

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ESTUDO TEÓRICO DA INFLUÊNCIA DE UM  
MEIO SOLVENTE NA INTERAÇÃO DE  
AMINOÁCIDOS COM UM NANOTUBO DE  
CARBONO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Jonas Anversa

Santa Maria, RS, Brasil

2010

**ESTUDO TEÓRICO DA INFLUÊNCIA DE UM  
MEIO SOLVENTE NA INTERAÇÃO DE  
AMINOÁCIDOS COM UM NANOTUBO DE  
CARBONO**

por

**Jonas Anversa**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Física.**

**Orientador: Paulo Cesar Piquini**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2010**

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado

**ESTUDO TEÓRICO DA INFLUÊNCIA DE UM MEIO  
SOLVENTE NA INTERAÇÃO DE AMINOÁCIDOS COM UM  
NANOTUBO DE CARBONO**

elaborada por  
**Jonas Anversa**

como requisito parcial para a obtenção do grau de  
**Mestre em Física**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**Paulo Cesar Piquini, Dr.** (Presidente/Orientador)

---

**Ivana Zanella da Silva, Dr<sup>a</sup>.**

---

**Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues, Dr.**

Santa Maria, 24 de setembro de 2010.

*Aos meus pais .*

# Agradecimentos

- Ao professor Paulo Cesar Piquini pela orientação, e disponibilidade;
- Aos professores do Departamento de Física da UFSM;
- Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFSM;
- Aos familiares;
- A Caroline Jaskulski Rupp, com carinho;
- Aos colegas do LEELMAT;
- Aos amigos;
- Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo financiamento do trabalho;
- Ao CENAPAD (Centro Nacional de Processamento em Alto Desempenho-Unicamp) e ao CESUP (Centro de Supercomputação-UFRGS), pelo suporte computacional;

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Universidade Federal de Santa Maria

# ESTUDO TEÓRICO DA INFLUÊNCIA DE UM MEIO SOLVENTE NA INTERAÇÃO DE AMINOÁCIDOS COM UM NANOTUBO DE CARBONO

AUTOR: Jonas Anversa

ORIENTADOR: Paulo Cesar Piquini

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 24 de setembro de 2010.

Neste trabalho utilizamos a teoria do funcional da densidade (DFT) para analisar a influência de um meio solvente, a água, na interação de aminoácidos com um nanotubo de carbono (CNT) semicondutor. Para o estudo das interações no vácuo utilizamos tanto um método *ab-initio* quanto um método *tight binding* parametrizado. Os estudos destas mesmas interações (CNT-aminoácidos) no meio aquoso foram realizados empregando o método de dinâmica molecular a uma temperatura de 300 K usando o método *tight binding* parametrizado. Os aminoácidos selecionados para o estudo tinham diferentes valores de índice de hidrofobicidade e de polaridade. Nossos resultados mostram que para a forma neutra destes aminoácidos, há uma relação direta entre a variação da distância da ligação, do vácuo em relação a água, e o índice de hidrofobicidade com os aminoácidos mais hidrofóbicos (hidrofílicos) se aproximando (afastando) do nanotubo de carbono. A variação da energia de ligação, quando se passa do vácuo para o ambiente aquoso, apresenta uma relação inversa com a polaridade, com os aminoácidos que possuem a cadeia lateral mais polares (menos polares) apresentando os menores (maiores) variações na energia de ligação. Analisamos ainda as variações na energia de ligação no vácuo e na água para o aminoácido glicina em relação as suas possíveis formas elétricas: neutra e como íon dipolar (zwitteriônica). Mostramos que a forma zwitteriônica é mais estável no ambiente polar da água, enquanto a forma neutra apresenta maior estabilidade no vácuo.

Palavras chaves: dft; nanotubo de carbono; aminoácidos; hidrofobicidade; polaridade.

# ABSTRACT

Master Dissertation  
Program of Pos Graduation on Physics  
Federal University of Santa Maria

## THEORETICAL STUDY OF THE INFLUENCE OF SOLVENT ENVIRONMENT IN THE INTERACTION BETWEEN AMINO ACIDS AND A CARBON NANOTUBE

AUTHOR: Jonas Anversa

ADVISOR: Paulo Cesar Piquini

Date and place: Santa Maria, september 24<sup>th</sup> 2010.

In this work we use the Density Functional Theory (DFT) to analyze the influence of a water environment in the interaction between amino acids and a semiconductor carbon nanotube (CNT). To the study of the interaction in vacuum we use both an ab initio and a parameterized tight-binding method. To the study of the same interactions in water we performed finite temperature (300 K) molecular dynamics calculations, using the parameterized tight-binding method. The selected amino acids have different hydrophobicity and polarity indexes. Our study shows that for the neutral amino acids, a direct relationship between the variation in the bonding distances and the hydrophobicity indexes when changing from vacuum to water environments, with the hydrophobic (hydrophilic) amino acids getting nearer (farther) of the carbon nanotube. The change in the binding energies, when going from the vacuum to the water environments, shows an inverse relationship with the polarity, with the amino acids that have more polar (non-polar) side chains showing lower (greater) variations in the binding energies. We also analyze the variations in the binding energies in vacuum and water for the neutral and zwitterionic forms of glycine. We show that the zwitterionic form is more stable in the polar environment of water, whereas the neutral form is more stable in vacuum.

Key-words: dft; carbon nanotube; amino acids; hydrophobicity; polarity.

# Lista de Figuras

1.1	Imagem obtida por Iijima para nanotubos de multiplas camadas, (a) 5 camadas, (b) 2 camadas e (c) 7 camadas (IIJIMA, 1991). . . . .	14
1.2	Representação do vetor quiral $C_h$ e do vetor de translação $T$ em uma folha de grafeno . . . . .	14
1.3	Gráfico da evolução anual do crescente número de artigos publicados envolvendo CNT's. . . . .	15
1.4	Imagem de um CNT funcionalizado com DNA, obtido por TEM (BIANCO et al., 2005) . . . . .	16
1.5	Sistema de entrega de drogas (BHIRDE et al., 2009). Em (a), ilustração da reação química para anexar, ao SWCNT carboxilado, agentes anti-câncer: <i>EGF (Epidermal Growth Factor)</i> , <i>Cisplatin</i> e <i>Qdots</i> . Em (b) temos a ilustração do SWCNT entregando agentes anti-câncer numa célula doente. Usando micrografia eletrônica de transmissão em (c) mostra um SWCNT, em (d) bioconjugado de SWCNT-EGF-Qdot e em (e) imagem de STEM de um SWCNT com Cispatin . . . . .	17
1.6	a) representação da estrutura geral de um aminoácido em b) representação do esquema de uma ligação peptídica entre aminoácidos. . . . .	18
1.7	Possibilidades de funcionalização do SWCNT (HIRSCH, 2002): A) funcionalização com grupo de defeitos; B) funcionalização externa covalente; C) funcionalização externa não-covalente; D) funcionalização exoedral não-covalente com polímeros; e E) funcionalização endoedral . . . . .	21
2.1	Representação dos orbitais atômicos $s$ , $p$ e $d$ (LANA, 2010). . . . .	40



3.1	Estudo da variação da energia em função dos pontos $k$ . Em a) <i>ab-initio</i> e em b) <i>tight-binding</i> . . . . .	58
3.2	Estudo do parâmetro de rede de equilíbrio. Em a) <i>ab-initio</i> e em b) <i>tight-binding</i> . . . . .	59
3.3	Estrutura de banda para CNT (8,0). Em a) SIESTA e em b) DFTB+ . . . . .	60
3.4	Geometria do aminoácido glicina e as distâncias de ligação . . . . .	60
3.5	Níveis de energia e densidades de carga localizadas para o aminoácido glicina . . . . .	62
3.6	Níveis de energia e densidades de carga localizadas para o aminoácido serina . . . . .	62
3.7	Níveis de energia e densidades de carga localizadas para o aminoácido arginina . . . . .	63
3.8	Níveis de energia e densidades de carga localizadas para o aminoácido isoleucina . . . . .	63
3.9	CNT (8,0) com a representação dos sítios <i>top</i> , <i>bridge</i> e <i>hole</i> , indicados pelas letras (A), (B) e (C), respectivamente . . . . .	65
3.10	Curva característica para o potencial de Morse (MORAES BARBOZA et al., 2007) . . . . .	66
3.11	Gráficos das energias de ligação entre o nanotubo de carbono (8,0) e o aminoácido glicina: posição <i>top</i> a) e b), posição <i>bridge</i> c) e d) e posição <i>hole</i> e) e f). Os círculos e quadrados representam os valores obtidos nos cálculos, enquanto as linhas são resultantes do ajuste dos valores obtidos do potencial de Morse . . . . .	67
3.12	Gráficos das energias de ligação entre o nanotubo de carbono (8,0) e o aminoácido serina: posição <i>top</i> a) e b), posição <i>bridge</i> c) e d) e posição <i>hole</i> e) e f). Os círculos e quadrados representam os valores obtidos nos cálculos, enquanto as linhas são resultantes do ajuste dos valores obtidos do potencial de Morse . . . . .	69
3.13	Gráfico da função distribuição radial $G(r)$ para 107 e 208 moléculas de $H_2O$ . . . . .	72
3.14	Gráfico da energia total em função do número de passos.. . . . .	73
3.15	Função correlação temporal aplicada a uma dinâmica molecular com 500 passos para o sistema CNT(8,0)+ $H_2O$ . . . . .	74

3.16	Curvas de energia de ligação entre o CNT (8,0) e os aminoácidos no vácuo e na água. Em a) temos a curva para o aminoácido arginina, em b) para o aminoácido serina, em c) para o aminoácido glicina e em d) para o aminoácido isoleucina. As partes hachuradas dos gráficos correspondem a região de solvatação. O início da região de solvatação é obtida através da função distribuição radial para cada caso (somente para os cálculos realizados na água). A distância da primeira camada de solvatação é medida em relação a parede do CNT(8,0). . . . .	77
3.17	Ajuste linear para os valores percentuais das distâncias em função da hidrofobicidades dos aminoácidos estudados . . . . .	80
3.18	Curvas das energias de ligação em função da hidrofobicidade dos aminoácidos estudados. Os quadrados são os valores para vácuo e os círculos os valores para a presença da água. . . . .	81
3.19	Gráfico da variação da energia de ligação ( $\Delta E_{lig}$ (%)) em função do ponto de ebulição dos aminoácidos .83	
3.20	Imagem do aminoácido glicina, em a) forma neutra e em b) forma zwitteriônica. . . . .	84
3.21	Curvas de energia de ligação para a interação entre o CNT(8,0) e o aminoácido glicina usando o método <i>ab-initio</i> no vácuo para as formas a) neutra (Gly) e b) zwitteriônica (zGly). . . . .	84
3.22	Figuras das densidades de carga (isosuperfície de $0.004 e/\text{Å}^3$ ) para o sistema CNT(8,0)+glicina: em a) neutra (Gly) e em b) zwitteriônica (zGly). . . . .	86
3.23	Curvas de energia de ligação entre o CNT e o aminoácido glicina nas formas neutra (Gly) e zwitteriônica (zGly). . . . .	87

# Lista de Tabelas

1.1	Índices de hidrofobicidade e polaridade dos aminoácidos estudados . . . . .	21
2.1	Integrais de energia em termos de integrais de dois centros. . . . .	55
3.1	Características dos 20 aminoácidos: polaridade (COOPER, 2004) e hidrofobicidade (KYTE,1982). . . . .	61
3.2	Energia de ligação e distâncias de equilíbrio para o aminoácido glicina. . .	68
3.3	Energia de ligação e distâncias de equilíbrio para o aminoácido serina. . . .	70
3.4	Distâncias de equilíbrio para os aminoácidos no vácuo e na água e porcentagem da variação das distâncias de ligação na água em relação aos valores no vácuo. . . . .	78
3.5	Energias de ligação para os aminoácidos no vácuo e na água e porcentagem da variação das energias de ligação na água em relação aos valores no vácuo. . . . .	78
3.6	Energias de ligação e distâncias de equilíbrio para o aminoácido glicina na forma neutra (Gly) e zwitteriônica (zGly). . . . .	85

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
1.1	Motivação . . . . .	13
1.1.1	Nanotubos de Carbono . . . . .	13
1.1.2	Estudos teóricos e experimentais sobre nanotubos de carbono . . .	15
1.2	Objetivos . . . . .	20
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>23</b>
2.1	Equação de Schrödinger . . . . .	23
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	24
2.3	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	26
2.3.1	Equações de Kohn-Sham . . . . .	29
2.3.2	Aproximações para o termo de troca e correlação . . . . .	31
2.3.3	Pseudopotencial . . . . .	33
2.4	Método Tight-Binding . . . . .	35
2.4.1	Aproximação para as integrais de dois-centros: termos de <i>hopping</i> .	39
2.5	Programa SIESTA . . . . .	41
2.5.1	Correção ao erro de superposição de bases . . . . .	43
2.6	Programa DFTB+ . . . . .	43
2.7	Dinâmica molecular . . . . .	51
2.7.1	Função correlação temporal . . . . .	54
<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>56</b>
3.1	Introdução . . . . .	56

3.2	Comparação <i>ab-initio</i> versus <i>tight-binding</i> . . . . .	56
3.2.1	Nanotubo de carbono (8,0) . . . . .	57
3.2.2	Caracterização dos aminoácidos . . . . .	59
3.2.3	Comparação dos métodos <i>ab-initio</i> e <i>tight-binding</i> para a energia de ligação entre o CNT (8,0) e os aminoácidos glicina e serina no vácuo . . . . .	64
3.3	Estudo da influência do meio solvente na interação CNT(8,0)-aminoácido via dinâmica molecular <i>tight-binding</i> . . . . .	71
3.3.1	Construção da caixa de simulação e termalização do sistema . . . .	71
3.3.2	Determinação das energias de ligação e distâncias de equilíbrio . . .	73
3.4	Comparação entre os aminoácidos glicina e glicina-zwiteriônica . . . . .	83
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>88</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>91</b>

## INTRODUÇÃO

### 1.1 Motivação

#### 1.1.1 Nanotubos de Carbono

A partir do trabalho de Iijima, no início dos anos 90 (IJIMA, 1991), onde o autor obteve imagens dos nanotubos de carbono (CNT's), Figura 1.1, este material despertou um grande interesse, pois se trata de um material com características surpreendentes. Inicialmente foram observados nanotubos de múltiplas camadas, MWCNT (*Multi Wall Carbon Nanotubes*), e posteriormente os nanotubos de camada simples, SWCNT (*Single Wall Carbon Nanotubes*) (IJIMA, 1993; BETHUNE et al., 1993). Os CNT's apresentam um diâmetro da ordem de nanômetros ( $10^{-9}m$ ), com comprimento podendo chegar a micrômetros ( $10^{-6}m$ ), o que leva-nos a caracterizá-los como materiais quasi-unidimensionais.

Os CNT's são classificados em três diferentes tipos (DRESSELHAUS et al., 2001), dependendo dos vetores de translação de uma folha bidimensional de grafeno quando enrolada, sendo esses vetores representados por  $(n, m)$  onde  $n$  e  $m$  são números inteiros. Conforme a Figura 1.2, a estrutura de um CNT de camada simples é expressa em termos dos vetores quiral  $C_h$  e translação  $T$ . A circunferência é dada em termos do vetor quiral  $C_h = na_1 + ma_2$  que conecta dois sítios cristalográficos equivalentes. A Figura 1.2 também

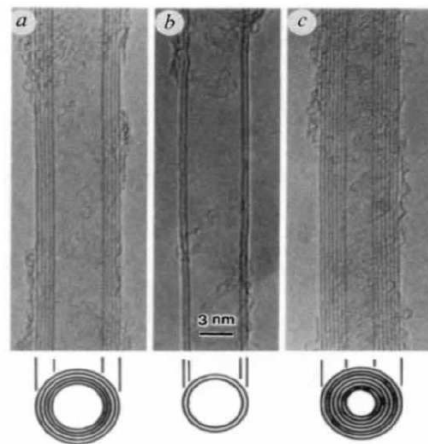


Figura 1.1: Imagem obtida por Iijima para nanotubos de multiplas camadas, (a) 5 camadas, (b) 2 camadas e (c) 7 camadas (IIJIMA, 1991).

mostra o ângulo quiral  $\theta$  que é feito entre o vetor quiral  $C_h$  e o *zigzag* ( $\theta = 0^\circ$ ). Dessa forma, quando  $\theta = 30^\circ$  teremos os CNT's denominados *armchair* com vetores de translação do tipo  $(n, n)$ , quando  $\theta = 0^\circ$  os CNT's são chamados de *zigzag* com vetores  $(n, 0)$  e quando  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  os CNT's são denominados *quirais* para  $(n, m)$ , onde  $n \neq m$  e  $m \neq 0$ . As propriedades eletrônicas destes CNT's também variam de acordo com essa classificação, sendo que todos os nanotubos *armchair* e os *zigzag* que possuem  $n - m = \text{múltiplo de } 3$  possuem caráter metálico, enquanto que os demais nanotubos *zigzag* e os *quirais* apresentam caráter semicondutor.

