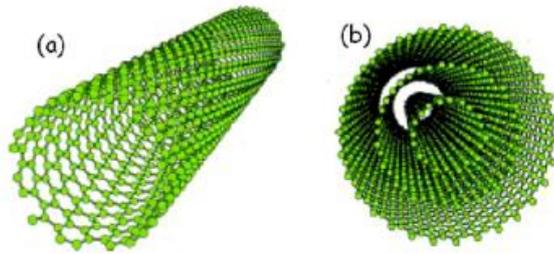


Figura 2.8: Forma estrutural dos nanotubos de carbonos. Em (a) nanotubo de uma única camada e em (b) nanotubo de múltipla camada[15].

pelo enrolamento de uma folha de grafite com cavidade interna, como mostra a Figura 2.9. Dependendo de como o grafeno é enrolado, as ligações entre carbonos podem lembrar o braço de uma poltrona ou podem fazer zigzag. Desta forma, os nanotubos podem ser classificados em armchair, zigzag ou quiral (denominação dada a um nanotubo que não é armchair e nem zigzag). Então, para obtermos um nanotubo, basta unir o átomo de carbono O do plano do grafeno, ilustrado pela Figura 2.9, à qualquer outro átomo do plano. Unindo-se o átomo O a um átomo azul, obtemos um nanotubo zigzag, se for unido a qualquer átomo vermelho, tem-se um nanotubo armchair, se for unido a um átomo verde temos um nanotubo chiral. A maneira pela qual o grafeno é enrolado

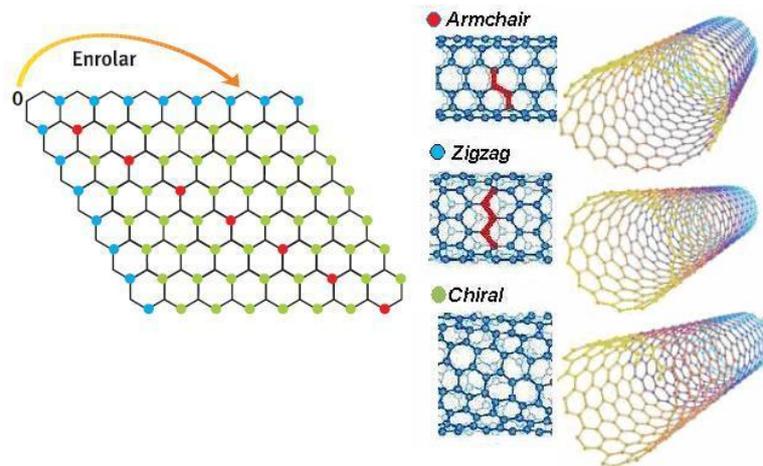


Figura 2.9: A geometria de um nanotubo de carbono pode ser visualizado como um enrolamento de uma folha de grafite (adaptado de [19]).

e o diâmetro do nanotubo formado determina a estrutura dos nanotubos e suas propriedades físicas. Assim, descreveremos as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de carbonos.

2.7.2 Propriedades estruturais dos nanotubos de carbonos

Considere uma folha na forma de colméia de abelhas, para representar o plano da folha de grafite, onde os átomos de carbonos se encontram nos vértices dos hexagonos, veja a Figura 2.10. A estrutura de um SWCNTs é especificado por um vetor \vec{OA} [4], rotulado por \vec{C}_h , chamado de vetor quiral. O vetor quiral determina a direção de enrolamento da folha de grafite. Além do mais, ele liga dois pontos cristalograficamente equivalentes do hexagono. Por isso, ele pode ser escrito como combinação linear dos vetores unitário da rede hexagonal do grafite, ou seja,

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (2.8)$$

Onde n, m são inteiros com, $0 \leq |m| \leq n$, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores base da folha de grafite, definidos na seção 2.3. O ângulo θ entre os vetores \vec{a}_1 (que coincide com o

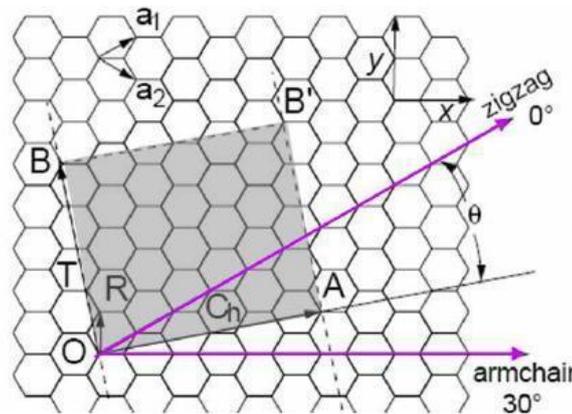


Figura 2.10: Esquema da estrutura de colmeia de abelha para ilustrar o grafeno, onde os átomos de carbono ficam nos vértices dos hexagonos[20].

eixo zigzag, ver Figura 2.10) e o vetor chiral (\vec{C}_h), é chamado de chiralidade. Logo,

nanotubo formado quando o ângulo for nulo ($\theta = 0^\circ$) será zigzag, se o ângulo for trinta graus ($\theta = 30^\circ$) o nanotubo será armchair e, para ângulos diferentes dos citados, o nanotubo será chiral. Aplicando a definição de produto escalar entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 obtemos o valor do ângulo de chiralidade em função de n e m , ou seja,

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}, 0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ. \quad (2.9)$$

Assim, para $m = 0$ o nanotubo será zigzag (pois $\theta = 0^\circ$) com efeito, o vetor chiral apresentará a forma $\vec{C}_h = (n, 0)$. Para nanotubos armchair ($\theta = 30^\circ$), os valores de n e m são iguais, logo o seu vetor chiral terá forma $\vec{C}_h = (n, n)$, e por fim, o nanotubo será chiral se $n \neq m \neq 0$, pois $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

O diâmetro do nanotubo, d_t é dado por L/π , onde L é a circunferência do nanotubo de carbono dado por

$$L = \sqrt{\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h} = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}. \quad (2.10)$$

Um outro vetor importante na Figura 2.10 é o vetor \vec{OB} , chamado de vetor translação, \vec{T} , pois juntamente com o vetor chiral delimitam a célula unitária do nanotubo em 1D. Além do mais, ele determina a direção do eixo do nanotubo e é normal ao vetor chiral. Escritos em termos dos vetores de base do grafeno em 2D, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , temos

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

Fazendo o produto escalar entre o vetor translação e o vetor chiral e impondo a condição de ortogonalidade, podemos escrever de t_1 e t_2 em termos de n e m , e o vetor translação será:

$$\vec{T} = \left(\frac{2m + n}{d_R}\right)\vec{a}_1 - \left(\frac{2n + m}{d_R}\right)\vec{a}_2. \quad (2.12)$$

Onde d_R é o máximo divisor comum entre $(2m + n)$ e $(2n + m)$ e, vale d se $n - m$ não for múltiplo de $3d$ ou $3d$ se $n - m$ é um múltiplo de $3d$, com d o máximo divisor comum de n e m .

A área da célula unitária é descrita pelo produto vetorial ($\vec{C}_h \times \vec{T}$). Quando o seu valor $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$ é dividido pela intensidade da área unitária de um hexagono da

rede $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$, tem-se o número N de hexagonos por célula unitária do SWCNT em função de n e m ,

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R}. \quad (2.13)$$

No espaço recíproco, os vetores

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N} \left\{ \left(\frac{2n + m}{d_R} \right) \vec{b}_1 + \left(\frac{2m + n}{d_R} \right) \vec{b}_2 \right\} \quad (2.14)$$

e

$$\vec{K}_2 = \frac{1}{N} (m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2) \quad (2.15)$$

podem ser usados como combinação linear para determinar a zona de Brillouin dos SWCNTs, os mesmos podem ser determinados pela equação vetorial $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi$ ($i, j = 1, 2$). Os \vec{R}_i e \vec{K}_j respectivamente, são os vetores base da rede real e recíproca do SWCNTs, sendo que os vetores quiral e de translação são usados como base para escrever \vec{R} . Por isso, \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são os correspondentes representantes (apresentando a mesma direção), de \vec{C}_h e \vec{T} , respectivamente, no espaço recíproco.

2.7.3 Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono

Como visto anteriormente, os nanotubos podem ser gerados através do enrolamento da folha do grafeno, então a estrutura eletrônica dos SWCNTs pode ser obtida a partir da estrutura eletrônica do grafeno. Para cada átomo de carbono no grafeno é observado três ligações fortes σ , a partir das hibridizações das configurações sp^2 , e uma ligação fraca π , associada ao orbital $2p_z$. Dessa forma, os elétrons de valência π são os que dão a maior contribuição para as propriedades eletrônicas. Por isso, podemos considerar em uma primeira aproximação, apenas as bandas de energia π , para a determinação das propriedades eletrônicas do grafeno. Com efeito, resolvendo a equação de Schrödinger aproximada para os elétrons de valência π do grafeno, é encontrado a energia de dispersão, E_{g2D} , para o grafeno

$$E_{g2D}(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}. \quad (2.16)$$

Onde (k_x, k_y) constituem os pontos da rede recíproca do grafeno, t é o autovalor da energia devido a sobreposição das funções de onda dos primeiros vizinhos, o qual é tomado como um parâmetro a ser ajustado para reproduzir cálculo de primeiros princípios da banda de energia do grafite.

As condições contínuas em \vec{K}_2 e de contorno periódicas imposta em \vec{C}_h , ou seja, ao longo da circunferência do nanotubo, faz com que a primeira zona de Brillouin para os SWCNTs, seja constituída de $n + 1$ segmentos de linhas paralelas de comprimento $|\vec{K}_2| = \frac{2\pi}{|\vec{r}|}$, separadas por distância $|\vec{K}_1| = \frac{2\pi}{|L_i|}$.

Na Figura 2.11 (a) e (b) temos a célula unitária do espaço direto e recíproco, respectivamente, para um nanotubo armchair. Note que a célula unitária da rede recíproca apresenta alta simétrica em relação ao eixo x , com efeito, a componente k_x da equação 2.16, adaptada para o nanotubo armchair, é quantizado e apresenta a forma

$$k_x = \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} \eta = \frac{2\pi}{an\sqrt{3}} \eta, (\eta = 1, \dots, 2n). \quad (2.17)$$

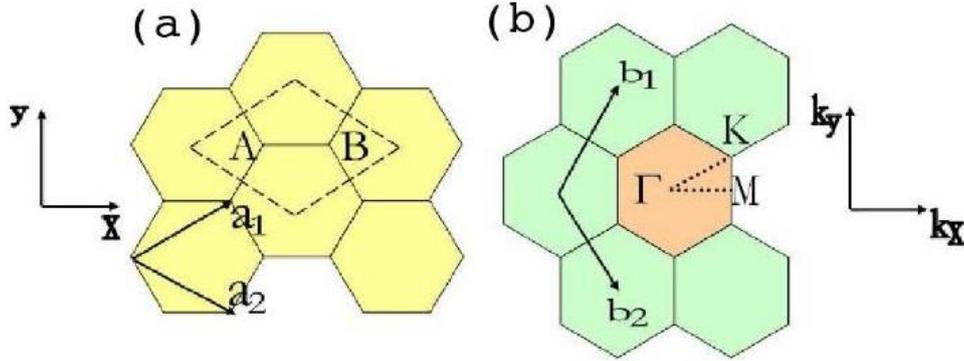


Figura 2.11: (a) Célula unitária direta de um nanotubo armchair, (b) sua correspondente no espaço recíproco[4].