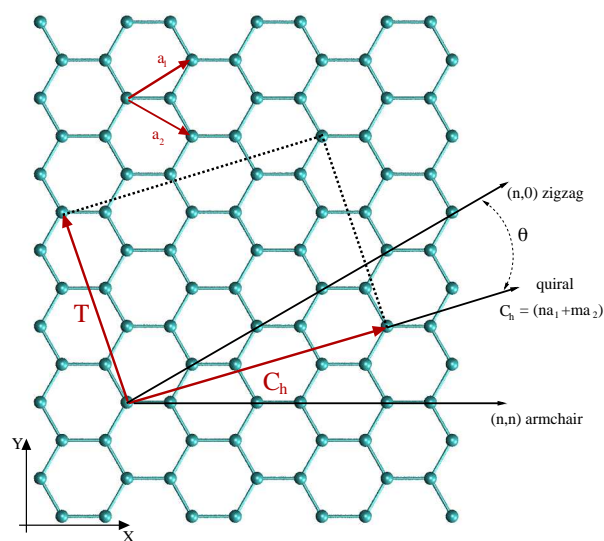


Figura 1.2: Representação do vetor quiral  $C_h$  e do vetor de translação  $T$  em uma folha de grafeno .

Os CNT's são conhecidos por serem flexíveis à aplicação de tensões radiais e muito resistentes a tensões axiais (DRESSELHAUS et al., 2001). Levando em conta suas dimensões e suas propriedades eletrônicas e mecânicas, os CNT's se colocam como candidatos a um grande número de aplicações.

### 1.1.2 Estudos teóricos e experimentais sobre nanotubos de carbono

Desde a descoberta dos CNT's, estas materias foram muito estudados por pesquisadores experimentais e teóricos e várias aplicações são sugeridas, como na área de dispositivos eletrônicos (LEE et al., 2010), na área biológica e médica (YANG et al., 2007) e em sensores de gás (WANG et al., 2009). Existe uma gama de possíveis aplicações para os CNT's, onde com uma rápida busca na literatura mostra o grande interesse da comunidade científica, ver Figura 1.3.

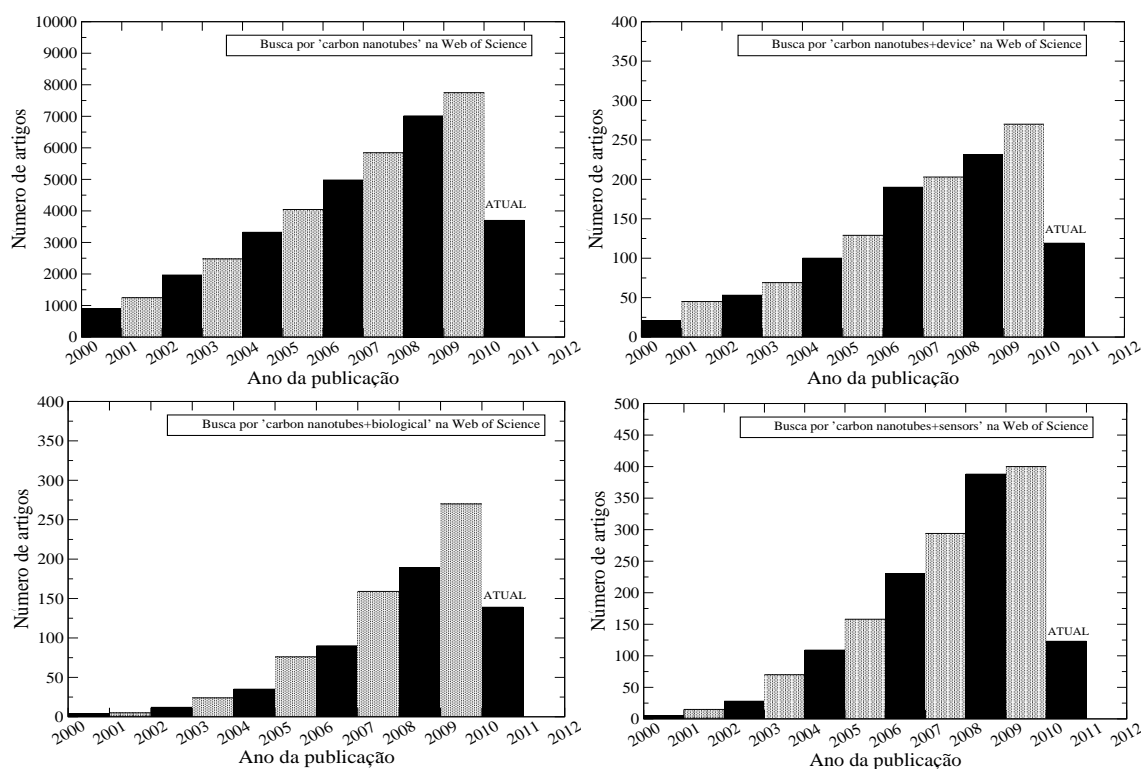


Figura 1.3: Gráfico da evolução anual do crescente número de artigos publicados envolvendo CNT's.

Um dos principais interesses dos pesquisadores em ciências da vida é a utilização dos CNT's como agentes que podem encapsular e transportar medicamentos, vacinas e outras moléculas dentro do corpo humano, bem como sensores de moléculas específicas,



como por exemplo, uma sequência de DNA. Trabalhos experimentais mostram a interação e funcionalização de SWCNT com moléculas orgânicas como proteínas, DNA e pequenas moléculas (BIANCO et al., 2005; CHEN et al., 2003; SINGH et al., 2005). A figura 1.4 mostra a funcionalização de CNT's com DNA. A Figura 1.5 mostra o esquema de um processo de transporte e entrega de medicamentos, com elevado grau de precisão, por exemplo, em um tumor (BHIRDE et al., 2009). A Figura 1.5 (c-e) mostra imagens de STEM (*Scanning Tunelling Electron Microscopy*) e TEM (*Transmission Electron Microscopy*) de nanotubos funcionalizados por agentes anti-câncer.

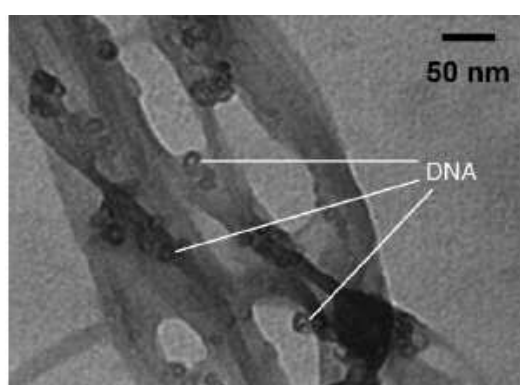


Figura 1.4: Imagem de um CNT funcionalizado com DNA, obtido por TEM (BIANCO et al., 2005) .

A aplicação dos nanotubos de carbono na área biológica passa por um estudo de sua interação com as principais moléculas orgânicas, dentre as quais podemos destacar as proteínas e seus aminoácidos constituintes, os ácidos ribonucleicos (RNA) e desoxirribonucleicos (DNA), ácidos graxos, lipídios, etc. Dentro deste contexto, a investigação da interação dos nanotubos de carbono com aminoácidos é fundamental, pois os aminoácidos são os elementos essenciais das proteínas. Sabe-se que as proteínas são as moléculas orgânicas que estão mais presentes em uma célula, pois são fundamentais para a estrutura da célula bem como para as funções celulares. Até mesmo as enzimas, que catalizam todas as funções metabólicas, são proteínas. Cada proteína tem uma função biológica específica. As proteínas são formadas através de ligações peptídicas entre os aminoácidos. Uma ligação ocorre entre o grupo amina ( $NH_2$ ) de um aminoácido com o grupo carboxila ( $COOH$ ) de outro aminoácido. Os aminoácidos diferem uns dos outros pela diferença da cadeia lateral R. A Figura 1.6, representa esquematicamente a estrutura geral de um aminoácido e de uma ligação peptídica.

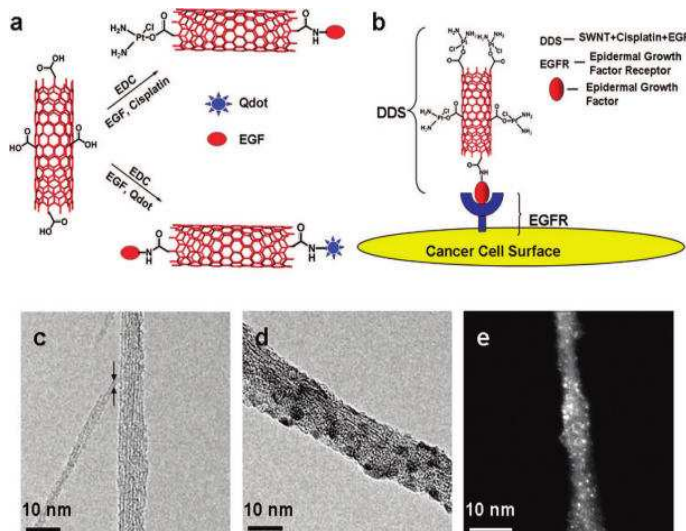


Figura 1.5: Sistema de entrega de drogas (BHIRDE et al., 2009). Em (a), ilustração da reação química para anexar, ao SWCNT carboxilado, agentes anti-câncer: *EGF* (*Epidermal Growth Factor*), *Cisplatin* e *Qdots*. Em (b) temos a ilustração do SWCNT entregando agentes anti-câncer numa célula doente. Usando micrografia eletrônica de transmissão em (c) mostra um SWCNT, em (d) bioconjugado de SWCNT-EGF-Qdot e em (e) imagem de STEM de um SWCNT com Cisplatin .

Pela importância que possuem os aminoácidos, vários grupos de pesquisadores estudaram a interação de CNT's com os aminoácidos. Um trabalho experimental de 2008, feito por M. X. Pulikkathara e V. N. Khabashesku (PULIKKATHARA et al., 2008), mostra a funcionalização covalente dos CNT's com aminoácidos. Eles comprovam a funcionalização por meio de várias técnicas como espectroscopia Raman, TGA (*Thermogravimetric Analysis*), AFM (*Atomic Force Microscopy*), SEM (*Scanning Electron Microscopy*) e TEM (*Transmission Electron Microscopy*). Os autores reportam um aumento da solubilidade dos CNT's em água depois da funcionalização.

Em outro trabalho experimental, feito por J. Zhong e colaboradores (ZHONG et al., 2009), aplicando espectroscopia XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), observaram a adsorção dos aminoácidos glicina e fenilalanina em SWCNT.

T. Roman e colaboradores (ROMAN et al., 2006) realizaram cálculos dentro da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para estudar a energia de ligação ( $E_b$ ) do aminoácido glicina, nas suas formas neutra e zwitteriônica com um CNT *armchair* (3,3), encontrando  $E_b = -0,10 eV$  e  $E_b = -0,53 eV$  e distância de equilíbrio de 3,5-3,7 Å e 3,3 Å, respectivamente. Estes autores também obtiveram as energias de ligação destes mesmos aminoácidos com o grafeno, determinando que os aminoácidos se ligam mais fra-

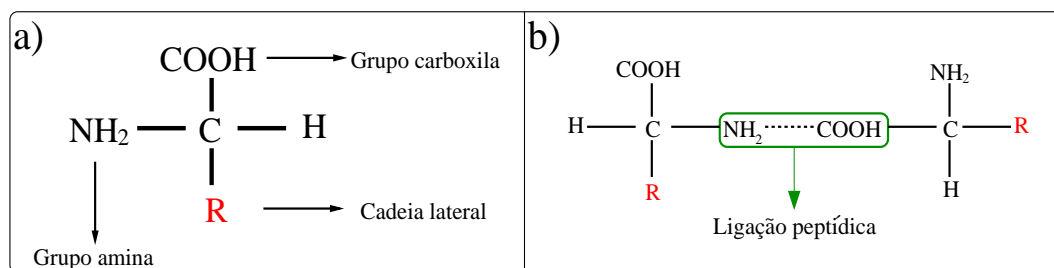


Figura 1.6: a) representação da estrutura geral de um aminoácido em b) representação do esquema de uma ligação peptídica entre aminoácidos.

amente ao grafeno do que ao CNT. É sugerido pelos autores que a energia de ligação dos aminoácidos decresce com o aumento dos diâmetros dos CNT's. Com os valores encontrados para a energia de ligação é sugerido que a interação CNT-aminoácido é fraca, não-covalente.

A. Mavrandonakis e colaboradores (MAVRANDONAKIS et al., 2006), usando cálculos de DFT, estudaram a interação do aminoácido glicina com os CNT's *armchair* (4,4) e (5,5) e os *zigzag* (8,0) e (9,0), encontrando energias de ligação iguais a  $E_b = -0,73 \text{ eV}$  (4,4),  $E_b = -0,31 \text{ eV}$  (5,5),  $E_b = -0,87 \text{ eV}$  (8,0) e  $E_b = -0,35 \text{ eV}$  (9,0). Eles reportam que a energia de ligação é reduzida e a barreira de energia para a formação da ligação aumenta com o aumento do diâmetro do tubo. Segundo os autores, isso é consequência do aumento do caráter  $sp^3$  dos átomos de carbono com a curvatura.

M. A. Carneiro e colaboradores (CARNEIRO et al., 2008) estudaram a interação do aminoácido alanina com CNT *armchair* (5,5). Fazendo cálculos de DFT e usando correção de base (*basis set superposition error, BSSE*), encontraram uma energia de ligação de  $E_b = -6,80 \text{ eV}$  para a interação entre o grupo amina sem seus dois hidrogênios com o CNT. Eles observaram uma ligação covalente entre o CNT e o aminoácido com modificações eletrônicas na estrutura de bandas do CNT.

No trabalho de C. Rajesh e colaboradores (RAJESH et al., 2009), usando cálculos de DFT, foram estudados os aminoácidos fenilalanina, histidina, tirosina e triptofano, os quais possuem anéis aromáticos em interação com o CNT *armchair* (5,5) e com o grafeno. Os autores mostraram que os anéis aromáticos preferem se orientar paralelamente a superfície do CNT, formando uma fraca ligação do tipo  $\pi - \pi$ . As energias de ligação para o CNT e as distâncias de equilíbrio são: para a histidina  $E_b = -0,15 \text{ eV}$  à 3,3 Å, fenilalanina  $E_b = -0,20 \text{ eV}$  à 3,41 Å, tirosina  $E_b = -0,28 \text{ eV}$  à 3,42 Å e triptofano

$E_b = -0,36 \text{ eV}$  à  $3,55 \text{ \AA}$ . Para o caso da interação com o grafeno os resultados são: histidina  $E_b = -0,21 \text{ eV}$  à  $3,21 \text{ \AA}$ , fenilalanina  $E_b = -0,25 \text{ eV}$  à  $3,33 \text{ \AA}$ , tirosina  $E_b = -0,31 \text{ eV}$  à  $3,34 \text{ \AA}$  e triptofano  $E_b = -0,42 \text{ eV}$  à  $3,50 \text{ \AA}$ . Assim, as energias de ligação são mais fracas com CNT do que com o grafeno. Os autores encontraram uma correlação entre a polarizabilidade dos aminoácidos e a intensidade da ligação, mostrando que quanto maior a polarizabilidade dos aminoácidos maior é a intensidade da ligação.

A. de Leon e colaboradores (LEON et al., 2008) calcularam as energias de ligação para a interação entre os 20 diferentes aminoácidos e um CNT *zigzag* (10,0) usando cálculos de DFT. Para isso, eles dividiram os aminoácidos em seis grupos: aminoácidos com o radical R, alifático (grupo 1); aminoácidos não-aromáticos com o radical R, hidroxila (grupo 2); aminoácidos que contêm enxofre (grupo 3); aminoácidos ácidos com amidas (grupo 4); aminoácidos básicos (grupo 5); e aminoácidos com e sem anéis aromáticos (grupo 6). Eles encontraram que o grupo 5 apresenta as maiores energias de ligação, sendo o aminoácido arginina o mais estável, com uma energia de ligação de  $E_b = -0,328 \text{ eV}$ .

M. D. Ganji (GANJI, 2009) estudou a interação de aminoácidos com o CNT *zigzag* (10,0) usando cálculos DFT. Ele considerou os aminoácidos glicina (nas formas neutra e zwitteriônica), histidina, fenilalanina e cisteína. Os resultados obtidos mostram que a glicina-zwitteriônica é mais fortemente ligada ao CNT, com  $E_b = -1,474 \text{ eV}$ . Para os demais aminoácidos, as energias de ligação são: glicina  $E_b = -0,954 \text{ eV}$ , cisteína  $E_b = -0,292 \text{ eV}$ , histidina  $E_b = -0,814 \text{ eV}$  e fenilalanina  $E_b = -0,788 \text{ eV}$ . Para o caso da glicina-zwitteriônica, tanto o processo de otimização estrutural quanto um cálculo de dinâmica molecular, levam a quebra da ligação do grupo carboxila liberando uma molécula de  $CO_2$ .

Um fato importante que é comum a todos os cálculos descritos acima é que estes estudos foram conduzidos desconsiderando-se a presença de um meio solvente, ou seja, todos estes autores estudaram a interação entre aminoácidos e CNT's no vácuo. Claramente, aplicações biológicas de CNT's devem levar em conta meios solventes, em particular a água. A presença de um meio solvente pode certamente influenciar a interação aminoácido-CNT assim como as propriedades do sistema.

É conhecido que os CNT's são hidrofóbicos e sua solubilização em água só é conseguida via funcionalização do nanotubo (PULIKKATHARA et al., 2008; GEORGAKILAS et al., 2002). Como aplicações na área biológica em geral requerem solubilização, a funcio-

nalização dos CNT's tem sido bastante estudada (GEORGAKILAS et al., 2002; AUSMAN et al., 2000; TORRENS, 2005; ANDERSON et al., 2007; POMPEO et al., 2002; YU et al., 2007; KAKADE et al., 2008). Alternativamente, é observado que os CNT's são solúveis em outros solventes que não a água, como solventes orgânicos, líquidos iônicos e ácidos. Como exemplo da importância da solubilização do CNT's, é mostrado que o CNT quando solubilizado entra rapidamente numa célula por endocitose (KAM et al., 2006).

Y. Cheng e colaboradores (CHENG et al., 2009) realizaram um estudo de um peptídeo encapsulado em um CNT *armchair* (12,12) via dinâmica molecular em um ambiente aquoso usando potenciais clássicos. Eles concluíram que a interação de Van der Waals governa o processo de liberação do peptídeo.

R. Pati e colaboradores (PATI et al., 2002), usando cálculos DFT e funções de Green fora do equilíbrio, estudaram o efeito da adsorção de moléculas de água no transporte eletrônico em CNT's. Seus resultados mostraram que a condutividade é reduzida com o aumento do número de moléculas de água adsorvidas no CNT. Os autores ainda concluíram que a ligação entre a molécula de água e o CNT é fraca e, que os hidrogênios da molécula de água preferem se orientar em direção ao CNT, ficando a uma distância de 2,057 Å.

Como vimos, existem diferentes maneiras de funcionalizar os CNT's, podendo ser via ligações covalentes, não-covalentes, moléculas encapsuladas e/ou adsorvidas. Uma discussão mais detalhada sobre o processo de funcionalização de CNT's é realizada por A. Hirsch (HIRSCH, 2002). Na Figura 1.7, estão representadas as possíveis maneiras de ocorrência da funcionalização de CNT's.

## 1.2 Objetivos

Neste trabalho, vamos realizar um estudo da influência de um solvente aquoso na interação de CNT's com moléculas biológicas, mais especificamente com aminoácidos selecionados. Assim, estudaremos a interação de um nanotubo de carbono *zigzag* (8,0) com os aminoácidos glicina, glicina-zwiteriônica, serina, isoleucina e argenina. A seleção destes aminoácidos teve como critério as diferenças entre seus índices de hidrofobicidade (KYTE & DOOLITTLE, 1982) e polaridade, conforme a Tabela 1.1, onde o aminoácido com índice de hidrofobicidade positivo é hidrofóbico e os aminoácidos com índice de

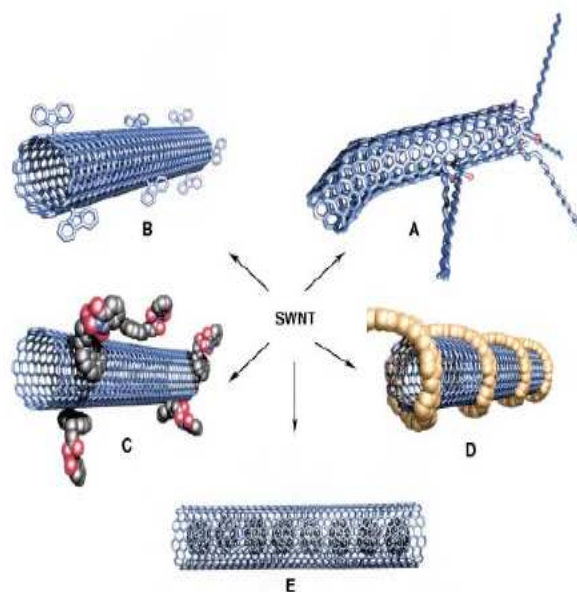


Figura 1.7: Possibilidades de funcionalização do SWCNT (HIRSCH, 2002): A) funcionalização com grupo de defeitos; B) funcionalização externa covalente; C) funcionalização externa não-covalente; D) funcionalização exoedral não-covalente com polímeros; e E) funcionalização endoedral .

hidrofobicidade negativo são hidrofílicos.

Tabela 1.1: Índices de hidrofobicidade e polaridade dos aminoácidos estudados .

Aminoácido	Hidrofobicidade	Polaridade
Isoleucina	4,5	não-polar
Glicina	-0,4	não-polar
Serina	-0,8	polar
Arginina	-4,0	polar

Um estudo computacional de um sistema contendo um meio solvente explícito, necessariamente, envolve temperaturas acima do ponto de fusão do solvente considerado. Além disso, a descrição de um meio solvente requer um número de camadas de solvatação que contenha tanto as regiões influenciadas pela presença de um soluto quanto regiões de solvente em seu estado *"bulk"*. Estas condições podem ser satisfeitas por cálculos de dinâmica molecular com temperaturas finitas envolvendo um grande número de átomos.

Este cenário torna proibitivo um estudo de alto grau de precisão como aqueles obtidos via métodos conhecidos como *ab-initio*. Entretanto, a descrição adequada das interações entre os aminoácidos, o CNT e o meio solvente requerem que a natureza quântica do sistema seja considerada, o que descarta o uso de métodos de mecânica molecular clássica. Dessa maneira, nosso estudo utilizará um método *Tight Binding* (GORINGE et al., 1997). Métodos *Tight Binding* retêm a natureza quântica em sua descrição e são muito menos custosos computacionalmente que métodos *ab-initio*.

Iniciaremos o nosso trabalho estudando a interação dos aminoácidos glicina e serina com o CNT (8,0) no vácuo, via cálculos *ab-initio* dentro da DFT. Estes cálculos servirão como termo de comparação para os resultados obtidos via *Tight Binding* na mesma situação.

Uma vez estabelecida a confiabilidade de nossos resultados *Tight Binding*, estudaremos a interação dos aminoácidos selecionados com CNT(8,0), tanto na ausência quanto na presença de um meio aquoso, via dinâmica molecular. Analisaremos as variações nas distâncias de ligação e energias de ligação em função da hidrofobicidade e da polaridade dos diferentes aminoácidos.

Nos capítulos seguintes, iremos discutir a metodologia empregada nesse trabalho e os resultados obtidos.

## METODOLOGIA

### 2.1 Equação de Schrödinger

A metodologia usada neste trabalho está fundamentada na Mecânica Quântica, pois estamos interessados numa descrição microscópica dos sistemas a serem estudados. Para isso, iremos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, que é dada por:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde  $E$  é a energia total,  $\Psi$  é a função de onda e  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano. As coordenadas eletrônicas e nucleares são representadas por  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$ , respectivamente.

O Hamiltoniano  $\hat{H}$  pode ser escrito, considerando um sistemas de  $n$ -elétrons e  $N$ -núcleos, da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.2)$$

onde  $\hat{T}_e$  é o operador energia cinética dos elétrons,  $\hat{T}_N$  é o operador energia cinética dos núcleos,  $\hat{V}_{NN}$  é o operador energia potencial de interação entre os núcleos,  $\hat{V}_{Ne}$  é o operador energia potencial de interação entre núcleos e elétrons e  $\hat{V}_{ee}$  é o operador energia potencial de interação entre os elétrons.



As equações para cada termo do Hamiltoniano, da equação 2.2, em unidades atômicas, são as seguintes:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2, \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_\alpha^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha, \beta; \alpha < \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}, \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_\alpha^N \sum_i^n \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|} \quad (2.6)$$

e

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i, j; i < j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (2.7)$$

Para podermos resolver a equação de Schrödinger, a qual não possui solução analítica para problemas de muitos corpos, temos que usar algumas aproximações que serão discutidas nas próximas seções.

## 2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação feita por Born e Oppenheimer (BORN & OPPENHEIMER, 1927) baseia-se no fato de que a massa do elétron é cerca de 2000 vezes menor que a massa de um nucleon ( próton ou neutron que constituem o núcleo). Por esse motivo, os elétrons se movem muito mais rapidamente que os núcleos. Assim, a cada movimento nuclear, os elétrons arranjam-se instantaneamente a essa nova configuração. Assim, podemos considerar que para o movimento eletrônico os núcleos estão fixos. Ainda, do ponto de vista dos núcleos, os elétrons estarão sempre em seu estado fundamental.

Na equação 2.1 temos uma única função de onda  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  para todo sistema. Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer podemos desacoplar o movimento nuclear do movimento eletrônico e, assim, escrever a função de onda total como um produto das funções de onda eletrônica  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  e nuclear  $\phi(\vec{R})$ :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{R}). \quad (2.8)$$

Assim, o Hamiltoniano total pode ser escrito como a soma de um Hamiltoniano eletrônico  $\hat{H}_{ele}$  e outro nuclear  $\hat{H}_{nuclear}$ , portanto:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{H}_{nuclear}. \quad (2.9)$$

Com essa aproximação, a equação 2.1 se divide em duas outras equações, uma para a parte eletrônica e uma para a parte nuclear, dadas por:

$$\hat{H}_{ele}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{ele}\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.10)$$

e

$$\hat{H}_{nuclear}\phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R}). \quad (2.11)$$

Podemos definir o Hamiltoniano eletrônico como:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}. \quad (2.12)$$

Substituindo este Hamiltoniano eletrônico em 2.10, teremos a seguinte equação para a parte eletrônica:

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}]\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{ele}(\vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.13)$$

Com isso, a equação para a parte nuclear será dada por:

$$[\hat{T}_N + E_{ele}(\vec{R})]\phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R}). \quad (2.14)$$

O termo  $E_{ele}(\vec{R})$ , que inclui a repulsão núcleo-núcleo, faz o papel da energia potencial na equação nuclear, que mantém os núcleos unidos. Na equação 2.14,  $E$  representa a energia total do sistema. Para o movimento nuclear, que é necessário para o cálculo de dinâmica molecular, será usado um tratamento clássico (Leis de Newton), onde a força sobre cada átomo é calculada como o gradiente do potencial quântico ( $E_{ele}(\vec{R})$ ) que age sobre o átomo.

Para simplificar a resolução da parte eletrônica, iremos tratar os elétrons como partículas que se movem num potencial constante devido aos núcleos, considerados fixos, ou seja, as coordenadas  $\vec{R}$  que aparecem no argumento da função de onda eletrônica  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  são tomadas como parâmetros, e não como variáveis. Embora esta aproximação

desacopla o movimento nuclear e eletrônico, o problema eletrônico a ser tratado continua sem solução analítica para a maioria dos casos, pois temos uma função de onda total para todos os elétrons, ou seja, teremos um problema com muitas partículas acopladas.

As soluções  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  são as funções de onda dos  $n$ -elétrons ( $n_e$ ) do sistema, que devem ser normalizadas da seguinte forma:

$$\int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_{n_e} = 1. \quad (2.15)$$

Assim, para podermos resolver a parte eletrônica temos que usar novas aproximações e métodos que tornem possível a resolução do problema. No nosso trabalho, resolvemos o problema eletrônico através da Teoria do Funcional da Densidade (*DFT - Density Functional Theory*), tanto na abordagem de *primeiros princípios* quanto usando o método de *Tight-Binding* parametrizado. Na próxima seção, abordaremos os princípios básicos da DFT.

### 2.3 Teoria do Funcional da Densidade

O método mais utilizado atualmente para a solução do problema eletrônico é a teoria do funcional da densidade, conhecida como DFT (*Density Functional Theory*). Esta teoria foi proposta por Hohenberg e Kohn (HK) (HOHENBERG & KOHN, 1964), onde consideraram como variável fundamental a densidade eletrônica ao invés da função de onda. Utilizando esta teoria, a partir desta densidade eletrônica é possível obter todas as propriedades de um sistema quântico.

A DFT baseia-se em dois teoremas:

*Teorema 1:* a densidade do estado fundamental de um sistema eletrônico  $\rho_0(\vec{r})$ , a menos de uma constante arbitrária, é caracterizada de maneira unívoca pelo potencial externo  $V_{ext}$ .

A demonstração do teorema pode ser feita por *absurdo*. Vamos supor que temos um potencial externo  $V_{ext}$  correspondente a um Hamiltoniano  $H$  com função de onda do estado fundamental  $\phi$  e, um outro potencial externo  $V'_{ext}$  correspondente a um Hamiltoniano  $H'$  com função de onda do estado fundamental  $\phi'$ , ambos potenciais levando a uma mesma densidade  $\rho_0(\vec{r})$  para o estado fundamental. Assim, temos que:

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = E_0 \quad (2.16)$$

e

$$\langle \phi' | H' | \phi' \rangle = E'_0. \quad (2.17)$$

Então, podemos escrever:

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = E_0 < (\langle \phi' | H | \phi' \rangle) = \langle \phi' | H' | \phi' \rangle + \langle \phi' | H - H' | \phi' \rangle \quad (2.18)$$

e

$$\langle \phi' | H' | \phi' \rangle + \langle \phi' | H - H' | \phi' \rangle = E'_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.19)$$

que resulta em:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.20)$$

Também podemos escrever:

$$\langle \phi' | H' | \phi' \rangle = E'_0 < (\langle \phi | H' | \phi \rangle) = \langle \phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H' - H | \phi \rangle \quad (2.21)$$

e

$$\langle \phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H' - H | \phi \rangle = E_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [V'(\vec{r}) - V(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.22)$$

assim:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho_0(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.23)$$

Somando as equações 2.20 e 2.23, temos que:

$$(E_0 + E'_0) < (E'_0 + E_0), \quad (2.24)$$

que é um *absurdo*. Assim, podemos concluir que dois potenciais externos distintos não podem levar a mesma densidade  $\rho_0(\vec{r})$ .

*Teorema 2:* para uma densidade  $\hat{\rho}(\vec{r})$ , diferente da densidade  $\rho_0(\vec{r})$  do estado fundamental, temos que a energia  $E[\hat{\rho}(\vec{r})]$  será sempre maior que a energia para o estado

fundamental  $E_0[\rho_0(\vec{r})]$ , ou seja, para a densidade do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$  correta, a energia é mínima.

Deste segundo teorema temos que  $E[\hat{\rho}(\vec{r})] > E_0[\rho_0(\vec{r})]$ . Escrevendo a energia como um funcional de uma densidade  $\rho(\vec{r})$  qualquer, temos:

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle, \quad (2.25)$$

podendo reescrever como:

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.26)$$

e

$$E(\rho) = F(\rho) + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (2.27)$$

onde  $F(\rho)$  é um funcional universal, que é o mesmo para todos os sistemas de elétrons. O termo  $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$  depende do sistema que estamos analisando, ou seja, depende do potencial externo.