Logo, a relação de dispersão para o nanotubo armchair, $E_\eta^{ar}(k)$, é dado por

$$E_\eta^{ar}(k) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\eta\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)}, (-\pi < ka < \pi), (\eta = 1, \dots, 2n).$$

Onde o sobrescrito *ar* é a abreviação de armchair e k é a componente do vetor de onda do nanotubo armchair na direção de \vec{K}_2 , que é contínuo.

A rede recíproca de um nanotubo armchair é a rede direta de um zigzag e vice-versa. Com base nisso, a célula unitária da rede recíproca para um nanotubo $(n, 0)$ zigzag apresenta alta simetria na direção do eixo y (ver Figura 2.11), tornando k_y discreto, dado por

$$k_y = \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} \eta = \frac{2\pi}{an} \eta, (\eta = 1, \dots, 2n). \quad (2.18)$$

Substituindo na equação 2.16, temos a relação de dispersão para o nanotubo zigzag, $E_\eta^{Zi}(k)$, dado por

$$E_\eta^{Zi} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{\eta\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\eta\pi}{n}\right)}, \left(-\frac{\pi}{\sqrt{3}} < ka < \frac{\pi}{\sqrt{3}}\right), (\eta = 1, \dots, 2n).$$

O ponto K na Figura 2.11(a) é o único ponto da zona de Brillouin do grafeno onde banda π cruza o nível de Fermi. Isso acontecerá todas as vezes que

$$2n + m$$

for múltiplo de três e a estrutura de banda resultante para o SWCNT terá uma banda que cruza o nível de Fermi, assim o nanotubo será metálico, caso contrário, o nanotubo será semicondutor. Desta forma, um nanotubo armchair sempre será metálico, ao passo que, apenas o nanotubo zigzag que apresenta n múltiplo de três apresentará gap nulo. A Figura 2.12 (a), (b) e (c) mostra a estrutura de banda dos nanotubos de carbono de camada simples armchair (5,5), do metálico zigzag (9,0) e do semicondutor zigzag (10,0), respectivamente.

Experimentos e a teoria mostram que o gap de energia de um SWCNT é inversamente proporcional ao diâmetro e é possível modificá-lo mediante, funcionalização.

2.7.4 Modificação nas propriedades dos nanotubos

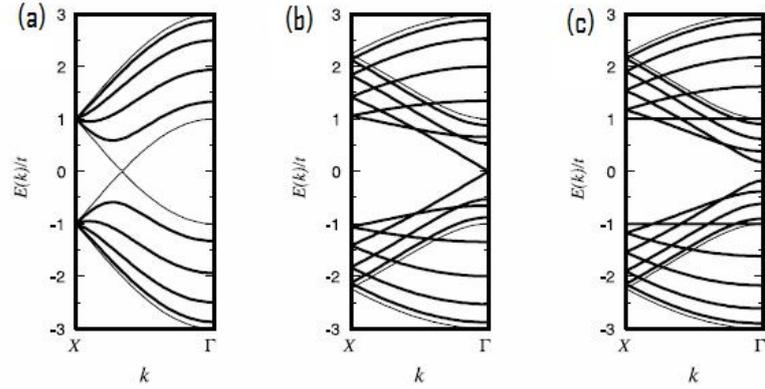


Figura 2.12: Relação de dispersão de energia para: (a) armchair (5,5), (b) zigzag (9,0) e, (c) zigzag (10,0) [4].

Como foi visto na seção anterior, as propriedades eletrônicas e conseqüentemente, físicas e químicas dos nanotubos dependem (quantitativamente e qualitativamente) de como o grafeno é enrolado e do comprimento da circunferência do nanotubo gerado. Por isso, além de apresentar muito boa resistência mecânica e serem bem flexíveis (que poderia ser usado na fabricação de fios resistentes e ultraleve) ele pode ser metálico ou semi-metálico. Desta forma, ele pode ser empregado na fabricação de dispositivos com aplicação em nanoengenharia, por exemplo. Além disso, pesquisas experimentais e teóricas mostram que uma forma de melhorar ainda mais as propriedades dos nanotubos é ligá-los a espécies químicas como átomo, molécula de grupo funcional específico. Podendo assim desempenhar as mais variadas funções, dependendo do ambiente onde ele se encontre. Por exemplo, emissores de elétrons para televisão, sensores de gases, usados na detecção de gases tóxicos ou de compostos de interesse químico como o metanol; biossensores, que promovem em tempo real a observação de determinados eventos como interação anticorpo-antígeno, e pontas de microscópio de força atômica (AFM) [2].

Adsorver à parede dos nanotubos átomos, moléculas ou grupos funcionais, para alterar de forma controlada suas propriedades físicas e químicas tem sido objeto de estudo de muitos físicos teóricos e experimentais. Para adsorver uma espécie química à parede do nanotubo utiliza-se de procedimentos químicos. Os nanotubos são muito

inertes, porém, na adsorção pode ser usados metais de transição como o ferro (Fe), ouro (Au), alumínio (Al), etc. para intermediar a interação de outras espécies químicas com os nanotubos. Desta forma, eles podem ser usados para remover moléculas tóxicas como o monóxido de carbono (CO)[3].

A dopagem substitucional é outra maneira de modificar a reatividade de um nanotubo de carbono, que consiste basicamente em substituir átomos de carbono por átomos de outras espécies química.

2.7.5 Síntese dos nanotubos de carbono

Existem vários métodos de produção de SWCNTs a partir de alvos de carbonos como grafite, sendo a descarga por arco e ablação por laser, os principais. Ambos ocorrem em uma atmosfera de hélio a baixa pressão.

O método de descarga por arco, inicialmente utilizado para produzir fulerenos C_{60} [14], é o mais comum e possivelmente a forma mais fácil de se obter SWCNTs. Nesta técnica a produção de nanotubos de carbono ocorre através de um aparato experimental, cujo esquema é mostrado na Figura 2.13. Uma câmara de aço contendo gás inerte (argônio ou hélio) como atmosfera para reação e, dois eletrodos de grafite próximos. Uma descarga elétrica é produzido e passada (corrente) de um eletrodo para outro, vaporizando o grafite do anodo que, em seguida é condensado como fuligem onde são encontrados os nanotubos de carbonos. É utilizado também, metais catalizadores no anodo, tais como o ferro, o cobre e o níquel. Em seguida, a mistura (fuligem) contendo nanotubos de carbonos é submetida à um processo de purificação para separar os nanotubos de impurezas. Quando produzidos esses nanotubos apresentam excelente qualidade estrutural devido ao fato de serem obtidos em altas temperaturas.

No segundo método, o carbono é vaporizado a partir da superfície de um disco de grafite misturado também com metais de transição, utilizando um laser pulsado e focalizado. O alvo de grafite é inserido no meio de um tubo de quartzo mantido numa

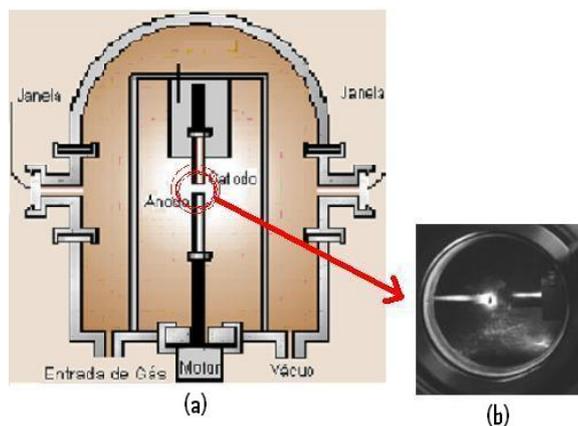


Figura 2.13: Esquema do aparelho experimental utilizado para a produção de nanotubos de carbono pela técnica de descarga por arco[21].

temperatura controlada da ordem de 1200°C . Os SWCNT's formados são arrastados mediante um fluxo de hélio e posteriormente condensados numa superfície coletora refrigerada de cobre. O rendimento deste método pode variar com o tipo de catalisador,

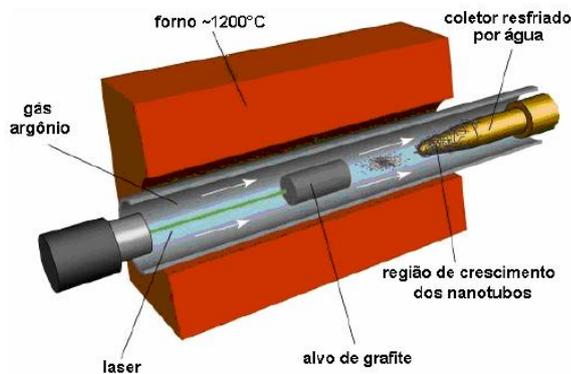


Figura 2.14: Aparato experimental que ilustra o método de síntese de nanotubos pelo método de ablação por laser[22].

temperatura do forno, tipo de gás e comprimento de onda do laser utilizado, etc.

2.7.6 Caracterização dos nanotubos de carbono

Após sintetizar nanotubos, é preciso caracterizá-los, ou seja, obter informações sobre o seu grau de pureza, ordenamento, sua distribuição de diâmetros entre outras propriedades. As técnicas mais usadas são: Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão.

Na técnica por espalhamento Raman incide-se luz laser sobre a amostra. A diferença de energia entre os fótons incidentes e espalhados pela amostra fornece informação sobre a estrutura atômica dos nanotubos na amostra.

A microscopia eletrônica de varredura consiste na incidência de um feixe de elétrons com comprimento de onda da ordem de nanômetros em uma amostra contendo nanotubos de carbono. Esses feixes são capturados por um detector fixo e convertido em imagem, que são analisadas. Essa microscopia fornece informações relacionada a morfologia dos feixes de SWNTs, MWCNTs e nanotubos alinhados, com uma resolução de 2 à 5 nm.

Uma parte do feixe de elétrons incidentes a amostra contendo nanotubos de carbono pode atravessá-la. A microscopia eletrônica de transmissão consiste em fazer o feixe transmitido passar por uma associação de lentes e depois projetadas em um anteparo, formando uma imagem ampliada da amostra. Ela permite determinar a quiralidade, diâmetro e o número de tubos em um feixe de SWCNT e o número de paredes, diâmetro de um MWCNT. Possibilitando analisar se há ou não defeito estrutural nos nanotubos e comparar a qualidade dos mesmos obtidos por diferentes métodos. Ela fornece resolução espacial da ordem de 1 nm.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

Para se estudar as propriedades eletrônicas e estruturais de sólidos e moléculas é necessário conhecer a função de onda do sistema que é objeto de estudo. A função de onda do sistema é obtida a partir da solução da equação de Schrödinger independente do tempo, a qual tem a forma:

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

onde \vec{r} e \vec{R} , respectivamente, representam as posições dos elétrons e núcleos do sistema que está sendo considerado e $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ é o operador hamiltoniano não relativístico escrito da forma:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) &= \sum_{\kappa} \frac{\vec{P}_{\kappa}^2}{2M_{\kappa}} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa\kappa'} \frac{Z_{\kappa}Z_{\kappa'}}{|\vec{R}_{\kappa} - \vec{R}_{\kappa'}|} + \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ &- \sum_{\kappa i} \frac{Z_{\kappa}}{|\vec{R}_{\kappa} - \vec{r}_i|}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Sendo respectivamente \vec{P}_{κ} , M_{κ} , Z_{κ} , \vec{R}_{κ} , \vec{P}_i , m_e , \vec{r}_i , operador momento linear, massa, número atômico e posição do κ -ésimo núcleo e, operador momento linear, massa e, vetor posição do i -ésimo elétron.

O operador hamiltoniano, equação (2.2), pode ser reescrito como:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = T_n(\vec{R}) + V_{nn}(\vec{R}) + T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.3)$$

onde $T_n(\vec{R}) = \sum_{\kappa} \frac{\vec{P}_{\kappa}^2}{2M_{\kappa}}$ é o operador energia cinética dos núcleos, $V_{nn}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\kappa\kappa'} \frac{Z_{\kappa}Z_{\kappa'}}{|\vec{R}_{\kappa}-\vec{R}_{\kappa'}|}$ é a energia potencial da interação núcleo-núcleo, $T_e(\vec{r}) = \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2m_e}$ é o operador energia cinética dos elétrons, $V_{ee}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}$ é a energia potencial da interação elétron-elétron e $V_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{\kappa i} \frac{Z_{\kappa}}{|\vec{R}_{\kappa}-\vec{r}_i|}$ é a energia potencial da interação núcleo-elétron em unidades atômica.

Soluções exatas para a equação (3.1) somente são obtidas para o átomo de hidrogênio ou hidrogenóides. Para outros sistemas, é necessário usarmos aproximações. A aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática, está fundamentada no fato que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons. Desta forma, os núcleos movem-se muito mais lentamente que os elétrons. Pode-se então, considerar os elétrons, em cada instante de tempo, sujeitos a um campo de núcleos fixos. Assim, pode-se desprezar o termo $T_n(\vec{R})$ e considerar-se constante o termo $V_{nn}(\vec{R})$ na equação (3.3). Os termos que restam na equação (3.3) constituem o que é conhecido como hamiltoniano eletrônico.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, o problema se reduz a resolver o hamiltoniano eletrônico em um campo nuclear fixo, ou seja,

$$\hat{H}_{el}\Psi(\vec{r}) = \left(T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r}, \vec{R})\right) \Psi(\vec{r}) = E_{el}\Psi(\vec{r}). \quad (3.4)$$

A solução da equação (3.4) de $\Psi(\vec{r})$ é a função de onda dos N elétrons do sistema, que deve ser normalizada, ou seja,

$$\int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = 1.$$

Ainda, pelo fato dos elétrons serem férmions, $\Psi(\vec{r})$ deve ser antisimétrica. Assim

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N).$$

A equação (3.4) é ainda um problema de solução inviável, dado o acoplamento eletrônico decorrente da energia potencial V_{ee} . A aproximação de Hartree-Fock, permite solucionar este problema [23], a qual substitui a influência da interação coulombiana elétron-elétron sobre um dado elétron do sistema por um campo médio e toma a função

de onda Ψ como um único determinante de Slater. Contudo, existe uma forma alternativa de resolver a equação de Schrödinger para o estado fundamental do sistema, a qual baseia-se na redefinição da variável básica do problema como sendo a densidade eletrônica, ao invés da função de onda.

3.1 Teoria do Funcional da Densidade

Na teoria do funcional da densidade (DFT), a quantidade fundamental do problema não é a função de onda multieletrônica, mas a densidade eletrônica do sistema. Portanto, o problema de $3N$ variáveis se reduz àquele de determinar uma função de 3 variáveis.

A DFT tem como base os dois teoremas de Hohenberg e Kohn [24]. O *primeiro teorema* diz que o potencial externo $v(\vec{r})$, sentido pelos elétrons, é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$. O *segundo teorema* estabelece que a energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade $n(\vec{r})$ correta.

Então, dado o potencial externo $v(\vec{r})$, o funcional da energia é descrito como [24]

$$E[n(\vec{r})] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + F[n(\vec{r})], \quad (3.5)$$

onde $F[n(\vec{r})]$ também é um funcional da densidade, dado por:

$$F[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + V_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (3.6)$$

O termo $T_s[n(\vec{r})]$ na equação (3.6) é uma parte da energia cinética, qual seja, a energia cinética de partículas não interagentes. A outra parte da energia cinética $T_c[n(\vec{r})]$ é a contribuição da correlação eletrônica. Então a energia cinética $T[n(\vec{r})]$ é escrita como:

$$T[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + T_c[n(\vec{r})]. \quad (3.7)$$

O termo $T_s[n(\vec{r})]$ não é conhecido exatamente como um funcional da densidade, mas pode ser expresso em termos de orbitais de uma partícula, sendo $n(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^* \psi_i$ sobre os orbitais ocupados. Desta forma,

$$T_s[n(\vec{r})] = - \sum_{i=1}^N \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}). \quad (3.8)$$

A interação eletrônica $V[n(\vec{r})]$ do sistema, é expressa como:

$$V[n(\vec{r})] = V_H[n(\vec{r})] + V_{xc}[n(\vec{r})], \quad (3.9)$$

onde

$$V_H[n(\vec{r})] = \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r', \quad (3.10)$$

é o termo de Hartree (energia coulombiana) e $V_{xc}[n(\vec{r})]$ contém o termo de troca e parte da correlação do sistema. Assim o termo de $E_{xc}[n(\vec{r})]$ é representado pela soma

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = T_c[n(\vec{r})] + V_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (3.11)$$

Como o funcional $E_{xc}[n(\vec{r})]$ não tem uma forma exata, pela formulação de KH, se a $n(\vec{r})$ variar lentamente, podemos escrever [24]

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^3r. \quad (3.12)$$

Assim, o funcional da energia é reescrito como:

$$\begin{aligned} E[n(\vec{r})] &= \int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + T_s[n] \\ &+ \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]d^3r, \end{aligned} \quad (3.13)$$

onde $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ é a energia de troca e correlação de um gás de elétron homogêneo.

Como consequência do teorema de Hohenberg e Kohn [24], a energia eletrônica do estado fundamental é obtida minimizando-se o funcional (3.13) em relação a densidade $n(\vec{r})$, com o vínculo de que número total de partículas do sistema seja fixo,

$$\int n(\vec{r})d^3r = N.$$

Usando o procedimento variacional

$$\delta \left\{ E[n(\vec{r})] - \epsilon \left[n(\vec{r}) d^3 r - N \right] \right\} = 0, \quad (3.14)$$

temos

$$\int \delta n(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T}{\delta n} + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \mu_{xc}[n(\vec{r})] - \epsilon \right\} d^3 r = 0, \quad (3.15)$$

onde ϵ é um multiplicador de Lagrange e $\mu_{xc}[n(\vec{r})]$ é o potencial de troca e correlação, definido como:

$$\frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \mu_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (3.16)$$

Definindo o potencial de Kohn e Sham [25], como:

$$v^{KS}[n(\vec{r})] = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \mu_{xc}[n(\vec{r})] \quad (3.17)$$

pode-se obter a $n(\vec{r})$ que satisfaz a equação (3.15).

Resolvendo a equação do tipo Schrödinger de elétrons não interagentes,

$$\hat{H}^{KS} \psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[n(\vec{r})] \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.18)$$

onde

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.19)$$

é a densidade de carga auxiliar, que através de um cálculo autoconsistente leva a verdadeira densidade de carga do estado fundamental do sistema. A equação (3.18) é denominada equação de KS e \hat{H}^{KS} é o hamiltoniano de KS.

A soma dos autovalores do hamiltoniano de KS não é exatamente a energia total. A forma final da energia total de KS é dada por:

$$\begin{aligned} E[n(\vec{r})] &= \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' + E_{xc}[n] \\ &- \int \mu_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d^3 r, \end{aligned} \quad (3.20)$$

onde ϵ_i são denominados os autovalores.

Então, ao resolver as equações de KS temos o valor da energia total do estado fundamental do sistema. Neste trabalho, as equações de KS são resolvidas por meio do programa computacional SIESTA [26].

A partir do momento que se obtém a convergência da parte eletrônica do sistema, procede-se com a otimização da geometria. Conhecer as forças que atuam no sistema é fundamental em cálculos de estrutura eletrônica. O objetivo é encontrar a configuração de menor energia ou configuração de equilíbrio. Determinar as posições onde a energia não mais varie é um processo iterativo, ou seja, para cada conjunto de deslocamentos atômicos, um conjunto de forças é obtido e uma nova densidade de carga será calculada para as novas posições atômicas, gerando um novo conjunto de forças. Esse processo segue sucessivamente até que as forças e a energia do sistema satisfaçam os critério de convergência assumidos.

A otimização estrutural baseia-se no teorema de Hellmann-Feynman (HF) [27]. Este teorema permite afirmar que em um cálculo autoconsistentemente, a força que atua sobre o átomo α , localizado na posição \vec{r}_α é dada por

$$\vec{F}_\alpha = -\nabla_{\vec{r}_\alpha} E[n(\vec{r})] \quad (3.21)$$

que é o gradiente negativo do potencial devido a todos os outros átomos e a densidade de carga eletrônica. Desta forma, após cada minimização da parte eletrônica do sistema, os átomos movem-se na direção da força, até atingir o critério de convergência adotado.

Em cálculos de estrutura eletrônica deve-se considerar a integração da densidade de carga no espaço recíproco, pois em geral trabalha-se com sistemas onde a simetria translacional e/ou rotacional é preservada.

No espaço recíproco, o cálculo da energia total é mais rápido pois as integrais são transformadas em somatório. A passagem do espaço direto para o espaço recíproco é feita através da transformada de Fourier. A densidade de carga no espaço recíproco é dada por:

$$n(\vec{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi^3)} \sum_{l,\vec{k}} n_l(\vec{k}) \quad (3.22)$$

onde l refere-se à banda, \vec{k} é um vetor da primeira zona de Brillouin e Ω é o volume da célula unitária. Para calcular a densidade de carga no espaço recíproco, é necessário fazer a integração sobre toda a zona de Brillouin (BZ), entretanto isto é bastante complexo. Mas, se o sistema é de alta simetria, através da transformada de Fourier as integrais se transformam em somatório e soma-se somente sobre alguns pontos da ZB [28].

Chadi e Cohen [29] e Monkhorst e Pack [30], desenvolveram métodos para gerar conjuntos de pontos especiais para representar a ZB. A expressão para a densidade pode ser escrita como

$$n(\vec{r}) \approx \sum_{i,l} \omega_i n_l(\vec{k}_i), \quad (3.23)$$

onde \vec{k}_i são os pontos especiais e ω_i são os pesos relativos. Dependendo do tamanho da célula no espaço real, o número de pontos especiais pode variar. Se a célula for grande, um ponto pode ser suficiente para descrever o sistema. Mas se a célula for pequena, o número de pontos especiais deve ser maior.