De maneira análoga, podemos escrever para o estado fundamental:

$$E(\rho_0) = F(\rho_0) + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle, \quad (2.28)$$

onde  $\psi_0$  é a função de onda do estado fundamental. Para um mesmo potencial externo temos:

$$E(\psi_0) < E(\psi), \quad (2.29)$$

$$(\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle) < (\langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle), \quad (2.30)$$

$$(F(\rho_0) + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle) < (F(\rho) + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle) \quad (2.31)$$

e

$$E(\rho_0) < E(\rho). \quad (2.32)$$

Assim, para a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$  correta, a energia do sistema é mínima.

### 2.3.1 Equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham (KS) (KOHN & SHAM, 1965) introduziram um esquema que permite a aplicação da DFT de forma prática, ou seja, permite que determinemos a densidade do estado fundamental e, a partir desta, todas as propriedades do sistema.

Para uma sistema formado por um gás de elétrons na presença de um potencial externo, vimos que a energia pode ser escrita como um funcional da densidade, da forma:

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) + V_{ext}(\rho), \quad (2.33)$$

onde  $T(\rho)$ ,  $V_{ee}(\rho)$  e  $V_{ext}(\rho)$  são, respectivamente, energia cinética, potencial de interação elétron-elétron e potencial de interação núcleo-elétron (ou potencial externo). Podemos reescrever a equação 2.33 como:

$$E(\rho) = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + F(\rho), \quad (2.34)$$

onde  $F(\rho)$  é um funcional universal para sistemas de elétrons.

Na aproximação proposta por Kohn-Sham, a energia cinética é separada em duas componentes, sendo uma componente a energia de elétrons não-interagentes  $T_s$  e a outra componente dada pela diferença entre a energia cinética total do sistema interagente e  $T_s$ . Este termo é incluído no funcional de troca e correlação  $E_{xc}(\rho)$ .

Levando em conta esta aproximação da abordagem de Kohn-Sham, podemos escrever a equação para o funcional  $F(\rho)$  como:

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{ee} = T_s(\rho) + [V_{ee}(\rho) + (T(\rho) - T_s(\rho))]. \quad (2.35)$$

Agora, explicitando o termo de Hartree  $V_{ee}$ , dado pela equação 2.7, em termos da densidade eletrônica e deixando implícito o termo da energia cinética, que não conhecemos, no termo de troca e correlação  $E_{xc}(\rho)$ , temos:

$$F(\rho) = T_s(\rho) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}(\rho) \quad (2.36)$$

Minimizando o funcional  $E(\rho)$  com relação a  $\rho$ , sujeito ao vínculo da conservação do número de partículas  $\int \rho(r)d^3r = N$ , temos:

$$\delta \left[ E(\rho) - \mu \left( \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right] = 0, \quad (2.37)$$

onde  $\mu$  é um multiplicador de Lagrange introduzido para garantir a conservação do número de partículas. Na equação 2.37,  $\mu$  é interpretado como o potencial químico do sistema.

Assim, usando as equações 2.34 e 2.36, podemos escrever a equação 2.37 da seguinte forma:

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left[ \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T_s(\rho) + E_{xc} - \mu \left( \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right] = 0, \quad (2.38)$$

com isso obtemos:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left[ \frac{\delta T_s}{\delta\rho} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} - \mu \right] d\vec{r} = 0. \quad (2.39)$$

A equação para o multiplicador de Lagrange  $\mu$  será:

$$\mu = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta}{\delta\rho} [T_s(\rho) + E_{xc}(\rho)]. \quad (2.40)$$

Definido o potencial efetivo de Kohn-Sham  $v_{ef}$  como:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.41)$$

onde o potencial de troca e correlação  $v_{xc}$  é dado por:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho} E_{xc}. \quad (2.42)$$

A energia cinética de um sistemas de elétrons não interagentes é dada por:

$$T_s(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\vec{r}. \quad (2.43)$$

A solução da equação 2.39 pode ser obtida notando-se que o integrando desta equação é equivalente a uma equação de Schrödinger de uma partícula, dada por:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (2.44)$$

Assim, resolvendo a equação acima e tomando a densidade eletrônica como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\phi_i(\vec{r}, \sigma)|^2, \quad (2.45)$$

onde o somatório em  $i$  é sobre os estados ocupados, estamos determinando a densidade que minimiza o funcional da energia.

As equações 2.44 e 2.45, são conhecidas como equações de Kohn-Sham e os  $\phi_i$  são conhecidos como orbitais de Kohn-Sham. Estas equações são resolvidas autoconsistentemente. Parte-se de uma densidade eletrônica inicial e calcula-se o potencial efetivo. Com o potencial efetivo resolve-se a equação 2.44 e obtém-se uma nova densidade eletrônica através da equação 2.45. Se a densidade eletrônica final é, dentro de um certo critério de convergência, igual a inicial, temos a densidade eletrônica do estado fundamental. Se o critério de convergência não for satisfeito, usa-se a nova densidade eletrônica obtida e repete-se o procedimento, até o critério de convergência ser satisfeito.

Com a densidade eletrônica correta podemos calcular a energia total do estado fundamental do sistema. Partindo da equação 2.34, podemos escrever:

$$E(\rho) = T(\rho) + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}. \quad (2.46)$$

Usando a equação 2.41, isolando  $v(\vec{r})$  e substituindo na equação 2.46, temos:

$$\begin{aligned} E(\rho) &= T(\rho) + \int v_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \\ &- \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}(\rho). \end{aligned} \quad (2.47)$$

Uma vez que  $T(\rho) + \int v_{ef}\rho(\vec{r})d\vec{r} = \sum_i \epsilon_i$ , então teremos:

$$E(\rho) = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}(\rho), \quad (2.48)$$

que é a energia total de Kohn-Sham. O termo em que temos que usar aproximações é o termo de troca e correlação  $E_{xc}(\rho)$ , cuja a forma funcional exata não é conhecida. Dentre as várias aproximações para esse termo, as mais conhecidas são a LDA (*Local Density Approximation*) e as GGA's (*Generalized Gradient Approximation*). Na seção seguinte iremos descrever resumidamente estas duas aproximações.

### 2.3.2 Aproximações para o termo de troca e correlação



Na aproximação LDA, a energia de troca-correlação para um sistema de densidade  $\rho(\vec{r})$  é assumida ser igual a de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade. Assim, podemos escrever:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.49)$$

onde  $\epsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}))$  é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo. Usando a equação 2.42, temos:

$$v_{xc}(\rho) = \frac{d}{d\rho(\vec{r})} [\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}))]. \quad (2.50)$$

Agora podemos separar  $\epsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}))$  em um termo de troca  $\epsilon_x$  e em um termo de correlação  $\epsilon_c$ . Podemos escrever  $E_{xc}(\rho)$ , da seguinte forma:

$$E_{xc}(\rho) \cong E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) [\epsilon_x(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r}))] d\vec{r}. \quad (2.51)$$

O termo de troca  $\epsilon_x$  para o gás homogêneo pode ser obtido (VIANNA et al., 2004), resultando na seguinte equação:

$$\epsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} e^2 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}. \quad (2.52)$$

O termo de correlação  $\epsilon_r$ , mesmo para um gás de elétrons homogêneo, não pode ser determinado exatamente. Assim Ceperley e Alder (CEPERLEY & ALDER, 1980) utilizaram uma simulação de Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente e obtiveram bons resultados para várias densidades. Para tornar os procedimentos computacionais mais práticos e simples, essas energias são parametrizadas. Se a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  não for uniforme, a energia de troca-correlação calculada com a LDA não é uma boa aproximação.

Um melhoramento da aproximação LDA é incluir no funcional  $E_{xc}(\rho)$  a dependência no gradiente da densidade de carga, levando às aproximações GGA's. Assim, considerando o gradiente da densidade, podemos escrever:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.53)$$

onde  $f$  é uma função analítica parametrizada.

Existem várias propostas para o funcional  $E_{xc}^{GGA}$ , sendo que as mais conhecidas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof (PERDEW et al., 1996), de Lee-Yang-Parr-Becke (LEE et al., 1988), entre outros.

### 2.3.3 Pseudopotencial

O uso de pseudopotenciais não é estritamente necessário. Utilizamos pseudopotenciais para reduzir a complexidade do problema eletrônico. Para isso, consideramos o potencial que age sobre os elétrons de valência como um pseudopotencial resultante da combinação do potencial atrativo nuclear mais o potencial repulsivo dos elétrons de caroço. Dessa forma, ao invés de considerar explicitamente o núcleo do átomo e cada elétron de caroço, consideramos apenas um pseudopotencial do caroço iônico. Esta é uma boa aproximação se estamos interessados em propriedades do sistema que dependem dos elétrons de valência como, por exemplo, as ligações químicas.

A teoria e o uso de pseudopotencias de norma-conservada em cálculos de primeiros-princípios é bem estabelecida. Estes pseudopotenciais são gerados a partir de cálculos da função de onda atômica de todos os elétrons. Na metodologia da DFT, isto é feito resolvendo-se autoconsistentemente a equação radial de KS (KOHN & SHAM, 1964) para os orbitais de KS. Esta equação é dada por:

$$\left[ -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) + V^H(r) + V^{XC}(r) \right] \psi_{ln}(r) = \epsilon_{ln} \psi_{ln}(r), \quad (2.54)$$

onde  $V^H$  e  $V^{XC}$  são, respectivamente, o potencial de Hartree e o termo de XC para a densidade de carga e  $l$  o momento angular.

Os pseudopotenciais de norma conservada devem satisfazer certas condições:

- (i)- as pseudofunções de onda da valência (PS), as quais são geradas usando-se os pseudopotenciais, não devem conter nodos. Isto vem da condição que estas pseudofunções de onda devem ser suaves;
- (ii) - para cada orbital de valência de momento angular  $l$ , a partir de um raio de corte  $r_c$  escolhido, a pseudofunção de onda radial normalizada deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons (AE):

$$R_l^{(PS)}(r) = R_l^{(AE)}(r), r > r_c; \quad (2.55)$$

- (iii) - para os mesmos orbitais do item (ii), a carga eletrônica contida em uma esfera de raio  $r_c$  para as funções de onda PS e AE devem ser iguais a:

$$\int_0^{r_c} |R_l^{(PS)}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{(AE)}(r)|^2 r^2 dr; \quad (2.56)$$

- (iv) - os autovalores associados aos orbitais acima, obtidos durante o cálculo com o pseudopotencial, devem ser idênticos aos do cálculo com todos os elétrons, ou seja,  $\epsilon_l^{PS} = \epsilon_l^{AE}$ ; e
- (v) - a derivada logarítmica da função de onda de todos os elétrons e da função de onda do pseudopotencial devem ser iguais e a derivada primeira da energia também, garantindo boa transferibilidade.

Se o pseudopotencial obedece as condições acima, ele é chamado de norma conservada (HAMANN et al., 1979). Na prática, é resolvido um cálculo atômico com todos os elétrons e para os orbitais de valência, com  $r < r_c$ , propõe-se uma forma funcional para os pseudo-orbitais que satisfaça as condições acima. Uma vez obtida as pseudofunções de onda, o pseudopotencial é obtido pela inversão da equação radial de Schrödinger (equação 2.54).

Existem várias formas para o pseudopotencial, mas neste trabalho utilizamos o pseudopotencial de Troullier-Martins (TROULLIER & MARTINS, 1991). O pseudopotencial de Troullier-Martins (T-M) garante uma rápida convergência da densidade eletrônica e de suas propriedades derivadas, isso com relação ao número de funções base. O esquema de geração de pseudopotenciais de T-M é uma generalização do procedimento introduzido por Kerker (KERKER, 1978), o qual pode gerar e parametrizar pseudopotenciais com norma conservada. Começa-se tomando a pseudofunção de onda dentro do raio de corte ( $r_c$ ) de modo que ela seja uma função analítica que se comporta como  $r^l$ , quando  $r$  é pequeno e não possui nodos. A pseudofunção de onda introduzida por Kerker tem a forma:

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}(r) & \text{se } r \geq r_c \\ r^l e^{p(r)} & \text{se } r \leq r_c, \end{cases} \quad (2.57)$$

onde  $p(r)$  é um polinômio de ordem  $n = 4$ , dado por:

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i. \quad (2.58)$$

O coeficiente  $c_1$  é omitido a fim de evitar a singularidade do pseudopotencial blindado em  $r = 0$ . Com isso, o pseudopotencial blindado é obtido da inversão da equação radial de Schrödinger:

$$V_{p,l}^{PS}(r) = \begin{cases} V_l^{AE}(r) & \text{se } r \geq r_c \\ \epsilon_l + \frac{(l+1)p'(r)}{2r} + \frac{p''(r)+[p'(r)]^2}{2} & \text{se } r \leq r_c. \end{cases} \quad (2.59)$$

Neste procedimento, a pseudofunção de onda  $R_l^{PS}(r)$  e o pseudopotencial blindado  $V_{p,l}^{PS}(r)$  são funções analíticas para  $r < r_c$ .

A ordem do polinômio pode ser aumentada, suavizando ainda mais o pseudopotencial sem aumentar o raio de corte  $r_c$ . Este procedimento foi feito por Troullier-Martins, onde o polinômio é de ordem  $n = 6$ , assim:

$$p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}. \quad (2.60)$$

## 2.4 Método Tight-Binding

Dentre os métodos propostos para a descrição de propriedades físicas e químicas de materiais, estão os conhecidos como Tight-Binding (TB). Uma tradução possível do termo Tight-Binding é *ligação-forte*. Isso vem do fato deste método considerar que exista uma ligação forte entre os elétrons e os núcleos. Neste método, os estados eletrônicos são descritos através de combinações lineares de orbitais atômicos LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Quando a separação entre os núcleos é da ordem da constante de rede do sólido, as funções de onda centradas nos átomos irão se sobrepor. Na maioria das implementações, várias integrais que constituem os elementos de matriz do Hamiltoniano do sistema são parametrizadas. Desse modo, em geral, o método TB não é um método *ab-initio* e nem um método empírico.

O TB é bastante utilizado para a descrição de sistemas onde as propriedades quânticas são importantes, porém, o tamanho do sistema torna impraticável o uso de métodos *ab-initio* (GORINGE et al., 1997). Uma descrição do método TB para sistemas quânticos com simetria translacional foi introduzida por Slater e Koster (SLATER & KOSTER, 1954).

Para a descrição deste método (KAXIRAS, 2003), vamos supor que temos um conjunto de funções de onda atômicas dadas por:

$$\phi_l(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad (2.61)$$

onde  $r_i$  é a posição do átomo  $i$  na célula unitária primitiva e  $\phi_l(\vec{r})$  é um dos estados atômicos associados a este átomo. O índice  $l$  é número quântico de momento angular do átomo, designados por  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , etc. O estado  $\phi_l(\vec{r} - \vec{r}_i)$  é centrado no átomo com índice  $i$ . O número de estados da camada de valência do átomo define o número mínimo de orbitais atômicos que serão necessários.

O primeiro passo é construir os estados que irão servir como base para a expansão das funções de onda do sistema. Estes estados, os quais obedecem o teorema de Bloch e que designamos por  $\chi_{\vec{k}li}$ , são dados por:

$$\chi_{\vec{k}li}(\vec{r}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \phi_l(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}'), \quad (2.62)$$

onde o somatório é feito sobre todas as  $N$  células unitárias do sistema, as quais são separadas por um vetor chamado  $\vec{R}'$  e para um dado índice  $i$  (usado para denotar a posição  $r_i$  do átomo na célula unitária primitiva) e  $l$  (usado para definir o tipo de orbital).

Pode-se mostrar que  $\chi_{\vec{k}li}(\vec{r})$ , dado por 2.62, satisfaz o teorema de Bloch. O Teorema de Bloch estabelece que as propriedades de uma função de onda  $\psi(\vec{r})$  permanecem invariantes frente a uma translação  $T_r$ , a menos de um fator de fase  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ :

$$T_r \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r}). \quad (2.63)$$

Verificando a validade do teorema de Bloch na equação 2.62, temos:

$$\chi_{\vec{k}li}(\vec{r} + \vec{R}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_l((\vec{r} + \vec{R}) - \vec{r}_i - \vec{R}') \quad (2.64)$$

e

$$\chi_{\vec{k}li}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \phi_l(\vec{r} - \vec{r}_i - (\vec{R}' - \vec{R})), \quad (2.65)$$

definindo  $(\vec{R}' - \vec{R}) = \vec{R}''$ , que é outro vetor da rede, temos:

$$\chi_{\vec{k}li}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} \phi_l(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}') = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \chi_{\vec{k}li}(\vec{r}), \quad (2.66)$$

com isso a condição de Bloch é satisfeita para o estado escolhido.