3.1.1 Termo de troca e correlação

Na prática, para utilizarmos as equações de KS é necessário o emprego de aproximações para calcular o termo de troca e correlação. A aproximação da densidade local (LDA) é uma das mais utilizadas para os diversos sistemas.

Na LDA, o termo de troca e correlação é descrito como:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})] d^3r. \quad (3.24)$$

onde o termo $\varepsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})]$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo, com densidade $n(\vec{r})$. De acordo com a LDA, cada elemento de volume contribui para a energia total de troca e correlação e depende somente do valor da densidade neste determinado volume. Quando utilizamos a LDA estamos usando

a expressão da correlação de um gás de elétrons homogêneo de Ceperley e Alder [31] como parametrizada por Perdew e Zunger [32].

Apesar de sua simplicidade, a LDA tem se mostrado muito eficiente para cálculos de sólidos, apresentando bons resultados para as propriedades estruturais e eletrônicas, como o parâmetro de rede e cálculo de estrutura de bandas, respectivamente. Entretanto, vários resultados indicam que a LDA superestima a energia de ligação entre os átomos e assim os valores para as distâncias de ligação são subestimados. Nos cálculos de estrutura de banda, o valor do gap de energia normalmente tem um valor muito menor do que o experimental (aproximadamente a metade). Mas, a forma e a dispersão dos níveis da banda de valência e condução são muito bem representados.

Embora forneça bons resultados para determinadas propriedades dos sólidos a LDA, em princípio, pode apresentar problemas quando a densidade eletrônica não for uniforme. Para melhorar esta aproximação, pode se introduzir informações sobre a variação dessa densidade. Este tipo de informação é fornecida pela aproximação de gradiente generalizado (GGA), onde a energia depende da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ e também do gradiente $\nabla n(\vec{r})$. Desta forma, a $E_{xc}[n(\vec{r})]$ é uma função da densidade e seus gradientes, descrita como:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]d^3r. \quad (3.25)$$

A diferença entre as diferentes GGAs está na função $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r}); \nabla n(\vec{r})]$. Este fato, faz com que diferentes GGAs levem a resultados diferentes entre si e entre aqueles fornecidos pela aproximação LDA. O termo $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r}); \nabla n(\vec{r})]$ pode ser escrito de várias formas, assim existem muitas possíveis GGAs. Esses funcionais normalmente são construídos de forma a descrever bem certas moléculas e/ou sólidos. As GGAs mais conhecidas são o PW91 [33], PBE [34] e a BLYP [35].

3.2 Método do Pseudopotencial

Os pseudopotenciais são introduzidos com o objetivo de simplificar os cálculos de estrutura eletrônica. Os cálculos que descrevem a estrutura eletrônica do sistema, são em geral, computacionalmente caros. Os elétrons mais fortemente ligados ao núcleo atômico, chamados de elétrons do caroço iônico, não tem papel determinante nas ligações químicas. Assim, pode-se eliminar os estados de caroço iônico e os potenciais fortes responsáveis por ligá-los. Com o método do pseudopotencial, o átomo é separado em duas regiões, uma região mais interna delimitada por um raio arbitrário, denominado raio de corte (r_c), onde estão localizados os elétrons do caroço e outra região externa a este raio de corte, onde estão localizados os elétrons de valência (elétrons responsáveis pelas ligações químicas). Deve-se garantir que as funções de onda dos elétrons de valência sejam ortogonais aos estados do caroço. Um número infinito de pseudopotenciais pode ser construído obedecendo essa condição de ortogonalidade.

A maioria dos pseudopotenciais usados em cálculos de estrutura eletrônica são construídos a partir de cálculos da função de onda de todos os elétrons. Dentro da DFT faz-se um cálculo assumindo a aproximação da esfera blindada e resolve-se, de forma autoconsistente a equação radial de Kohn e Sham [25]

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[n; \vec{r}] \right] r R_{nl}(\vec{r}) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(\vec{r}), \quad (3.26)$$

onde $V[n; \vec{r}]$ é o potencial autoconsistente para uma partícula, da forma

$$V[n; \vec{r}] = -\frac{Z}{r} + V_H[n; \vec{r}] + \mu_{xc}[n(\vec{r})], \quad (3.27)$$

sendo $n(\vec{r})$ a densidade eletrônica para as funções de onda ocupadas em $R_{nl}(\vec{r})$. $V_H[n(\vec{r})]$ é o potencial de Hartree e $\mu_{xc}[n(\vec{r})]$ é a aproximação usada para o termo de troca e correlação.

Os pseudopotenciais conhecidos como de norma conservada são construídos de modo que quatro condições sejam satisfeitas [36]:

(i) A pseudofunção de onda (PP) gerada a partir do pseudopotencial, não deve conter nodos. Esta condição vem do fato de que a pseudofunção de onda deve ser suave.

(ii) A pseudofunção de onda, para determinado momento angular l , deve ser igual à função de onda de todos os elétrons (AE), a partir do raio de corte r_c , ou seja,

$$R_l^{PP}(\vec{r}) = R_l^{AE}(\vec{r}) \text{ para } r > r_c, \quad (3.28)$$

ou convergir rapidamente para este valor.

(iii) A carga no interior de r_c , para as duas funções de onda, deve ser igual, ou seja,

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PP}(\vec{r})|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(\vec{r})|^2 r^2 dr. \quad (3.29)$$

(iv) Os autovalores de todos os elétrons de valência e os autovalores do pseudopotencial devem ser iguais,

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_l^{AE}. \quad (3.30)$$

Obtida a pseudofunção de onda, que satisfaz as condições acima, o pseudopotencial blindado é determinado invertendo a equação (3.26):

$$V_{scr,l}^{PP}(\vec{r}) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PP}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PP}(\vec{r})]. \quad (3.31)$$

Da equação (3.31) vê-se que, para que o pseudopotencial seja contínuo, é necessário que a pseudofunção de onda tenha suas derivadas primeira e segunda contínuas. Ainda, para que o pseudopotencial seja suave, sem singularidade na origem, a pseudofunção de onda deve-se comportar como r^l nas proximidades da origem.

Pode-se obter o pseudopotencial iônico, a partir do pseudopotencial blindado, dado pela equação (3.31), subtraindo-se os potenciais de Hartree V_H^{PP} e o termo de troca de correlação V_{xc}^{PP} . Assim,

$$V_{ion,l}^{PP}(\vec{r}) = V_{scr,l}^{PP}(\vec{r}) - V_{H,l}^{PP}(\vec{r}) - V_{xc,l}^{PP}(\vec{r}). \quad (3.32)$$

A principal consequência deste procedimento para gerar o pseudopotencial é que cada componente do momento angular da função de onda perceberá como um potencial diferente.

O operador pseudopotencial iônico pode ainda ser escrito como

$$\hat{V}_{ion}^{PP}(\vec{r}) = V_{ion,local}^{PP}(\vec{r}) + \sum_l V_{nonlocal,l}(\vec{r})\hat{P}_l, \quad (3.33)$$

onde $V_{ion,local}^{PP}(\vec{r})$ é o pseudopotencial local e

$$V_{nonlocal,l}(\vec{r}) = V_{ion,l}^{PP}(\vec{r}) - V_{ion,local}^{PP}(\vec{r}) \quad (3.34)$$

é o pseudopotencial não local, ou mais precisamente semilocal, de componente do momento angular l . \hat{P}_l , na equação (3.33), é a projeção da l -ésima componente do momento angular da função de onda.

O pseudopotencial local pode ser escolhido arbitrariamente, desde que a soma em (3.33) seja truncada em algum valor de l . O pseudopotencial local será escolhido de forma que ele reproduza adequadamente o espalhamento atômico para todos os momentos angulares mais altos. Já o pseudopotencial semilocal (3.34) pode ser transformado em uma forma não-local usando um procedimento sugerido por Kleinman e Bylander [37].

Para se obter uma rápida convergência em cálculos de energia total de um sistema, ou seja, uma rápida convergência das propriedades deste sistema, utiliza-se um pseudopotencial suave.

No desenvolvimento de um pseudopotencial suave, levamos em consideração o procedimento de Kerker [38], onde podemos gerar uma família parametrizada de pseudopotenciais de norma conservada. Primeiramente, deve-se fazer com que a pseudofunção de onda dentro do raio de corte r_c seja uma função analítica, a qual comporta-se como r^l para r pequeno e não tenha nodos. Desta forma, a pseudofunção de onda de Kerker é definida como:

$$R_l^{PP}(\vec{r}) = \begin{cases} R_l^{AE}(\vec{r}) & \text{se } r \geq r_c \\ r^l \exp[p(\vec{r})] & \text{se } r \leq r_c \end{cases} \quad (3.35)$$

onde $p(\vec{r})$ é um polinômio de grau $n=4$.

$$p(\vec{r}) = c_o + \sum_{i=2}^4 c_i r^i. \quad (3.36)$$

Para evitar-se a singularidade do pseudopotencial blindado $V_{scr,l}(\vec{r})$ em $r = 0$, o coeficiente c_1 na expansão polinomial (3.36) não é considerado. Os quatro coeficientes do polinômio são determinados pelas condições do pseudopotencial de norma conservada.

O pseudopotencial blindado é obtido invertendo-se a equação radial de Schrödinger

$$V_{scr,l}(\vec{r}) = \begin{cases} V^{AE}(\vec{r}) & \text{se } r \geq r_c \\ \varepsilon_l + \frac{l+1}{r} \frac{p'(r)}{2} + \frac{p''(r) + [\frac{p'(r)}{2}]^2}{2} & \text{se } r \leq r_c. \end{cases} \quad (3.37)$$

A vantagem deste procedimento é que a pseudofunção de onda $R_l^{PP}(\vec{r})$ e o pseudopotencial blindado $V_{scr,l}(\vec{r})$ são funções analíticas dentro do raio de corte r_c .

Aumentando-se a ordem n do polinômio $p(\vec{r})$, o método de Kerker é generalizado, sendo que os coeficientes adicionais permitem uma maior suavidade dos pseudopotenciais, sem aumentar o raio de corte r_c .

Esta generalização é feita por Troullier e Martins [39] na construção de um pseudopotencial suave. Nesta construção, a parte radial da pseudofunção de onda é definida como em (3.35), com o polinômio $p(\vec{r})$ de ordem n igual a seis em r^2 , ou seja,

$$p(\vec{r}) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (3.38)$$

Os sete coeficientes do polinômio (3.38) são determinados seguindo sete condições, as quais são:

- (i) A carga deve ser conservada dentro de um raio de corte.
- (ii)-(vi) A pseudofunção de onda e suas quatro primeiras derivadas devem ser contínuas em r_c .
- (vii) O pseudopotencial blindado na origem deve ser zero, $V_{scl,l}(0) = 0$, o que resulta em

$$c_2^2 + c_4^4(2l + 5) = 0. \quad (3.39)$$

Isto garante que o pseudopotencial é suave.

3.3 Funções de base atômica

Resolver as equações de Kohn e Sham para átomos torna-se relativamente fácil devido a simetria esférica destes. Já para outros sistemas como moléculas e cristais torna-se mais complexa.

Uma maneira de contornar este problema é fazer uso, das chamadas funções de base, onde as funções de onda são escritas em termos de um conjunto completo de funções. Introduzindo um conjunto de k funções de base ϕ_u , podemos expressar cada função como uma combinação destes ϕ_u .

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{u=1}^k C_u \phi_u(\vec{r}), \quad (3.40)$$

onde C_u são os coeficientes desta expansão, a serem determinados. Descrevemos a seguir a construção do conjunto base $\phi_u(\vec{r})$, orbitais atômicos numéricos, utilizadas pelo programa SIESTA.

3.3.1 Conjunto base de orbitais atômicos numéricos (NAO)

Os orbitais atômicos são soluções da hamiltoniana de Kohn e Sham para pseudoátomos isolados, em um *grid* (malha) radial com a mesma aproximação para sólidos e moléculas. As funções base localizadas são determinadas pela aplicação de condições de contorno, ou multiplicando-se os orbitais do átomo livre por uma certa função de corte. Desta forma, obtém-se orbitais localizados que serão zero numa região externa, a partir de um dado raio de corte. Neste tipo de base três condições devem ser observadas:

- (i) o número de orbitais por átomos
- (ii) o alcance do raio de *cutoff* dos orbitais e,
- (iii) a forma de confinamento dos NAO's.

A seguir descreveremos brevemente cada uma delas.

(i) Número de orbitais por átomos

A base *single- ζ* (SZ), conhecida como base mínima, possui uma função radial por momento angular na valência do átomo isolado. Esta base agiliza os cálculos em sistemas constituídos de muitos átomos. Para cálculos que requerem uma flexibilidade maior na parte angular e na parte radial a base SZ é muito rígida.

Podemos obter uma maior flexibilidade radial partindo de uma base SZ adicionando-se uma segunda função por momento angular. O conjunto base obtido adicionando-se esta segunda função é conhecido como *double- ζ* (DZ).

A idéia básica é adicionar um segundo orbital numérico que reproduza a função de onda original a partir de um determinado raio externo r_m e tenha comportamento suave na origem com $r^l(a - br^2)$, onde os parâmetros a e b se ajustam de modo que esta função e sua derivada sejam contínuas em r_m . O raio é fixado de modo que a cauda do orbital, a partir deste raio tenha um determinado valor da sua norma. Desta forma, podemos gerar o mesmo espaço de Hilbert tomando uma segunda função como sendo a diferença entre a função original e esta nova função. A vantagem desta segunda função é que ela está estritamente localizada em um raio r_m , menor que o raio de corte original (r), o que reduz o custo computacional.

(ii) Raio *cutoff* dos orbitais NAO

A vantagem de usar orbitais estritamente localizados (aqueles que se anulam acima de um determinado raio de corte) deve-se ao fato de as matrizes hamiltonianas e de *overlap* nessa base tornarem-se esparsa.

Para bases estritamente localizadas, o problema é encontrar uma maneira sistemática para definir todos os diferentes raios de *cutoff*, já que tanto a exatidão como a eficiência computacional nos cálculos dependem deles. O modelo usual, é um no qual

todos os raios são definidos em função de um só parâmetro, este parâmetro é conhecido como energia de *shift*, ou seja o incremento em energia que sofre o orbital quando está confinado. Se limitarmos todos os raios de maneira que este incremento seja o mesmo para todos os orbitais, geramos uma base que evita a transferência de carga.

(iii) Forma dos NAO

Dentro da aproximação dos pseudopotenciais é importante que as funções base se ajustem à forma do pseudopotencial na região próxima ao núcleo (região do caroço). Isso se consegue utilizando como base as soluções do hamiltoniano de Kohn e Sham para o pseudopotencial correspondente ao átomo livre. A forma dos orbitais para os raios maiores depende do raio de corte e da maneira que é feito o confinamento.

A forma do potencial de confinamento mais usual, é uma na qual se evita os problemas de confinamento abruptos e/ou descontinuidades. Esse potencial se anula na região do caroço, é contínuo e com todas as derivadas contínuas a partir de um num raio interno r_i e diverge em r_c assegurando a localização suave [26]. Sua forma funcional é:

$$V(r) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r}. \quad (3.41)$$

Capítulo 4

Funcionalização de Nanotubos de Carbono de Dupla Camada com Aminoácido Lisina

Neste capítulo, apresentamos os resultados obtidos através de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade para o comportamento de nanotubo de carbono de dupla camada (DWCNTs) $(8,0)@(17,0)$ interagindo com o aminoácido lisina e com o aminoácido lisina encapsulado no DWCNT $(8,0)@(17,0)$.

4.1 Introdução

As nanoestruturas de carbono são sistemas ideais para a nanociência e a nanotecnologia. Investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas de nanoestruturas de carbono via alteração de suas propriedades químicas e físicas, é de interesse tecnológico, pois pode levar à confecção de nanosensores, dispositivos eletrônicos, já que as espécies adsorvidas alteram as propriedades eletrônicas e estrutu-

rais destas nanoestruturas. O desenvolvimento de nanossensores (que pode ser ópticos, eletroquímicos, mecânicos, etc) químicos e biológicos tem permitido avanços importantes nas pesquisas biológicas. Pois esses instrumentos permitem detectar doenças, reparo celular, liberação de fármacos, medidas de pH, cálcio, sódio, potássio, etc [2].

Nos últimos anos muita atenção tem sido dada as nanoestruturas de carbono devido as suas potenciais aplicações em eletrônica, ciência de materiais, química e bioquímica [40-46]. Inclusive foi proposto que nanoestruturas de grafeno pode ser usado na entrega de droga devido a estabilidade mecânica e química destas nanoestruturas[47]. Vários estudos com nanoestruturas de carbono e a habilidade delas para distribuir drogas, fragmentos de DNA e outras substâncias em sistemas biológicos, foram realizados e os resultados preliminares são bastantes encorajadores [48-50].

De todas as nanoestruturas de carbono as que tem sido mais promissoras e mais investigadas são os nanotubos de carbono, os quais são classificadas basicamente em dois tipos: nanotubo de carbono de multicamada (MWCNT) e nanotubo de carbono de parede única (SWCNT). Pesquisa da Universidade de Illinois, Estados Unidos, apresentaram um novo sensor biológico implantável no corpo humano [51] a base de nanotubos de carbono de camada simples encoberto por uma camada de molécula que faz o nanotubo ser funcionalizado com a glicose, tornando-o fluorescente, cuja intensidade da radiação emitida pelo nanotubo funcionalizado é proporcional a concentração de glicose no sangue. Mas recentemente os nanotubos de carbono de dupla camada (DWCNTs), que inclui apenas duas camadas de grafeno enroladas, tem atraído uma atenção considerável.

Do ponto de vista da física, os DWCNTs permitem investigar a interação entre camadas dependendo da chiralidade e diâmetros. Do ponto de vista de aplicações na nanoeletrônica, os DWCNTs podem ser utilizados para a fabricação junções nano-Schottky onde uma camada apresenta um comportamento semicondutor e outra um comportamento metálico e também como nano-dispositivos de junção $p - n$ onde uma camada de tipo- p apresenta um comportamento semicondutor e a outra um comportamento semicondutor tipo- n . Estes comportamentos são importantes para futuros

circuitos do tipo CNT-LSI (*Larg scale integration*) bem como no Si do futuro com base em LSIs hibridizado com CNTs e dispositivos de emissão na escala nano [52].

Os DWCNTs tem propriedades muito interessantes graças ao efeito protetor que a camada externa exerce sobre o nanotubo interno. DWCNTs podem ser produzidos em grandes quantidades, com alto grau de pureza e mesmo dopado. Além disso, DWCNT podem ser facilmente obtidos a partir de MWCNT, como demonstrado por Koshio e colaboradores [53] e também já é possível produzir este tipo de nanotubo com alta estabilidade térmica e baixa densidade [54]. Não obstante apesar de pesquisas realizadas sobre DWNCTs, pouco se sabe sobre sua reatividade. De uma perspectiva química, espera-se que sejam semelhantes a reatividade mostrada pelos SWCNTs, no entanto, algumas diferenças podem surgir por causa da interação entre as camadas.

A funcionalização de nanotubos é uma técnica importante para potenciais aplicações dos CNTs, uma vez que permite fazer com que nanotubos sejam compatíveis com diferentes ambientes, tais como soluções, matrizes polímero e superfícies. Além disso, pode dar-lhes igualmente funções específicas para abordar alvos biológicos [55]. A funcionalização de CNTs faz com que esses sistemas alterem suas propriedades, devido ao grande número de defeitos introduzidos pelos novos grupos funcionais. Bonifazi e colaboradores demonstraram, por medidas de STM, que a oxidação em SWCNTs pode ser reduzida por funcionalizar tanto as pontas bem como as paredes dos nanotubos [56]. Um outro caminho para se reduzir a oxidação é cobrir com uma camada protetora para que a funcionalização possa ser realizada e uma escolha natural, utilizando nanotubos de carbono, é um outro nanotubo para proteger a camada, ou seja, a utilização de DWCNT.

Por outro lado, Hayashi e colaboradores [57] mostraram que DWCNTs fluorados apresentam apenas uma fraca, se existe, interação entre o tubo interno e o tubo fluorados externo, provando desta forma que fluoração pode ser usada para suprimir as propriedades óticas dos nanotubos de carbono, sem interferir com as propriedades dos tubos internos.

Recentemente, Marcolongo e colaboradores [1] constataram que o interior de

um DWCNT é protegido pela camada externa mediante oxidação com MnO_4^- e os grupos COOH^- , derivados do processo podem ser usado para juntar aminoácidos como a lisina. O grupo Marcolongo funcionalizou o DWCNT com o aminoácido lisina e analisaram as alterações que ocorrem neste sistema via espectroscopia Raman. Através da análise dos espectros Raman, eles sugerem que o nanotubo interno foi protegido pelo nanotubo externo.

A lisina é um importante aminoácido, pois além de ser um dos aminoácidos que o nosso corpo não sintetiza, é uma molécula polar, por causa de sua hidroxila (-OH). Além do mais, como já foi enfatizado a lisina ajuda no crescimento ósseo, na consistência dos dentes, na produção de hormônios, enzimas e colágenos, além de combater vírus da herpes, com efeito, um organismo deficiente de lisina fica sujeito a doenças.

Sabemos que a eficácia no tratamento de muitas doenças está principalmente na rápida detecção da doença e no fortalecimento do nosso sistema imunológico. Por isso, a confecção de sensores biológicos e estruturas para distribuir drogas de forma eficiente é muito importante. Diante disto, neste trabalho estamos propondo um sistema composto de DWCNT funcionalizado com o aminoácido lisina devido a uma possível como nanossensor biológico para detecção da deficiência de lisina ou meio de distribuir lisina ao organismo deficiente de forma eficiente.

Desta forma, levando em consideração o trabalho de Marcolongo e colaboradores e também o fato de que a funcionalização do DWCNT com o aminoácido lisina poderá conduzir a resultados interessantes da interação biológica e molecular realizamos um estudo onde consideramos o DWCNT (8,0)@(17,0) e a esse sistema adsorvemos na parede externa o aminoácido lisina e também encapsulamos o aminoácido lisina no DWCNT (8,0)@(17,0). Por isso fizemos um estudo das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas deste sistema.