Expandindo os auto-estados de uma partícula na base escolhida, obtemos:

$$\psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{r}) = \sum_{l,i} c_{\vec{k}li}^{(n)} \chi_{\vec{k}li}(\vec{r}). \quad (2.67)$$

Assim, calculando os coeficientes  $c_{\vec{k}li}^{(n)}$  e assumindo que  $\psi_{\vec{k}}^{(n)}$  são soluções da equação para uma partícula, temos:

$$H\psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{r}) \Rightarrow \sum_{l,i} \left[ \langle \chi_{\vec{k}mj} | H | \chi_{\vec{k}li} \rangle - \epsilon_{\vec{k}} \langle \chi_{\vec{k}mj} | \chi_{\vec{k}li} \rangle \right] c_{\vec{k}li}^{(n)} = 0. \quad (2.68)$$

Na equação 2.68, é necessário considerar somente os elementos de matriz com o mesmo valores de  $\vec{k}$ , pois:

$$\langle \psi_{\vec{k}}^{(n)} | \psi_{\vec{k}'}^{(n')} \rangle \sim \delta(\vec{k} - \vec{k}'), \quad (2.69)$$

onde os valores de  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$  são restringidos à primeira zona de Brillouin.

Na equação 2.68, o tamanho das matrizes que devem ser diagonalizadas (equações seculares) é igual ao número de orbitais atômicos na célula unitária primitiva. Isto é exatamente o número de soluções (bandas) que podemos esperar para cada ponto  $\vec{k}$ . Para resolver este problema temos que avaliar as seguintes integrais:

$$\langle \chi_{\vec{k}mj} | \chi_{\vec{k}li} \rangle \quad (2.70)$$

e

$$\langle \chi_{\vec{k}mj} | H | \chi_{\vec{k}li} \rangle. \quad (2.71)$$

Para a equação 2.70 temos:

$$\langle \chi_{\vec{k}mj} | \chi_{\vec{k}li} \rangle = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{R}', \vec{R}''} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}' - \vec{R}'')} \langle \phi_m(\vec{r} - \vec{r}_j - \vec{R}'') | \phi_l(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}') \rangle. \quad (2.72)$$

Na equação 2.72, podemos definir  $\vec{R} = \vec{R}' - \vec{R}''$  e eliminar uma soma sobre todos os vetores da rede, pois esta transformação de variável elimina a dependência explícita em  $\vec{R}'$ , assim:

$$\langle \chi_{\vec{k}mj} | \chi_{\vec{k}li} \rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi_m(\vec{r} - \vec{r}_j) | \phi_l(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}) \rangle. \quad (2.73)$$

Na última equação, os  $\langle \rangle$  representam os elementos da matriz de superposição entre estados atômicos.

Na outra integral 2.71, que envolve o Hamiltoniano, podemos fazer as mesmas suposições anteriores e iremos encontrar:

$$\langle \chi_{\vec{k}mj} | H | \chi_{\vec{k}li} \rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi_m(\vec{r} - \vec{r}_j) | H | \phi_l(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}) \rangle, \quad (2.74)$$

onde os  $\langle \rangle$  representam, agora, os elementos de matriz do Hamiltoniano entre diferentes estados atômicos.

A maneira como são determinados os valores dos elementos das matrizes de superposição e Hamiltoniana define o tipo de aproximação TB que estamos usando. Quanto as matrizes de superposição, podemos ter TB ortogonais ou não-ortogonais. Para TB ortogonais, os elementos de matriz devem satisfazer:

$$\langle \phi_m(\vec{r} - \vec{r}_j) | \phi_l(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}) \rangle = \delta_{lm} \delta_{ij} \delta(\vec{R}). \quad (2.75)$$

Relativamente aos elementos de matriz do Hamiltoniano, podemos separá-los em contribuições *on-site* e de *hopping*. As contribuições *on-site* são aquelas que estão no mesmo átomo, isto é, para  $j = i$  e  $\vec{R} = 0$  e que podem ser escritas como:

$$\langle \phi_m(\vec{r} - \vec{r}_j) | H | \phi_l(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}) \rangle = \delta_{lm} \delta_{ij} \delta(\vec{R}) \epsilon_l. \quad (2.76)$$

Já a contribuição de *hopping* ocorre entre orbitais que estão em átomos diferentes, que pode ser escrita como:

$$\langle \phi_m(\vec{r} - \vec{r}_j) | H | \phi_l(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}) \rangle = V_{lm,ij}, \quad (2.77)$$

onde os termos  $V_{lm,ij}$  são denominados como *hopping* dos elementos de matriz.

Dependendo das implementações do método TB, pode-se considerar contribuições de '*hopping*' como somente interação entre sitios de primeiros vizinhos. Mas pode-se

estender para primeiros+segundos vizinhos ou primeiros+segundos+terceiros e assim por diante.

Tomando uma aproximação TB ortogonal e primeiros vizinhos temos ainda que calcular os elementos de matriz resultantes, o que pode exigir grande esforço computacional em sistemas complexos. Para contornar essa dificuldade, são feitas parametrizações para estes termos, o que torna o método TB rápido se comparado com métodos puramente *ab-initio*.

#### 2.4.1 Aproximação para as integrais de dois-centros: termos de *hopping*

Nas aproximações feitas por Slater e Koster para o modelo TB, as integrais que aparecem nos elementos de matriz do Hamiltoniano serão representadas por constantes a serem determinadas num processo de parametrização que visa reproduzir um conjunto de dados experimentais ou resultados de cálculos *ab-initio*.

O Hamiltoniano possui termos que envolvem um elétron e termos que envolvem dois elétrons. Os termos que envolvem dois elétrons podem ser escritos de uma forma genérica (SVANE & ANDERSEN, 1986), dados por:

$$F(a, b, c, d, T_{ac}, T_{bd}, T) = \int \int \frac{\phi_a^*(\vec{x}-\tau_a)\phi_b^*(\vec{y}-\tau_b-T)\phi_c(\vec{x}-\tau_c-T_{ac})\phi_d(\vec{y}-\tau_d-T_{bd}-T)}{|\vec{x}-\vec{y}|} d^3x d^3y \quad (2.78)$$

onde  $T$ ,  $T_{ac}$  e  $T_{bd}$  são vetores de translação da rede e  $\tau_a$ ,  $\tau_b$ ,  $\tau_c$  e  $\tau_d$  representam os sítios atômicos na rede. Esta integral genérica depende de quatro centros atômicos distintos ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$ ) e representam a energia de interação de duas densidades de cargas nos pontos  $\vec{x}$  e  $\vec{y}$ .

A aproximação introduzida por Slater-Koster considera somente a interação de primeiros vizinhos e integrais que dependam no máximo de dois centros distintos. Integrais de três e quatro centros, assim como integrais envolvendo sítios atômicos de segundos vizinhos ou mais distantes, são desprezadas.

Slater e Koster trataram as integrais de dois centros como sendo dadas pela soma de potenciais esféricos localizados nos sítios atômicos envolvidos na integral. Então, a única parte da energia potencial que sobra em 2.74 é a soma de potenciais esféricos centrados nos dois átomos, onde estão localizados os orbitais atômicos.



Se considerarmos o vetor  $\vec{r}_j - \vec{r}_i$  (na equação 2.74), que liga um átomo a outro, como o eixo da ligação de uma molécula diatômica, pode-se expressar cada uma das funções  $\phi$  como a soma de funções espaciais quantizadas com respeito a esse eixo. Então, se  $\phi$  fosse um orbital  $p$ , poderíamos expressar o orbital como a combinação linear de uma função  $p\sigma$  e funções  $p\pi_{\pm}$  com respeito ao eixo. Se fosse uma função  $d$ , seria uma combinação dada pela combinação de  $d\sigma$ ,  $d\pi_{\pm}$  e  $d\delta_{\pm}$ , onde  $\sigma$ ,  $\pi_{\pm}$  e  $\delta_{\pm}$ , são as componentes do momento angular ao redor do eixo.

Na integral da equação 2.74, as componentes não nulas são aquelas em que os orbitais em ambos os átomos envolvidos na integral tenham o mesmo caráter, por exemplo, que  $\phi_m$  e  $\phi_l$  sejam ambos orbitais do tipo  $\sigma$ , ou ambos do tipo  $\pi_+$  ou ambas  $\pi_-$  e assim por diante. Assim, as várias integrais em 2.74 são reduzidas a um pequeno número.

Os orbitais atômicos podem ser representados em termos de um conjunto de eixos cartesianos retangulares, entre outras formas. Desta maneira, as funções  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  do tipo  $p$  serão representadas por  $x$ ,  $y$  e  $z$  e as várias funções de  $d$  por  $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$ ,  $x^2 - y^2$  e  $3z^2 - r^2$ . Uma representação destes orbitais atômicos pode ser vista na Figura 2.1.

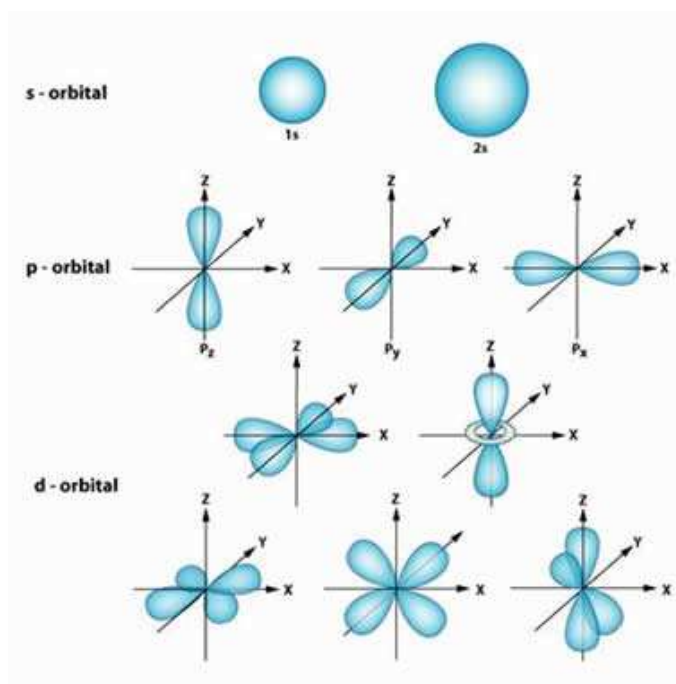


Figura 2.1: Representação dos orbitais atômicos  $s$ ,  $p$  e  $d$  (LANA, 2010).

Assim, para o conjunto de integrais em 2.74, temos que cada contribuição consiste de um produto de um orbital atômico localizado no átomo na posição  $\vec{r}_i$ , outro orbital

atômico do átomo na posição  $\vec{r}_j$  e do potencial esférico centrado sobre os dois átomos. Os cossenos diretores do vetor  $\vec{r}_j - \vec{r}_i$  serão escritos como  $(l, m, n)$ , assim, por exemplo, uma das integrais em 2.74 é representada por  $E_{x,yz}(l, m, n)$ , que mostra que a integral é entre  $\phi_m = p_x$  e  $\phi_l = d_{yz}$ .

Esta função  $E_{x,yz}(l, m, n)$  possui uma integral envolvendo uma função do tipo  $p$  e outra do tipo  $d$  e pode, ainda, ser escrita em termos de duas integrais:  $pd\sigma$  e  $pd\pi$ . Em particular, levando em consideração os cossenos diretores, a integral  $E_{x,yz}(l, m, n)$  será escrita em termos de  $pd\sigma$  e  $pd\pi$ , conforme Slater-Koster, como:

$$E_{x,yz}(l, m, n) = \sqrt{3}lmn(pd\sigma) - 2lmn(pd\pi). \quad (2.79)$$

O conjunto de integrais de energia em termos dos orbitais atômicos  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e dos cossenos diretores  $(l, m, n)$ , segundo Slater-Koster, é dada pela tabela 2.1 no final deste capítulo.

Dentro desta construção, os autovalores e autovetores do Hamiltoniano serão conhecidos uma vez que determinemos os valores de cada integral de dois centros ( $ss\sigma$ ), ( $sp\sigma$ ), ( $sp\pi$ ), etc. Os valores destas integrais são determinados através de um processo de parametrização.

## 2.5 Programa SIESTA

Nos últimos anos, vários códigos computacionais de cálculos *ab-initio* foram implementados com o objetivo de realizar simulações de moléculas e sólidos a fim de obter informações de suas características e propriedades em nível atômico.

No nosso trabalho utilizamos o código computacional SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms)(SOLER et al., 2002), o qual resolve a equação de Kohn-Sham de forma auto-consistente, partindo de pseudopotenciais de norma conservada e usando a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO).

A aplicação da equação de Kohn-Sham para a resolução de sistemas moleculares ou cristalinos requer a utilização de funções base para a descrição das funções de onda. O programa SIESTA utiliza como funções base as funções atômicas localizadas numéricas (ARTACHO et al., 1999).

Os orbitais atômicos numéricos (NAO – *Numerical Atomic Orbital*) utilizados no programa SIESTA podem ser do tipo *single- $\xi$*  (SZ), *double- $\xi$*  (DZ) ou ainda *multiple- $\xi$*  (MZ).

No esquema proposto por Sankey e Niklewski (SANKEY & NIKLEWSKI, 1999), a base mínima ou *single- $\xi$*  (SZ) é obtida a partir das pseudofunções de onda que são soluções de:

$$\left[ -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right] \phi_l(r) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l) \phi_l(r). \quad (2.80)$$

A base é construída a partir de um conjunto de funções  $\phi_l(r)$ , tomadas de um raio  $r = 0$  até um raio de corte  $r_l^c$ .

A base SZ é a base mínima e possui somente uma função radial por momento angular para os estados de valência de átomo isolado. Esta base é usada para cálculos de sistemas grandes (com muitos átomos) dando as tendências qualitativas das ligações químicas e uma boa descrição da banda de valência.

Na base DZ são utilizadas duas funções radiais por momento angular. A segunda  $\xi$  é construída a partir de uma função  $r^l(a - br)^2$ , definida na região  $r < r_{DZ}^c$  e a cauda de  $\xi$  original na região  $r > r_{DZ}^c$ , de modo que:

$$\phi_l^{2\xi}(r) = \begin{cases} r^l(a - br)^2 & \text{se } r < r_{DZ}^c \\ \phi_l^{1\xi}(r) & \text{se } r \geq r_{DZ}^c. \end{cases} \quad (2.81)$$

de modo que a segunda função  $\xi$  é dada por  $\phi_l^{2\xi}(r) - \phi_l^{1\xi}(r)$ .

Com a aproximação do pseudopotencial, o Hamiltoniano de Kohn-Shan de um elétron pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{local}(r) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + V^H(r) + V^{XC}(r). \quad (2.82)$$

onde  $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$  é o operador energia cinética,  $I$  é o índice atômico,  $V^H(r)$  e  $V^{XC}(r)$  são o potencial de Hartree e o potencial XC, respectivamente e  $V_I^{local}(r)$  e  $\hat{V}_I^{KB}(r)$  são a parte local e não local do pseudopotencial do átomo  $I$ , respectivamente.

Dado este Hamiltoniano, resolve-se as equações de Kohn-Sham apresentadas na seção 2.3.1.

### 2.5.1 Correção ao erro de superposição de bases

Cálculos da energia de ligação usando funções de base localizadas possuem um erro devido ao fato de usarmos conjuntos de base diferentes para o cálculo dos sistemas em separado e do sistema em interação. Por exemplo, para calcular a energia de ligação entre duas moléculas, representadas por  $M$  e  $N$  que formam um sistema  $MN$ , utilizamos:

$$E_{lig}^{MN} = E_{total}^{MN}(mn) - E_{total}^M(m) - E_{total}^N(n), \quad (2.83)$$

onde  $m$ ,  $n$  e  $mn$  representam as bases utilizadas para os cálculos da energia total dos sistemas  $M$ ,  $N$  e  $MN$ , respectivamente. Desse modo, cada um dos termos desta equação,  $E_{total}^{MN}$ ,  $E_{total}^M$  e  $E_{total}^N$ , utiliza um conjunto de base distinto. Assim, se o conjunto de base usado nos cálculos dos sistemas isolados (não-interagentes) não corresponder a um conjunto de base completo, no sentido da convergência da energia total com o número de funções de base, cada um dos sistemas será tratado diferentemente quando considerados isoladamente ou em interação. Esse erro é conhecido como erro de superposição de base (BSSE - *Basis Set Superposition Error*).