4.2 Metodologia

Nesta dissertação usamos a notação $(8,0)@(17,0)$, a qual significa que o nanotubo $(8,0)$ está no interior do nanotubo $(17,0)$. Para realização deste estudo fizemos uso de simulações computacionais de primeiros princípios baseadas na teoria do funcional da densidade [24] implementada no programa computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [26]. Neste trabalho tratamos o potencial de troca-correlação via aproximação do gradiente generalizado (GGA) e o pseudopotencial de Troullier-Martins é usado para descrever a interação entre os elétrons de caroço e os elétrons de valência [39]. As funções de onda de valência são representadas por uma combinação linear de orbitais pseudoatômicos duplo-zeta (DZ), a qual emprega duas funções radiais para cada momento angular. Uma energia de corte (raio de *cutoff*) de 150 Ry foi empregada para representar a densidade de carga e uma energia de *shift* de 0,05 eV foi utilizada para definir os raios de corte para os orbitais bases, qualificando o aumento na energia sofrido pelos orbitais quando estes são confinados. Usamos 27 pontos k 's de Monkhorst-Pack [30] para descrever a integração na primeira zona de Brillouin. A otimização de geometria é realizada utilizando-se um algoritmo de gradiente conjugado, onde os critérios de convergência na geometria é que as forças residuais de Hellmann-Feynman [27] tenha seus valores menores que 0,05 eV/Å para todos os átomos do sistema. Condições periódicas de contorno foram utilizadas na direção z da célula unitária, tal que o DWCNT é considerado infinito nesta direção. Neste sistema usamos uma célula unitária com 324 átomos, sendo 300 átomos do DWCNT e 24 átomos da lisina. A distância entre as camadas são de ≈ 3.47 Å, o diâmetro do tubo interno sendo de ≈ 6.42 Å e do tubo externo de aproximadamente 13.40 Å.

4.3 Resultados

A lisina é um aminoácido com cadeia lateral muito polar, que a torna altamente hidrófila, ela ajuda no crescimento ósseo, auxiliando na formação de colágeno, além disso, ela é um dos componentes dos ossos, das cartilagens e outros tecidos conectivos. A Figura 4.1 (a) mostra a estrutura otimizada do aminoácido lisina, onde as principais distâncias de ligação entre os átomos, em Å, estão indicadas. Os níveis de energia eletrônicos para o aminoácido lisina estão esquematizados na Figura 4.1 (b), como os respectivos plots da densidade de carga para o último orbital ocupado (HOMO) e para o primeiro orbital desocupado (LUMO). A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, o análogo do gap de energia no cristal, é de 0.29 eV.

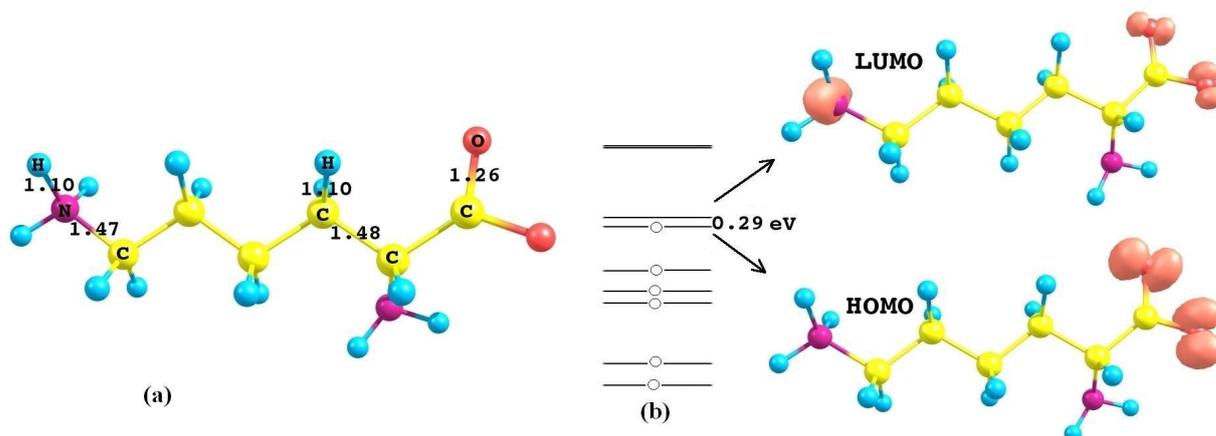


Figura 4.1: Aminoácido lisina: (a) estrutura atômica otimizada e (b) níveis de energia do com as densidades de carga (isosuperfície de $0,02 e/\text{Å}^3$) para os orbitais HOMO e LUMO. Amarelo corresponde ao átomo de carbono, vermelho ao oxigênio, azul ao hidrogênio e rosa ao nitrogênio. Estas cores serão padrão para todas as ilustrações deste capítulo.

Na Figura 4.1 observa-se que a carga do HOMO está localizada sobre os átomos de oxigênio do aminoácido, enquanto que a distribuição de carga do LUMO está em maior concentração sobre o átomo de nitrogênio da extremidade e também com con-

tribuição do oxigênio.

4.3.1 Aminoácido lisina adsorvido à parede do DWCNT (8,0)@(17,0)

A Figura 4.2 mostra a estrutura relaxada do DWCNT (8,0)@(17,0) interagindo com a lisina. A distância inicial entre a lisina e a parede externa do tubo é de 2.00 Å após a otimização a distância é 1.85 Å, esta alteração na distância entre a lisina e o DWCNT nos leva a sugerir que o nanotubo atrai a lisina. Observando a estrutura otimizada, percebemos que o aminoácido lisina deforma localmente a parede externa do DWCNT.

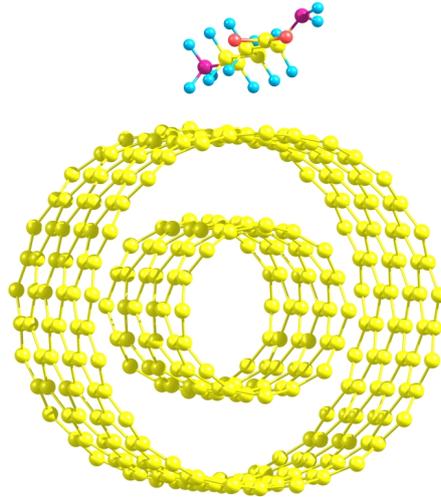


Figura 4.2: Configuração estrutural do DWCNT (8,0)@(17,0) interagindo com o aminoácido lisina.

As propriedades eletrônicas do DWCNT (8,0)@(17,0) interagindo com a lisina são analisadas através de cálculos de estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos (DOS - *density of states*).

As Figuras 4.3 (a) e (c) representam as estruturas de bandas para os DWCNT (8,0)@(17,0) puro (sem a interação com a lisina) e interagindo com a lisina, respecti-

vamente. Enquanto a Figura 4.3 (b) mostra a densidade de estados do sistema puro e a 4.3 (d) mostra a densidade de estados do DWCNT (8,0)@(17,0) com a lisina.

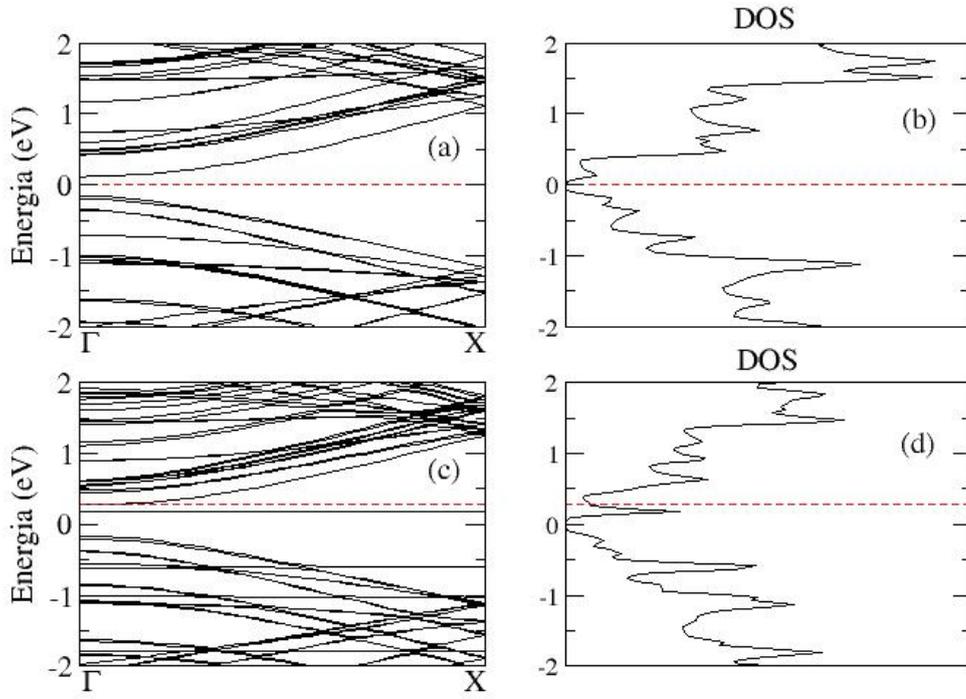


Figura 4.3: (a) Estrutura de banda (b) DOS para o DWCNT (8,0)@(17,0) puro. (c)Estrutura de banda e (d) DOS para o DWCNT (8,0)@(17,0) com Lisina. A linha pontilhada representa o nível de Fermi.

Observando a estrutura de bandas e a DOS do DWCNT (8,0)@(17,0) puro, Figura 4.3 (a) e (b), vemos que o sistema apresenta um gap de energia no ponto de alta simetria Γ de 0.30 eV. Comparando diretamente a estrutura de banda e a DOS do DWCNT (8,0)@(17,0) puro com o DWCNT (8,0)@(17,0) interagindo com a lisina, Figura 4.3 (c) e (d), percebemos que alterações significativas na estrutura de bandas e DOS ocorrem. O sistema puro, inicialmente semiconductor, apresenta após a interação com a lisina, um deslocamento do nível Fermi de 0.28 eV para o fundo da banda de condução, passando o sistema a apresentar um caráter metálico. Um nível localizado

no gap, como pode ser visto nas Figuras 4.3 (c) e (d), aparece 0.1 eV abaixo do nível de Fermi. Outro nível localizado surge 0.33 eV abaixo do nível de Fermi. Essas alterações nas propriedades eletrônicas são devido a introdução da lisina ao sistema puro. Também novos níveis aparecem na banda de valência e condução devido a interação da lisina com o DWCNT (8,0)@(17,0), bem como a degenerescência dos níveis é quebrada.

Na Figura 4.4 (a) apresentamos a densidade de carga para o estado localizado a 0.1 eV abaixo do nível de Fermi. Podemos observar que este nível está associado aos átomos de oxigênio da lisina. A Figura 4.4 (b) mostra a densidade de carga do nível localizado a 0.33 eV abaixo do nível de Fermi, a qual mostra que a contribuição deste nível vem principalmente do átomo de nitrogênio com menor contribuição do átomo de oxigênio. Esses níveis são basicamente os níveis do HOMO e LUMO da lisina, como pode ser confirmado, comparando a Figura 4.1 (b) e Figura 4.4.