Uma maneira de corrigir esse erro é utilizar o método de correção *counterpoise* (BOYS & BERNARDI, 1970; DUIJNEVELDT et al., 1994). Para exemplificar esta correção, vamos considerar o mesmo sistema  $MN$  anterior. A correção BSSE é feita partindo-se da geometria final do sistema  $MN$  e calculando-se a energia total da molécula  $M$  ( $N$ ) com a base “completa”  $mn$ , ou seja, tomando-se a base  $n$  ( $m$ ) do sistema  $N$  ( $M$ ) sem a presença explícita dos átomos do sistema  $N$  ( $M$ ). A expressão para esta correção é escrita como:

$$\Delta E = E_{total}^M(mn) + E_{total}^N(mn) - [E_{total}^M(m) + E_{total}^N(n)]. \quad (2.84)$$

Assim, a energia de ligação do sistema com correção BSSE é dada por:

$$E_{lig} = E_{lig}^{MN} - \Delta E. \quad (2.85)$$

## 2.6 Programa DFTB+

O método Tight-Binding (TB) padrão expande os auto-estados do Hamiltoniano em bases ortogonalizadas de orbitais atômicos e representam o operador Hamiltoniano de muitos-corpos por uma matriz parametrizada, onde os elementos da matriz são ajustados de acordo com o sistema estudado.

O esquema original de Slater-Koster (SLATER & KOSTER, 1954) é utilizado para a investigação da estrutura eletrônica em sólidos periódicos. Para o cálculo da energia total Froyen e Harrison em 1979 (FROYEN & HARRISON, 1979; HARRISON, 1986) propuseram uma dependência  $r^{-2}$  para os elementos da matriz para investigar problemas com variação das distâncias interatômicas. Também Chadi (CHADI, 1979) aplicou o método para minimização da superfície de energia em semicondutores e propôs que a energia total em termos de duas componentes é:

$$E_{tot} = E_{bs} + E_{rep}, \quad (2.86)$$

onde  $E_{bs}$  é a soma da energia sobre todos os orbitais ocupados, oriundos da diagonalização do Hamiltoniano eletrônico e  $E_{rep}$  é a interação repulsiva de curto-alcance de duas partículas.

Cálculos TB mostram uma clara dependência com o esquema de parametrização e transferibilidade para problemas em diferentes escalas. Quanto melhores forem os esquemas de parametrização, melhores serão os resultados do cálculo TB.

A implementação feita no código DFTB (POREZAG et al., 1995; ELSTNER et al., 1998; FRAUENHEIM et al., 2000) que, atualmente com a implementação da técnica de armazenamento dos elementos de matriz em um formato esparsa, passou a ser denominado de DFTB+ (ARADI et al., 2007), que é uma aproximação estacionária da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Implementações comuns do método TB fazem um tratamento não auto-consistente das equações de Kohn-Sham. Contudo, uma descrição adequada das ligações químicas entre diferentes tipos de átomos requer que uma redistribuição de carga por meio de um procedimento autoconsistente seja considerado, entretanto, perde-se a eficiência e a velocidade do método.

O método implementado no código DFTB+ incorpora um cálculo auto-consistente na distribuição da carga. A redistribuição da carga é determinada através de uma expansão até segunda ordem do funcional de energia de Kohn-Sham com respeito a flutuação na densidade de carga.

Iremos iniciar uma breve descrição do método TB implementado no código DFTB+ escrevendo os orbitais de Kohn-Sham da equação 2.44,  $\phi_i$ , como uma combinação de orbitais atômicos:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_v c_{vi} \varphi_v(\vec{r} - \vec{R}_\alpha). \quad (2.87)$$

A energia total será dada por:

$$E_0^{TB} = \sum_i^{occ} \langle \phi_i | \hat{H}_0 | \phi_i \rangle + E_{rep} \quad (2.88)$$

com

$$\hat{H}_0 = -\frac{\nabla^2}{2} + v_{ext} + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\rho_0) \quad (2.89)$$

e

$$E_{rep} = -\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc} - \int v_{xc}(\rho_0) \rho_0 + V_{NN}, \quad (2.90)$$

onde  $V_{NN}$  é o potencial de interação núcleo-núcleo, que na aproximação de Born-Oppenheimer é tratado como uma constante.

Fazendo uma expansão até segunda ordem da energia total de Kohn-Sham em relação a flutuações na densidade (FOULKES & R. HAYDOCK, 1989),  $\delta\rho = \rho - \rho_0$ , teremos que a energia total pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} E &= \sum_i^{occ} \langle \phi | \hat{H}^0 | \phi \rangle - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc} + \\ &- \int v_{xc}(\rho_0) \rho_0 + V_{NN} + \frac{1}{2} \int \int \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho \delta\rho'} \right) \delta\rho \delta\rho'. \end{aligned} \quad (2.91)$$

Assim, podemos reescrever a equação 2.88, levando em conta a expansão da energia até segunda ordem, como:

$$E_0^{TB} = \sum_i^{occ} \langle \phi_i | \hat{H}_0 | \phi_i \rangle + E_{rep} + E_2(\delta\rho, \rho_0). \quad (2.92)$$

Para determinar os orbitais atômicos da equação 2.87, resolve-se a equação de Schrödinger modificada para um átomo neutro livre com um cálculo de campo autoconsistente dentro da aproximação LDA para o termo de troca-correlação (SCF-LDA). O

potencial eletrônico efetivo de um elétron para uma estrutura de muitos átomos é aproximado pela soma de potenciais esféricos de Kohn-Sham para uma determinada densidade eletrônica.

Existem duas possibilidades para o cálculo DFTB+: a primeira, chamada de ordem-zero, seria o cálculo não autoconsistente (*NON-SCC-DFTB+*); e a segunda, chamada de segunda-ordem, é o cálculo autoconsistente (*SCC-DFTB+*).

No cálculo *NON-SCC-DFTB+*, a energia total é dada pela equação 2.88, onde a expansão de segunda ordem da energia total não é levada em conta. Assim, aplicando o princípio variacional no funcional da energia, na equação 2.88, temos a equação:

$$\sum_v^M c_{vi}(H_{\mu v}^0 - \epsilon_i S_{\mu v}) = 0, \quad (2.93)$$

onde:

$$H_{\mu v}^0 = \langle \varphi_\mu | \hat{H}_0 | \varphi_v \rangle \quad (2.94)$$

e

$$S_{\mu v} = \langle \varphi_\mu | \varphi_v \rangle \quad (2.95)$$

Assim, podemos escrever  $H_{\mu v}^0$  como:

$$H_{\mu v}^0 = \begin{cases} \epsilon_\mu^{neutro} & \text{se } \mu = v \\ \langle \varphi_\mu | \hat{T} + v_{ef}[\rho_\alpha^0 + \rho_\beta^0] | \varphi_v \rangle & \text{se } \alpha \neq \beta \\ 0 & \text{outros,} \end{cases} \quad (2.96)$$

onde os índices  $\alpha$  e  $\beta$  indicam os átomos onde a função de onda e o potencial estão centrados. O potencial efetivo de Kohn-Sham é dado pela equação 2.41. Somente os elementos de dois centros do Hamiltoniano e da matriz de superposição são determinados explicitamente.

Resolvendo o problema de autovalores da equação 2.93, o primeiro termo na equação 2.88 torna-se um somatório sobre todos os orbitais de Kohn-Sham ocupados,  $\epsilon_i$  (com o número de ocupação  $n_i$ ), enquanto  $E_{rep}$  pode ser determinada em função da distância pela diferença entre o SCF-LDA e a correspondente energia TB em um sistema adotado como referência. Assim, temos que:

$$E_{rep}(\vec{r}) = E_{LDA}^{SCF}(\vec{r}) - \sum_i^{OCC} n_i \epsilon_i(\vec{r}). \quad (2.97)$$

As forças interatômicas para o cálculo de dinâmica molecular (DM) podem ser calculadas tomando o gradiente da energia total. Assim, para um sítio atômico considerado, teremos:

$$M_\alpha \vec{R}'' = -\frac{\partial E_0^{TB}}{\partial \vec{R}_\alpha} = -\sum_i n_i \sum_\mu \sum_\nu c_{\mu i} c_{\nu i} \left[ \frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \vec{R}_\alpha} - \epsilon_i \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \vec{R}_\alpha} \right] - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\partial E_{rep}(|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|)}{\partial \vec{R}_\alpha}. \quad (2.98)$$

Este primeiro esquema discutido é adequado quando a densidade eletrônica para uma estrutura de muitos átomos pode ser adequadamente representada como superposição das densidades atômicas. Para melhorar a descrição das ligações químicas, que dependem do balanço de carga entre os diferentes átomos, podemos fazer uma variação no DFTB+. Para isso, é implementado o método *SCC-DFTB+*, que leva em conta a expansão até segunda ordem da energia total. A flutuação na densidade de carga é escrita como uma soma de contribuições centradas nos átomos:

$$\delta\rho(\vec{r}) = \sum_\alpha \delta\rho_\alpha(\vec{r}). \quad (2.99)$$

As contribuições atômicas  $\delta\rho_\alpha(\vec{r})$  são assumidas que decaem rapidamente com o aumento da distância em relação ao centro do átomo.

Assim, o último termo do lado direito da equação 2.92 pode ser escrito como:

$$E_2(\rho, \rho_0) = \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} \int \int' \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \right) \delta\rho_\alpha(\vec{r}) \delta\rho_\beta(\vec{r}'). \quad (2.100)$$

Fazendo uma expansão para  $\delta\rho_\alpha$  em séries de funções radiais e angulares, temos:

$$\delta\rho_\alpha(\vec{r}) = \sum_{lm} K_{ml} F_{ml}^\alpha(|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|) Y_{lm} \left( \frac{\vec{r} - \vec{R}_\alpha}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right) \approx \Delta q_\alpha F_{00}^\alpha(|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|) Y_{00}, \quad (2.101)$$

onde  $F_{ml}^\alpha$  denota a dependência radial normalizada da flutuação da densidade do átomo  $\alpha$  para o correspondente momento angular  $l$ . A expansão é truncada após o termo de monopolo  $Y_{00}$  que contém as contribuições mais importantes. A carga total do sistema é preservada, isto é,  $\sum_\alpha \Delta q_\alpha = \int \delta\rho(\vec{r})$ . Substituindo a equação 2.101 em 2.100, temos:

$$E_2(\rho, \rho_0) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^N \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \gamma_{\alpha\beta} \quad (2.102)$$



onde

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \int' \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \right) \frac{F_{00}^\alpha(|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|) F_{00}^\beta(|\vec{r}' - \vec{R}_\beta|)}{4\pi}. \quad (2.103)$$

No limite para grandes distâncias interatômicas, a contribuição do termo de troca-correlação se anula na aproximação LDA e a energia  $E_2(\rho, \rho_0)$  vem a ser uma interação puramente Coulombiana entre duas cargas  $\Delta q_\alpha$  e  $\Delta q_\beta$ . No caso oposto, onde as cargas estão localizadas no mesmo átomo, a determinação com precisão de  $\gamma_{\alpha\alpha}$  requer o conhecimento da distribuição de carga real. Isto pode ser calculado expandindo-se a densidade de carga em um conjunto de base localizada apropriado. Para evitar o esforço numérico associado à expansão de  $\delta\rho$  em um conjunto de bases é feita uma aproximação para  $\gamma_{\alpha\alpha}$ , a qual é amplamente usada em métodos de química quântica. Usando as observações de Parisier (PARISER, 1956), o termo  $\gamma_{\alpha\alpha}$  pode ser aproximado pela diferença do potencial de ionização atômico e a afinidade eletrônica. Isso é conhecido como a *dureza química* (PARR & PEARSON, 1983),  $\eta_\alpha$  ou parâmetro de Hubbard  $U_\alpha$ :  $\gamma_{\alpha\alpha} \approx I_\alpha - A_\alpha \approx 2\eta_\alpha \approx U_\alpha$ . Dentro da aproximação de monopolo,  $U_\alpha$  pode ser calculado para um átomo, dentro da DFT, como a segunda derivada da energia total do átomo  $\alpha$  com respeito a sua carga atômica. Nesta aproximação, a influência do ambiente na interação elétron-elétron do mesmo átomo é desprezada. Assim, podemos escrever:

$$E_2(\rho, \rho_0) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E^\alpha}{\partial^2 q_\alpha} \Delta q_\alpha^2 = \frac{1}{2} U_\alpha \Delta q_\alpha^2. \quad (2.104)$$

A derivada segunda com respeito a carga atômica pode ser reescrita como a derivada segunda com respeito ao número de ocupação atômico. Então, devido ao teorema de Janak (JANAK, 1978), a derivada segunda da energia atômica pode ser expressa como a derivada da energia do orbital atômico ocupado de mais alta energia (HOMO) com respeito a seu número de ocupação.

A expressão para  $\gamma_{\alpha\beta}$  dependerá então somente da distância entre os átomos  $\alpha$  e  $\beta$  e dos parâmetros  $U_\alpha$  e  $U_\beta$ .

Existem aproximações empíricas para  $\gamma_{\alpha\beta}$ , como a de Klopman (KLOPMAN, 1964) que, entretanto, apresentam problemas para sistemas periódicos. Com isso, para obter uma boa expressão para todos os sistemas e que seja consistente com as aproximações já feitas, é assumida uma aproximação analítica para o funcional  $\gamma_{\alpha\beta}$ . De acordo com a forma dos orbitais do tipo Slater (usados como conjunto de base para resolver as equações de

Kohn-Sham) é assumido um decaimento exponencial para a densidade de carga esférica:

$$\rho_\alpha(\vec{r}) = \frac{\tau_\alpha^3}{8\pi} e^{-\tau_\alpha |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|}. \quad (2.105)$$

Desprezando a contribuição de segunda ordem de  $E_{xc}$  em 2.100, temos:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \int' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{\tau_\alpha^3}{8\pi} e^{-\tau_\alpha |\vec{r}' - \vec{R}_\alpha|} \frac{\tau_\beta^3}{8\pi} e^{-\tau_\beta |\vec{r} - \vec{R}_\beta|}. \quad (2.106)$$

Integrando em  $r'$ , temos:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \left[ \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \left( \frac{\tau_\alpha}{2} + \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right) e^{-\tau_\alpha |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right] \frac{\tau_\beta^3}{8\pi} e^{-\tau_\beta |\vec{r} - \vec{R}_\beta|}. \quad (2.107)$$

Fazendo  $\vec{R} = |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$ , podemos escrever:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\vec{R}} - S(\tau_\alpha, \tau_\beta, \vec{R}), \quad (2.108)$$

sendo  $S$  uma função curto-alcance (ELSTNER et al., 1998) que decai exponencialmente de acordo com:

$$S(\tau_\alpha, \tau_\beta, \vec{R})_{R \rightarrow 0} = \frac{5}{16} \tau_\alpha + \frac{1}{\vec{R}}. \quad (2.109)$$

Se assumirmos que  $\vec{R} = 0$ , a contribuição de segunda ordem pode ser expressa aproximadamente através da chamada *dureza química* ou do parâmetro de Hubbard  $U_\alpha$ . Assim:

$$\frac{1}{2} \Delta q_\alpha^2 \gamma_{\alpha\alpha} = \frac{1}{2} \Delta q_\alpha^2 U_\alpha, \quad (2.110)$$

portanto,  $\tau_\alpha$  e  $\tau_\beta$  podem ser expressos como:

$$\tau_\alpha = \frac{16}{5} U_\alpha. \quad (2.111)$$

Assim, a energia total DFT, dentro do formalismo TB, será:

$$E^{TB} = \sum_i^{occ} \langle \phi_i | \hat{H}_0 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^N \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \gamma_{\alpha\beta} + E_{rep}. \quad (2.112)$$

Aplicando o princípio variacional à equação 2.112 e empregando a análise de carga de Mulliken para estimar a flutuação de carga,  $\Delta q_\alpha = q_\alpha - q_\alpha^0$ , onde  $q_\alpha$  é dado por:

$$q_\alpha = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \rho_i \sum_{\mu \in \alpha} \sum_v^N (c_{\mu i}^* c_{v i} S_{\mu v} + c_{v i}^* c_{\mu i} S_{v \mu}), \quad (2.113)$$

que representa o número de elétrons para átomo isolado. Obtemos assim uma equação secular similar àquela obtida para o esquema ao esquema não autoconsistente:

$$\sum_v^M c_{v i} (H_{\mu v} + \epsilon_i S_{\mu v}) = 0, \quad \forall \mu, i, \quad (2.114)$$

onde os elementos de matriz são dados por:

$$H_{\mu v} = \langle \varphi_\mu | \hat{H}_0 | \varphi_v \rangle + \frac{1}{2} S_{\mu v} \sum_\xi^N (\gamma_{\alpha \xi} + \gamma_{\beta \xi}) \Delta q_\xi = H_{\mu v}^0 + H_{\mu v}^1, \quad \forall \mu \in \alpha, v \in \beta. \quad (2.115)$$

Os termos  $H_{\mu v}^0$  e o elemento de matriz de sobreposição  $S_{\mu v}$  são idênticos aos elementos de matriz do esquema não autoconsistente. Sendo que agora a carga atômica depende da função de onda  $\phi_i$ , um processo autoconsistente é necessário. Os elementos da matriz de sobreposição  $S_{\mu v}$  estende-se a alguns vizinhos introduzindo a interação de muitas partículas.

O potencial repulsivo de curto-alcance é determinado, em função da distância, através da diferença da energia coesiva num cálculo SCF-LDA/GGA e a correspondente energia eletrônica do cálculo SCC-DFTB+:

$$R_{rep} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta} U(\vec{R}_{\alpha \beta}). \quad (2.116)$$

Assim, os efeitos de transferência de carga são considerados explicitamente e a transferibilidade de carga é melhorada quando comparada com o cálculo não autoconsistente.

As forças interatômicas, usadas para a simulação de dinâmica molecular, são determinadas tomando-se a derivada da energia final da equação 2.112 com respeito às coordenadas nucleares. Assim:

$$\vec{F}_\alpha = - \sum_i^{occ} \rho_i \sum_{\mu v} c_{\mu i} c_{v i} \left( \frac{\partial H_{\mu v}^0}{\partial \vec{R}_\alpha} - \left( \epsilon_i - \frac{H_{\mu v}^1}{S_{\mu v}} \right) \frac{\partial S_{\mu v}}{\partial \vec{R}_\alpha} \right) - \Delta q_\alpha \sum_\xi^N \frac{\partial \gamma_{\alpha \xi}}{\partial \vec{R}_\alpha} \Delta q_\xi - \frac{\partial E_{rep}}{\partial \vec{R}_\alpha}. \quad (2.117)$$

## 2.7 Dinâmica molecular

Nesta seção discutiremos os princípios básicos da dinâmica molecular (ALLEN & TILDESLEY, 1996) (*Molecular Dynamics, MD*). A MD é uma das principais ferramentas para o estudo de sistemas atômicos moleculares, onde a temperatura não pode ser desprezada. No nosso trabalho estamos interessados em tratar a interação de aminoácidos com CNT na presença de um solvente, que no nosso caso é a água. Não teria sentido, neste caso, desprezar a temperatura, pois queremos simular um líquido à temperatura ambiente.

De maneira geral, as etapas que constituem um cálculo de MD (MORGON & COUTINHO, 2007) são:

- geração da configuração inicial das moléculas;
- cálculo das forças exercidas sobre cada partícula, devido às interações intermoleculares;
- movimentação das partículas;
- *ensembles* e controles da simulação;
- análise ou armazenamento de configurações (trajetórias).

Um sistema a temperatura diferente de zero irá, em geral, ter variações configuracionais com o passar do tempo. Para obtermos informações sobre as quantidades físicas relevantes é necessário que tenhamos médias temporais sobre as configurações visitadas pelo sistema. O método de dinâmica molecular é determinístico, ou seja, o estado do sistema em qualquer tempo futuro pode ser previsto a partir do estado atual, assim, podemos determinar posições e velocidades a partir de uma dada configuração, sabendo a força que age sobre cada partícula. O movimento das partículas estão sujeitas as leis de Newton:

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}, \quad (2.118)$$

onde  $F_i$  é a força sobre a partícula  $i$  e  $m_i$  é a massa da partícula. Também podemos calcular a força tomando a derivada da energia potencial:

$$\vec{F}_i = -\nabla U(\vec{r}_i). \quad (2.119)$$

Sabendo a força que age sobre cada partícula, podemos calcular as novas posições e velocidades. Temos que perceber que a cada movimento de uma partícula a força sobre ela e sobre as demais partículas irá mudar devido à nova configuração do sistema. Temos, então, que os movimentos das partículas são acoplados.

Para que possamos resolver as equações de Newton e, dessa forma, determinar as novas coordenadas e velocidades das partículas, é necessário que sejamos capazes de integrar numericamente as equações de movimento 2.118. Um método muito empregado para a integração numérica é o *Algoritmo de Verlet*. Com este algoritmo, conhecendo a posição e a velocidade de um átomo num determinado instante de tempo  $t$ , podemos obter com bom grau de precisão a posição e velocidade num instante de tempo  $t + \Delta t$ . O intervalo de tempo  $\Delta t$  é menor que a frequência de vibração da partícula.

Conhecendo as posições num determinado instante de tempo  $t$ , podemos obter a posição num instante posterior  $t + \Delta t$  e podemos fazer uma expansão de Taylor para a solução da equação diferencial 2.118, da seguinte forma:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \vec{a}_i(t) + \dots \quad (2.120)$$

Da mesma maneira, podemos obter uma solução para um instante de tempo anterior, ou seja, para o instante  $t - \Delta t$ :

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \vec{a}_i(t) + \dots \quad (2.121)$$

Somando essas duas equações e desprezando termos de ordens superiores, obtemos:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \vec{a}_i(t) + \dots \quad (2.122)$$

Podemos escrever ainda:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\vec{F}_i}{m_i} + \dots, \quad (2.123)$$

sendo que a aceleração é dada por:

$$\vec{a}_i(t) = \frac{\vec{F}_i}{m_i} = -\frac{1}{m_i} \nabla U_i(\vec{r}_i). \quad (2.124)$$

Assim, resolvendo o *Algoritmo de Verlet*, temos a dinâmica de cada partícula e consequentemente a dinâmica do sistema. A velocidade é obtida subtraindo as equações 2.120 e 2.121:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (2.125)$$

A velocidade num instante  $t + \Delta t$ , é dada por:

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \Delta t \vec{a}_i(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \vec{b}_i(t) + \dots \quad (2.126)$$

A fim de melhorar a precisão do cálculo, é implementado o algoritmo *velocity-Verlet*, que consiste em calcular a velocidade num tempo intermediário, ou seja,  $\frac{\Delta t}{2}$ . Assim, a posição e a velocidade da partícula num instante  $t + \Delta t$  são dadas por (MORGON & COUTINHO, 2007):

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \frac{\vec{F}_i}{m_i} \quad (2.127)$$

e

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{F_i(t) + F_i(t + \Delta t)}{2m_i} \Delta t. \quad (2.128)$$

Sabendo a posição e a velocidade iniciais,  $\vec{r}(0)$  e  $\vec{v}(0)$ , determina-se  $\vec{r}(t)$  e  $\vec{v}(t)$  aplicando as equações 2.127 e 2.128  $n$  vezes, considerando que  $t = n\Delta t$ .

Em nosso trabalho, a MD é feita no *ensemble* NVT, utilizando o termostato de Andersen (ANDERSEN, 1980). Com isso, as velocidades obedecem a distribuição de Maxwell-Boltzmann, onde a energia cinética do sistema é determinada em função da temperatura a qual utilizamos na simulação. Assim, podemos escrever:

$$\frac{3}{2} N k_B T = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \vec{v}_i^2, \quad (2.129)$$

onde  $N$  é o número de partículas,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura,  $m_i$  a massa da partícula  $i$  e  $v_i$  a velocidade da partícula  $i$ . No método proposto por Andersen, para a temperatura constante, o sistema está acoplado a um banho térmico. O acoplamento com o banho térmico é representado por forças estocásticas impulsivas atuando em uma partícula aleatoriamente selecionada. Entre as colisões estocásticas a energia é constante, de acordo com as Leis de Newton para o movimento. O acoplamento com o

banho térmico é determinado pela frequência das colisões estocásticas. Se sucessivas colisões são descorrelacionadas, a distribuição para o intervalo de tempo entre duas colisões estocásticas é dada pela forma de Poisson:

$$P(t; \nu) = \nu e^{-\nu t}, \quad (2.130)$$

onde  $\nu$  é a frequência entre sucessivas colisões.

### 2.7.1 Função correlação temporal

A utilização da Função Correlação Temporal (ALLEN & TILDESLEY, 1996) é de fundamental importância em uma simulação de dinâmica molecular. Isso é devido as propriedades do sistema, que deverão ser obtidas como médias estatísticas sobre uma amostragem representativa do espaço configuracional visitado pelo sistema durante o decorrer da simulação.

Para que possamos construir uma amostragem significativa, as configurações escolhidas devem ser descorrelacionadas, ou seja, cada nova configuração considerada para o cálculo da média não deve guardar relação causal com as outras configurações presentes na amostragem.

A função de correlação temporal nos permite calcular o número mínimo de passos necessários para que duas configurações sejam descorrelacionadas, na dinâmica molecular. A função correlação temporal de uma propriedade mecânica  $A$  entre duas configurações separadas por um tempo  $t$  é dada por:

$$C_{AA}(\tau) = \langle A(\tau)A(0) \rangle = \frac{1}{\tau_{max}} \sum_{\tau_0=1}^{\tau_{max}} A(\tau_0)A(\tau_0 + \tau), \quad (2.131)$$

onde  $\tau$  é um múltiplo do passo da simulação  $\delta t$ , ou seja,  $\tau = t/\delta t$ .

Assim, calculamos a função de correlação temporal como a média do produto  $A(\tau_0)A(\tau_0 + \tau)$  sobre um tempo total  $t = \tau\delta t$ , onde  $\tau_0$  é a origem dos tempos em que é determinada a propriedade  $A$ . Na prática,  $C_{AA}(\tau)$  cai rapidamente a zero se comparado com o tempo total da simulação, geralmente para algumas centenas de valores de  $\tau$ .

Dessa forma, as configurações que serão selecionadas para compor a amostragem do sistema deverão estar separadas no tempo de forma que a função de correlação temporal entre duas sucessivas configurações na amostragem seja igual a zero.

Tabela 2.1: Integrais de energia em termos de integrais de dois centros.

$E_{s,s}$	$(ss\sigma)$
$E_{s,x}$	$l(sp\sigma)$
$E_{x,x}$	$l^2(pp\sigma) + (1 - l^2)(pp\pi)$
$E_{x,y}$	$lm(pp\sigma) - lm(pp\pi)$
$E_{x,z}$	$lm(pp\sigma) - ln(pp\pi)$
$E_{s,xy}$	$\sqrt{3}lm(sd\sigma)$
$E_{s,x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(l^2 - m^2)(sd\sigma)$
$E_{s,3z^2-r^2}$	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)](sd\sigma)$
$E_{x,xy}$	$\sqrt{3}l^2m(pd\sigma) + m(1 - 2l^2)(pd\pi)$
$E_{x,yz}$	$\sqrt{3}lmn(pd\sigma) - 2lmn(pd\pi)$
$E_{x,zx}$	$\sqrt{3}l^2n(pd\sigma) + n(1 - 2l^2)(pd\pi)$
$E_{x,x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}l(l^2 - m^2)(pd\sigma) + l(1 - l^2 + m^2)(pd\pi)$
$E_{y,x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}m(l^2 - m^2)(pd\sigma) - m(1 + l^2 - m^2)(pd\pi)$
$E_{z,x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}n(l^2 - m^2)(pd\sigma) - n(l^2 - m^2)(pd\pi)$
$E_{x,3z^2-r^2}$	$l[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)](pd\sigma) - \sqrt{3}ln^2(pd\pi)$
$E_{y,3z^2-r^2}$	$m[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)](pd\sigma) - \sqrt{3}mn^2(pd\pi)$
$E_{z,3z^2-r^2}$	$n[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)](pd\sigma) - \sqrt{3}n(l^2 + m^2)(pd\pi)$
$E_{xy,xy}$	$3l^2m^2(dd\sigma) + (l^2 + m^2 + 4l^2m^2)(dd\pi) + (n^2 + l^2 + m^2)(dd\delta)$
$E_{xy,yz}$	$3lm^2n(dd\sigma) + ln(1 - 4m^2)(dd\pi) + ln(m^2 - 1)(dd\delta)$
$E_{xy,zx}$	$3l^2mn(dd\sigma) + mn(1 - 4l^2)(dd\pi) + mn(l^2 - 1)(dd\delta)$
$E_{xy,x^2-y^2}$	$\frac{3}{2}lm(l^2 - m^2)(dd\sigma) + 2lm(m^2 - l^2)(dd\pi) + \frac{1}{2}lm(l^2 - m^2)(dd\delta)$
$E_{yz,x^2-y^2}$	$\frac{3}{2}mn(l^2 - m^2)(dd\sigma) - mn[1 + 2(l^2 - m^2)](dd\pi) + mn[1 + \frac{1}{2}(l^2 - m^2)](dd\delta)$
$E_{zx,x^2-y^2}$	$\frac{3}{2}nl(l^2 - m^2)(dd\sigma) + nl[1 - 2(l^2 - m^2)](dd\pi) - nl[1 - \frac{1}{2}(l^2 - m^2)](dd\delta)$
$E_{xy,3z^2-r^2}$	$\sqrt{3}lm[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)](dd\sigma) - 2\sqrt{3}lmn^2(dd\pi) + \frac{1}{2}\sqrt{3}lm(1 + n^2)(dd\delta)$
$E_{yz,3z^2-r^2}$	$\sqrt{3}mn[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}mn(l^2 + m^2 - n^2)(dd\pi) - \frac{1}{2}\sqrt{3}mn(l^2 + m^2)(dd\delta)$
$E_{zx,3z^2-r^2}$	$\sqrt{3}ln[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}ln(l^2 + m^2 - n^2)(dd\pi) - \frac{1}{2}\sqrt{3}ln(l^2 + m^2)(dd\delta)$
$E_{x^2-y^2,x^2-y^2}$	$\frac{3}{4}(l^2 - m^2)^2(dd\sigma) + [l^2 + m^2 - (l^2 - m^2)^2](dd\pi) + [n^2 + \frac{1}{4}(l^2 - m^2)^2](dd\delta)$
$E_{x^2-y^2,3z^2-r^2}$	$\frac{1}{2}(l^2 - m^2)[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}n^2(m^2 - l^2)(dd\pi) + \frac{1}{4}\sqrt{3}(1 + n^2)(l^2 - m^2)(dd\delta)$
$E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}$	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)]^2(dd\sigma) + 3n^2(l^2 + m^2)(dd\pi) + \frac{3}{4}(l^2 + m^2)^2(dd\delta)$



## RESULTADOS

### 3.1 Introdução

Neste capítulo iremos apresentar os resultados obtidos através de cálculos *ab-initio* e *tight-binding* sobre o estudo da influência de um ambiente aquoso na interação entre diferentes aminoácidos e um nanotubo de carbono.

Inicialmente iremos mostrar uma comparação de resultados *ab-initio* e *tight-binding* e em seguida, apresentamos nossos resultados *tight-binding* para a influência da água na interação entre os aminoácidos serina, glicina, isoleucina e arginina e um nanotubo de carbono (8,0).

### 3.2 Comparação *ab-initio* versus *tight-binding*

Nesta seção apresentamos uma comparação das descrições fornecidas pelos cálculos *ab-initio* e *tight-binding* para os seguintes sistemas: (i) nanotubo de carbono (8,0); (ii) aminoácidos serina, glicina, isoleucina e arginina; (iii) tubo+aminoácido no vácuo; e (iv) água.

Para os cálculos *ab-initio* usamos o código SIESTA, empregando uma base atômica numérica duplo-zeta com uma função de polarização adicional (DZP). Esta base numérica tem alcance finito, que é dado de forma única para todos os componentes da base através de um parâmetro chamado de *energy-shift*. Este parâmetro corresponde ao deslocamento

em energia dos orbitais de Kohn-Sham devido ao confinamento, o qual resulta do alcance finito da base. Foi usado um *energy-shift* de 0,1 eV. A densidade eletrônica é calculada numa malha no espaço real, cuja densidade de pontos é dada segundo um parâmetro chamado de *meshcutoff*, o qual define um *cutoff* para uma base equivalente de ondas planas. Usamos um *meshcutoff* de 180 Ry. A aproximação do gradiente generalizado PBE (PERDEW et al., 1996) é usada para descrever o termo de troca-correlação. As otimizações de geometria foram realizadas tomando um critério de convergência nas forças sobre os átomos de 0,05 eV/Å.