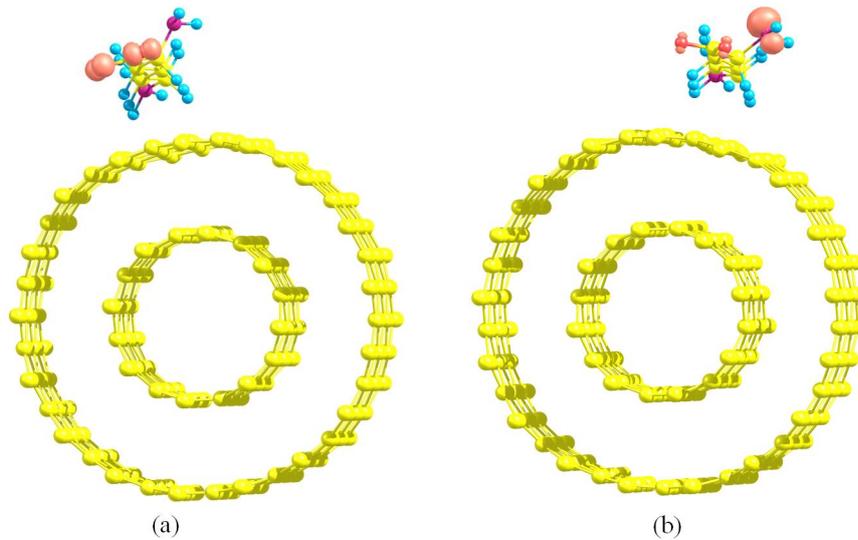


Figura 4.4: Plot da densidade de carga localizada para o nível localizado a (a) 0.1 eV e (b) 0.33 eV abaixo do nível de Fermi no DWCNT (8,0)@(17,0) mais lisina. Isosuperfície de $0,02 e/\text{\AA}^3$

Para analisarmos a estabilidade do sistema, calculamos a energia de ligação (E_b) entre o DWCNT (8,0)@(17,0) e a lisina através da expressão

$$E_b = E[\text{DWCNT} + \text{lisina}] - E[\text{DWCNT}] - E[\text{lisina}] \quad (4.1)$$

onde $E[DWCNT + lisina]$ é a energia total do DWCNT (8,0)@(17,0) interagindo com a lisina, $E[DWCNT]$ é a energia total do DWCNT (8,0)@(17,0) puro e $E[lisina]$ é a energia total do aminoácido lisina isolado. Todos os cálculos foram realizado utilizando o mesmo procedimento. O valor da energia de ligação do sistema é de -1.63 eV, indicando uma intensa interação entre o DWCNT (8,0)@(17,0) e o aminoácido lisina. Para confirmar esta forte interação entre o aminoácido lisina com o DWCNT fizemos *contour plot* da densidade de carga total, o qual é mostrado na Figura 4.5. Observando as linhas que representam a densidade de carga no *contour plot* observamos que realmente existe uma forte interação da lisina com o DWCNT (8,0)@(17,0). Também podemos inferir que a distribuição de carga não é uniforme tanto no tubo externe como no interne.

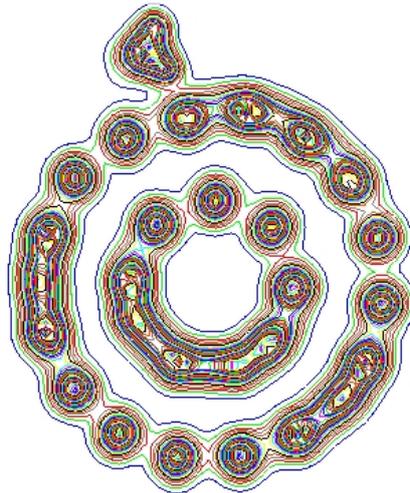


Figura 4.5: *Contour plot* da densidade total do aminoácido lisina interagindo com DWCNT (8,0)@(17,0).

A partir da análise de população de Mulliken, observamos a transferência de carga de $0.29 e^-$ da lisina para DWCNT (8,0)@(17,0), tornando a lisina um doador de elétrons. Analisando as cargas dos átomos da lisina e do DWCNT, percebemos que os átomos de nitrogênio e o átomos de oxigênio são os átomos que mais contribuem na transferência de carga e que no tubo interno a soma total de carga não varia, pois ocorre apenas uma redistribuição das cargas já existentes, portanto podemos inferir

que o excesso de carga encontra-se no nanotubo externo, como mostrou Marcolongo e colaboradores [1].

4.3.2 DWCNT (8,0)@(17,0) com o aminoácido lisina encapsulado

A Figura 4.6 mostra a geometria otimizada do DWCNT (8,0)@(17,0) com a lisina no interior do tubo (8,0). Nesta geometria podemos observar que o aminoácido lisina alinha-se ao eixo do nanotubo, sem que as ligações atômica da lisina sejam quebradas.

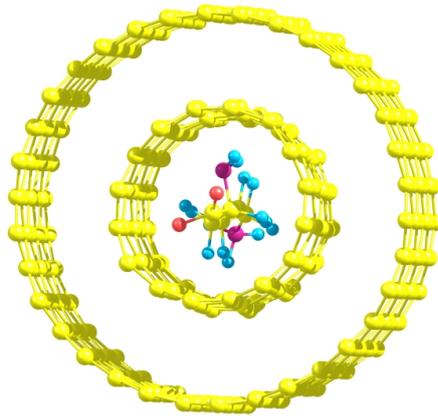


Figura 4.6: Estrutura relaxada do DWCNT (8,0)@(17,0) com o aminoácido lisina encapsulado.

Nas Figuras 4.7 (a) e (b) apresentamos a estrutura de bandas e a DOS do DWCNT (8,0)@(17,0) puro, respectivamente, para comparação. A estrutura de banda da lisina encapsulada no DWCNT (8,0)@(17,0) é mostrada na Figura 4.7 (c) e a DOS Figura 4.7 (d). Analisando a estrutura de banda do sistema com a lisina encapsulada podemos observar uma pronunciada mudança devido a presença da lisina. Observamos que os níveis da banda de condução juntamente com o nível Fermi são deslocados para energias menores, quando comparamos diretamente o sistema puro com o sistema com

a lisina encapsulada. O nível de Fermi sofre um deslocamento de 0.21 eV posicionando-se no fundo banda de condução, entretanto, o sistema continua sendo semiconductor, mas a energia de gap passa de 0.30 eV para 0.19 eV. Também novos níveis surgem na banda de condução e banda de valência bem como as degenerescências dos níveis do nanotubo original (Figura 4.7 (a)) são removidos. Podemos observar também que dois níveis bem localizados aparecem 0.27 eV e 0.38 eV abaixo do nível de Fermi. As mudanças observadas na estrutura de banda podem ser confirmadas através da DOS (Figuras 4.7 (b) e (d)), onde podemos verificar o aparecimento de novos picos e alteração na intensidade dos mesmos com a presença da lisina no interior do nanotubo, quando comparamos os sistemas puro e o não puro.

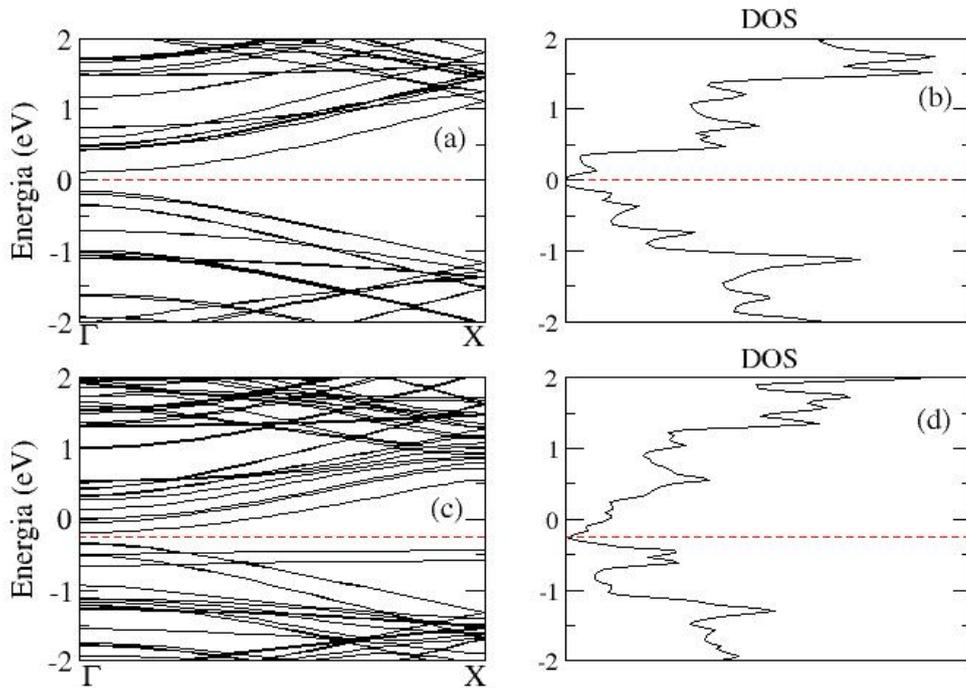


Figura 4.7: (a) Estrutura de banda (b) DOS para o DWCNT (8,0)@(17,0) puro. (c) Estrutura de banda e (d) DOS para o DWCNT (8,0)@(17,0) com a lisina encapsulada. A linha pontilhada representa o nível de Fermi.

Na Figura 4.8 (a) e (b) apresentamos o plot da densidade de carga para os estados localizados a 0.27 eV e 0.38 eV abaixo do nível de Fermi, respectivamente. A partir desta figura percebemos que estes estados estão fortemente localizados nos dois átomos de oxigênio com menor contribuição do átomo de nitrogênio da lisina.

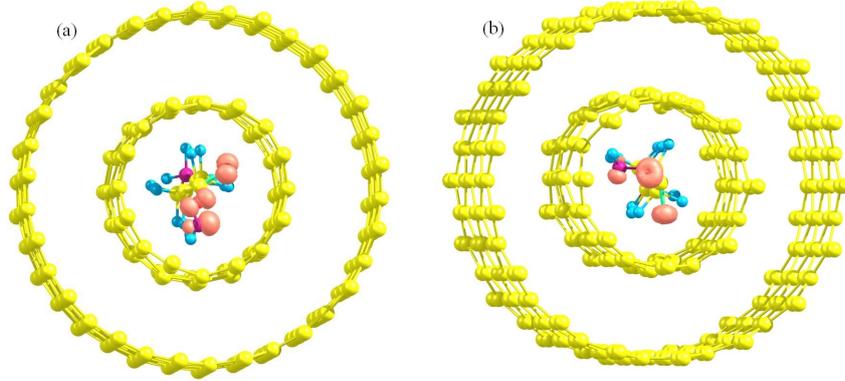


Figura 4.8: Plots das densidades de cargas localizadas para o nível posicionado a (a) 0.27 eV e (b) 0.38 eV abaixo do nível de Fermi no DWCNT (8,0)@(17,0) com a lisina encapsulada. Isosuperfície de $0,02 e/\text{Å}^3$.

Em termo da energética do DWCNT (8,0)@(17,0) com a lisina encapsulada, calculamos a energia de ligação deste sistema através da equação 4.1 e obtivemos um valor de 3.24 eV, demonstrando um sistema altamente desfavorável entre o aminoácido lisina e o nanotubo DWCNT (8,0)@(17,0). Como no caso anterior, fizemos o *contour plot* da densidade de carga total, mostrada Figura 4.9, para confirmar esta fraca interação. A partir da Figura 4.9 do *contour plot* da densidade de carga eletrônica total distribuída ao longo deste sistema, observamos que não há linhas contornando a lisina e o nanotubo e novamente a densidade de carga do sistema não uniforme.

Analisando a transferência de carga do DWCNT (8,0)@(17,0) com a lisina encapsulada, observamos que diferentemente do que ocorre no caso da lisina adsorvida na parede do nanotubo, a lisina recebe carga do nanotubo. Neste sistema a lisina recebe $0.65 e^-$ do nanotubo e o excesso de carga encontra-se basicamente nos átomos de oxigênio e hidrogênio. Neste caso, a análise de carga total dos nanotubos nos mostrou que a carga é transferida do nanotubo interno para a lisina.

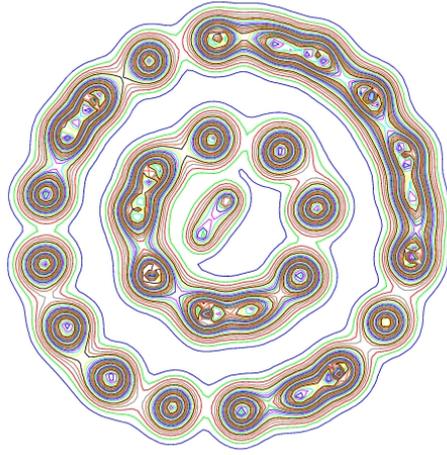


Figura 4.9: *Contour plot* da densidade total do aminoácido lisina encapsulado no DWCNT (8,0)@(17,0).

Com base nos resultados encontrados, observa-se que a adsorção e o encapsulamento do aminoácido lisina no DWCNT (8,0)@(17,0) altera de maneira abrupta a estrutura eletrônica de ambos os sistemas. Os valores calculados para a energia de ligação de ambos os sistemas sugerem que o sistema com a lisina encapsulada é altamente desfavorável energeticamente que o sistema com a lisina adsorvida na parede do nanotubo. Estes resultados nos levam a sugerir a possibilidade de construir um dispositivo para transportar o aminoácido lisina, baseado em DWCNT através da adsorção da lisina em sua parede.

Assim, podemos inferir que o aminoácido lisina pode adsorver na parede externa do DWCNT em um regime de interação química, enquanto o aminoácido lisina encapsulado na DWCNT pode adsorver na parede interna do nanotubo em uma interação física.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho analisamos, por meio de simulações de primeiros princípios baseada na teoria do funcional da densidade, as propriedades estruturais, eletrônicas e energética do DWCNT (8,0)@(17,0) mais o aminoácido lisina nas configurações: a lisina adsorvida na parede externa do DWCNT e encapsulada no DWCNT. Usamos uma combinação dos nanotubos de camada única em que ambas as camadas são semicondutoras, devido a distância entre as camadas dos nanotubos (8,0) e (17,0), o sistema formado é semicondutor.

Nossos resultados mostram que a estrutura de banda e a densidade de estado são significativamente modificadas quando o aminoácido lisina é adsorvido ou encapsulado no DWCNT o sistema passa a apresentar caráter metálico. Por outro lado, o sistema com a lisina encapsulada ocorre alteração no gap o qual é reduzido de 0.30 eV para 0.19 eV.

Analisando a transferência de carga entre o DWCNT e a lisina, verificamos que no caso do aminoácido adsorvido este se comporta como um doador de elétrons, enquanto que o aminoácido encapsulado recebe carga do nanotubo. Este comportamento está em concordância com o deslocamento do nível de Fermi dos sistemas, pois no caso da lisina adsorvida ao DWCNT (8,0)@(17,0) o nível de Fermi é deslocado para cima, enquanto que no caso da lisina encapsulada ao DWCNT o nível de Fermi é deslocado

para energias menores.

A estabilidade dos sistemas considerados foi verificada através do cálculo da energia de ligação. No caso, do DWCNT com a lisina adsorvida obtivemos uma energia de ligação de -1.68 eV que significa sistema bastante favorável. Já para a lisina encapsulada no DWCNT a energia de ligação é da ordem de 3.24 eV, que mostra um sistema altamente desfavorável. Assim, podemos concluir com base na energia de ligação que o DWCNT podem ser usados para apenas adsorção química do aminoácido lisina.

Em resumo, dentre a adsorção e o encapsulamento do aminoácido lisina no DWCNT (8,0)@(17,0), do ponto de vista energético é viável apenas a adsorção da lisina no nanotubo. O estudo de DWCNTs funcionalizados com moléculas biológicas é uma área promissora para aplicações de nanotubos de dupla camada como sensores e/ou um meio de transportar material biológico para o desenvolvimento de novas tecnologias.

Referências Bibliográficas

- [1] G. Marcolongo, G. Ruaro, M. Gobbo, and M. Meneghetti, *Chem. Commun.* (Cambridge) **46**, 4925 (2007).
- [2] N. Durán, L. H. C. Mattoso, P. C. Morais, Nanotecnologia, Editora Artliber, São Paulo-SP-Brasil.
- [3] A. G. S. Filho, S. B. Fagan, *Quimica Nova*, 30(07), 1695(2007).
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, ed. Imperial College Press, Published by Imperial College Press, 1998.
- [5] P. N. D'yachkov and D. V. Makaev, *Phys. Rev. B* **74**, 155442 (2006).
- [6] S.M. Kurtz. Mechanisms and Paragigms of Wear in Poliethylene . October 2000.
- [7] <http://4.bp.blogspot.com/b5TP7Uz8c4g/STgSkJY9FmI/AAAAAAAAAEc/3OwkJ3uuN34/s320/NegroFumo.jpg>, acessada em 08 de dezembro de 2009.
- [8] <http://www.dicionario.pro.br/dicionario/index.php/Grafita/> Acesso em 03 dezembro de 2009.
- [9] R.Rosei,S.Modesti,andF.Sette,*Phys.Rev.B* 29,3416(1984).
- [10] SashaStankovich,RichardD.Piner,XinqiChen,NianqiangWu,Son-BinhT.NguyenandRodneyS.Ruo?,*J.Mater.Chem.* 16,155(2006).
- [11] <http://e-fisica.fc.up.pt/fisicanaup/conteudos/grafeno/>. Acesso em 28 dezembro de 2009.

- [12] C. Kittel, **Introdução à Física do Estado Sólido**, ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., oitava edição.
- [13] <http://www.dicionario.pro.br/dicionario/index.php/Diamante/> Acessado em 03 de dezembro de 2009.
- [14] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and N. Durán, Letters to Nature, 318(1985).
- [15] R.B. Capaz, H.Chacham, *Ciência Hoje*, **198**, (2003).
- [16] Adaptada dos sites: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Fulereo/> e <http://alquimistaspontocom.blogspot.com/2009/10/os-fulerenos.html> Acessados em 03 de dezembro de 2009.
- [17] S. Iijima, Letters to Nature, 354(1991) 56-58.
- [18] Adaptada do site <http://staff.aist.go.jp/k.harigaya/doc/nanotube/iijima1991.jpg> visualizada em 03 de dezembro de 2007.
- [19] M. M. Viviane **Nanotubos de Carbono Interagindo com Vitaminas B3 e C: Um Estudo de Primeiros Princípios**, Santa Maria-RS, Brasil (2008). Dissertação de Mestrado em Física, sob orientação da professora: Solange Binotto Fagan.
- [20] Pesquisa Google: **2 Estruturas e Propriedades de Nanotubos Carbonos**, acessado em 08 de dezembro de 2009.
- [21] L. S. Jong et al. *Diamond and Related Materials* **11**(2002).
- [22] M. Yudasaka et. al., *Journal of Physical Chemistry B* 103, 6 2224 (1999).
- [23] A. Szabo and N.S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory". MacMillan Publishing CO., New York, (1989).

- [24] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [25] W. Kohn, L. J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [26] P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Garcia. *User's Guide SIESTA 0.11.f1*, Madri, Espanha.
- [27] R. P. Feynmann. Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [28] A. Baldereschi. Phys. Rev. B **7**, 5212 (1973).
- [29] D. J. Chadi, M. L. Cohen. Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [30] H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [31] D. M. Ceperley, B. J. Alder. Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [32] J. P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [33] J. P. Perdew, Y. Wang. Phys. Rev. B. **45**, 13244 (1992).
- [34] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [35] A. D. Becke. Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988). C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [36] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang. Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [37] L. Kleinman e D. M. Bylander. Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [38] G. P. Kerker. J. Phys. c **13**, L189 (1980).
- [39] N. Troullier, J. L. Martins. Phys. Rev. B **43**, 8503 (1991).
- [40] Z. Guo, J.P.J. Sadler, C.T. Shik, Adv. Mater. **10**, 701 (1998).
- [41] T.M. Allen, P.R. Cullis, Science **303**, 1818 (2004).
- [42] F. Balavoine, P. Schultz, G. Richard, V. Mallouh, T.W. Ebbesen, C. Mioskowski, Angew. Chem. **38**, 1912 (1999).

- [43] S.P. Jarvis, T. Uchihashi, T. Ishida, H. Tokumoto, Y. Nakayama, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6091 (2000).
- [44] J. Li, A.M. Cassell, H. Dai, *Suf. Interface Anal.* **28**, 8 (1999).
- [45] Q. Wang, J.K. Johnson, *J. Phys. B* **103**, 4809 (1999).
- [46] S.M. Lee, Y.H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2877 (2000).
- [47] A.F. Jalbout, A. Jameel Hameed, I. Jimenez-Fabian, M. Ibrahim, A. de Leon, J. *Organomet. Chem.* **693** (2), 216 (2008).
- [48] A. Bianco, M. Prato, *Adv. Mater.* **15**, 1765 (2003).
- [49] A. Bianco, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**, 5242 (2004).
- [50] D. Cai et al., *Nat. Methods* **2**, 49 (2005).
- [51] <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010165041217>.
Acessado em 16 de dezembro de 2009.
- [52] T. Shimizu, J. Haruyana, K. Nozawa, T. Sugai and H. Shinohara. *App. Phys. Lett.* **94**, 143104 (2009).
- [53] A. Koshio, M. Yudasaka, S. Ijima, *J. Phys. Chem. C* **111**, 10 (2007).
- [54] L. Ci, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *J. Phys. Chem. C* **111**, 9077 (2007).
- [55] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco and M. Prato, *Chem. Rev.* **106**, 1105 (2006).
- [56] D. Bonifazi, C. Nacci, R. Marega, S. Campidelli, G. Ceballos, S. Modesti, M. Meneghetti and M. Prato, *Nano Lett.* **6**, 1408 (2006).
- [57] T. Hayashi, D. Shimamoto, Y. A. Kim, H. Muramatsu, F. Okino, H. Touhara, T. Shimada, Y. Miyauchi, S. Maruyama, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, and M. Endo, *ACS Nano* **2**, 485 (2008).