Os cálculos de dinâmica molecular realizados com o SIESTA foram efetuados dentro de um *ensemble* NPT. As forças quânticas são calculadas usando a técnica de gradiente conjugado e as equações de movimento são integradas via algoritmo de Verlet. As velocidades e os parâmetros de rede são escalonados de modo a satisfazer as condições de temperatura e pressão desejadas.

Nos cálculos *tight-binding*, usando o código DFTB+, os parâmetros de Slater-Koster das interações são determinados a partir de um ajuste resultante de cálculos *ab-initio* (ELSTNER et al., 1998). Estes cálculos *ab-initio* foram realizados usando a base gaussiana 6-31G\* de Pople e colaboradores (HERRE et al., 1972). O funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1993; LEE et al., 1988) foi usado para descrever as interações de troca-correlação.

Os cálculos de dinâmica molecular usando o código DFTB+ foram efetuadas dentro do *ensemble* NVT. As equações de movimento Newtonianas foram resolvidas através do algoritmo de Verlet-velocidade. As velocidades são escalonadas de modo a seguir uma distribuição de Maxwell-Boltzmann para a temperatura desejada. Ainda dentro desta metodologia, foi utilizada uma correção empírica para a interação de Van der Waals.

O passo de tempo usado, tanto na dinâmica molecular *ab-initio* quanto na dinâmica molecular *tight-binding*, foi de 0,75 fs. Este intervalo de tempo é suficiente para que levemos em consideração todos movimentos vibracionais envolvidos.

### 3.2.1 Nanotubo de carbono (8,0)

Para ambos os métodos, construímos uma célula tetragonal com 25 Å nas direções perpendiculares ao eixo do nanotubo e de tamanho mínimo ao longo do eixo, totalizando

32 átomos de carbono. O tamanho da célula nas direções perpendiculares é tal que não há interação entre nanotubos em células vizinhas. O diâmetro do nanotubo de carbono (8,0) é de 6,27 Å. Para esta célula mínima, a fim de comparar os métodos *ab-initio* e *tight-binding*, realizamos um estudo das propriedades do CNT (8,0) determinando o parâmetro de rede e a estrutura de bandas.

Para o cálculo de quantidades extensivas, como a energia total do sistema, é necessário que se faça uma integração sobre o volume da primeira zona de *Brillouin*. Há infinitos pontos dentro da primeira zona de *Brillouin*, entretanto, a integração numérica deve ser efetuada sobre um número finito de pontos. Os pontos especiais gerados através do esquema Monkhorst-Pack (MONKHORST & PACK, 1976) permite que calculemos médias das quantidades extensivas na primeira zona de *Brillouin*, utilizando um pequeno número de pontos especiais. A Figura 3.1 mostra a convergência da energia total para o CNT (8,0) obtida via cálculos *ab-initio* e *tight-binding*. A convergência para a energia se dá com 4 pontos  $k$ , onde a partir deste número de pontos  $k$  a variação da energia não é significativa e o aumento de pontos  $k$  acarreta no aumento do tempo computacional.

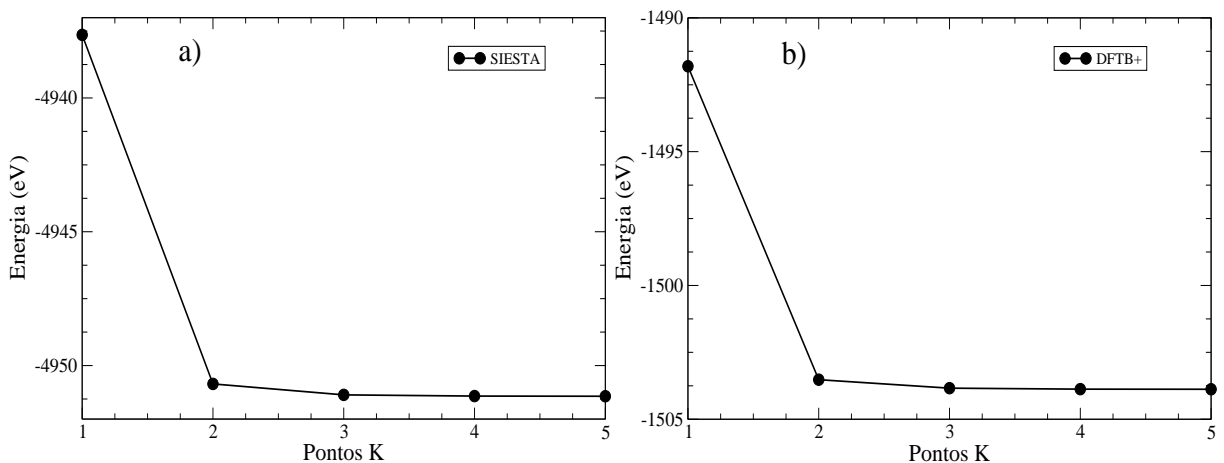


Figura 3.1: Estudo da variação da energia em função dos pontos  $k$ . Em a) *ab-initio* e em b) *tight-binding*.

Uma vez determinado o número de pontos  $k$  suficientes para uma boa representação da primeira zona de *Brillouin*, partimos para a determinação do parâmetro de rede.

As Figuras 3.2 a e 3.2 b mostram curvas de energia total *versus* parâmetro de rede ao longo do eixo do tubo, sendo que em cada ponto destas curvas (cada uma com o parâmetro de rede fixo) otimizamos as coordenadas atômicas. Obtivemos valores de

equilíbrio para os cálculos *ab-initio* e *tight-binding* via um ajuste polinomial de segunda ordem, de 4,35 Å e 4,32 Å, respectivamente. Assim, temos que a descrição de ambos os métodos para o parâmetro de rede é bem similar.

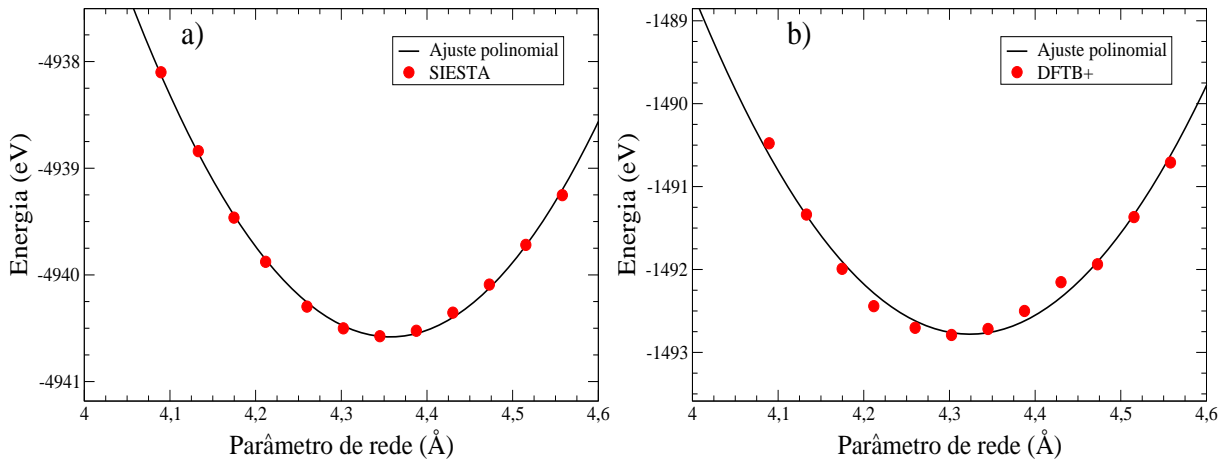


Figura 3.2: Estudo do parâmetro de rede de equilíbrio. Em a) *ab-initio* e em b) *tight-binding* .

Uma vez determinada a estrutura de equilíbrio, realizamos um estudo da estrutura de bandas do CNT (8,0). Para ambos os métodos, o nanotubo apresentou um caráter semiconductor que pode ser observado na Figura 3.3, onde temos um *gap* direto de energia no ponto gama. O valor do *gap* para o cálculo *ab-initio* é de 0,6 eV, enquanto para o método *tight-binding* o valor do *gap* encontrado foi de 1,1 eV. Devemos lembrar que os valores obtidos para o *gap* via cálculos DFT-GGA são subestimados, enquanto aqueles obtidos via funcionais híbridos como B3LYP são, em geral, mais próximos de valores experimentais.

### 3.2.2 Caracterização dos aminoácidos

Os aminoácidos estudados neste trabalho possuem diferentes índices de hidrofobicidade, além de outras características. Na Tabela 3.1 temos uma visão geral da nomenclatura dos 20 aminoácidos e algumas de suas características. Nesta tabela, os aminoácidos estudados estão em destaque na cor azul.

Dentre os aminoácidos selecionados para o estudo, um é hidrofóbico (isoleucina), um é hidrofílico (arginina) e dois tem índices de hidrofobicidade intermediários (serina e glicina). Estes dois últimos aminoácidos diferem em seu caráter polar, pois a serina é

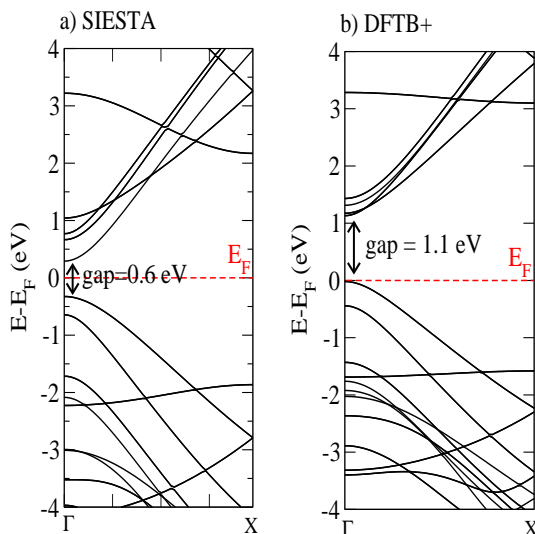


Figura 3.3: Estrutura de banda para CNT (8,0). Em a) SIESTA e em b) DFTB+ .

polar e a glicina é não-polar.

Realizamos cálculos de otimização estrutural para os quatro aminoácidos selecionados. A Figura 3.4 mostra a estrutura do aminoácido glicina e as distâncias de ligação obtidas usando os métodos *ab-initio* e *tight-binding*. Os resultados estruturais obtidos pelos diferentes métodos mostram uma boa concordância global. Para os outros aminoácidos, a comparação de resultados estruturais via métodos *ab-initio* e *tight-binding* são semelhantes aos mostrados para o aminoácido glicina.

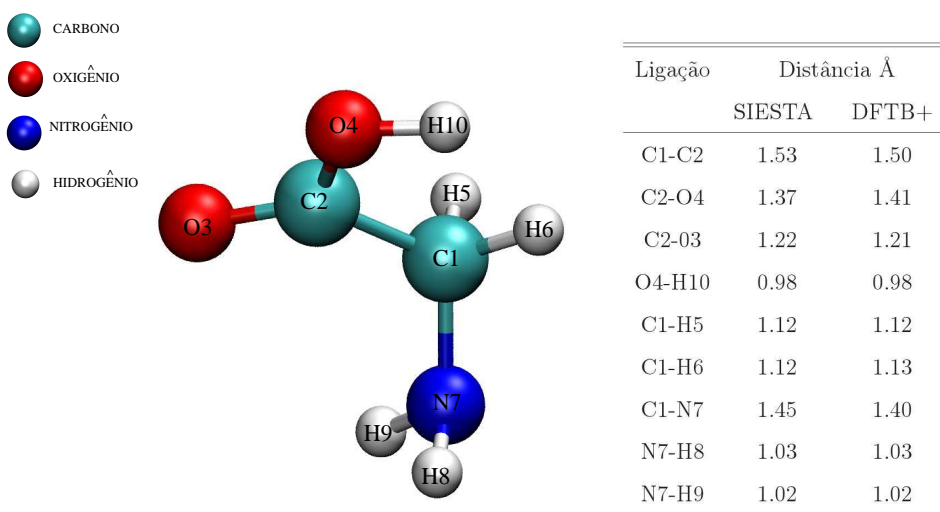


Figura 3.4: Geometria do aminoácido glicina e as distâncias de ligação .

Tabela 3.1: Características dos 20 aminoácidos: polaridade (COOPER, 2004) e hidrofobicidade (KYTE,1982).

Aminoácido	Nomenclatura	Polaridade	Hidrofobicidade
Alanina	Ala ou A	não polar	1,8
Arginina	Arg ou R	polar	-4,0
Asparagina	Asn ou N	polar	-3,5
Aspartato	Asp ou D	polar	-3,5
Cisteína	Cys ou C	não polar	2,5
Glutamato	Glu ou E	polar	-3,5
Glutamina	Gln ou Q	polar	-3,5
Glicina	Gly ou G	não polar	-0,4
Histidina	His ou H	polar	-3,2
Isoleucina	Ile ou I	não polar	4,5
Leucina	Leu ou L	não polar	3,8
Lisina	Lys ou K	polar	-3,9
Metionina	Met ou M	não polar	1,9
Fenilalanina	Phe ou F	não polar	2,8
Prolina	Pro ou P	não polar	-1,6
Serina	Ser ou S	polar	-0,8
Tronina	Thr ou T	polar	-0,7
Triptofano	Trp ou W	não polar	-0,9
Tirosina	Tyr ou Y	polar	-1,3
Valina	Val ou V	não polar	4,2

As Figuras 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8 mostram as estruturas de níveis (autovalores) obtidos para os quatro aminoácidos selecionados, assim como as representações das densidades de carga dos orbitais moleculares ocupados de mais alta energia (HOMO) e dos orbitais moleculares desocupados de mais baixa energia (LUMO) para glicina, serina, arginina e isoleucina, respectivamente. Nestas figuras, os níveis de energia são alinhados ao nível de Fermi, tomado como 0,0 eV.

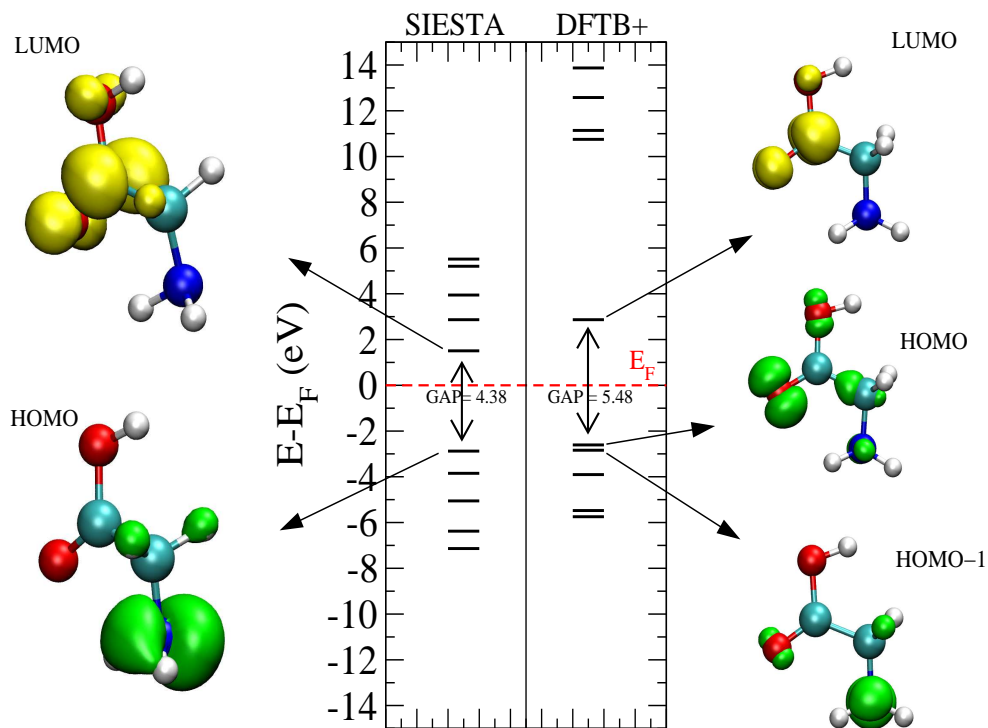


Figura 3.5: Níveis de energia e densidades de carga localizadas para o aminoácido glicina .

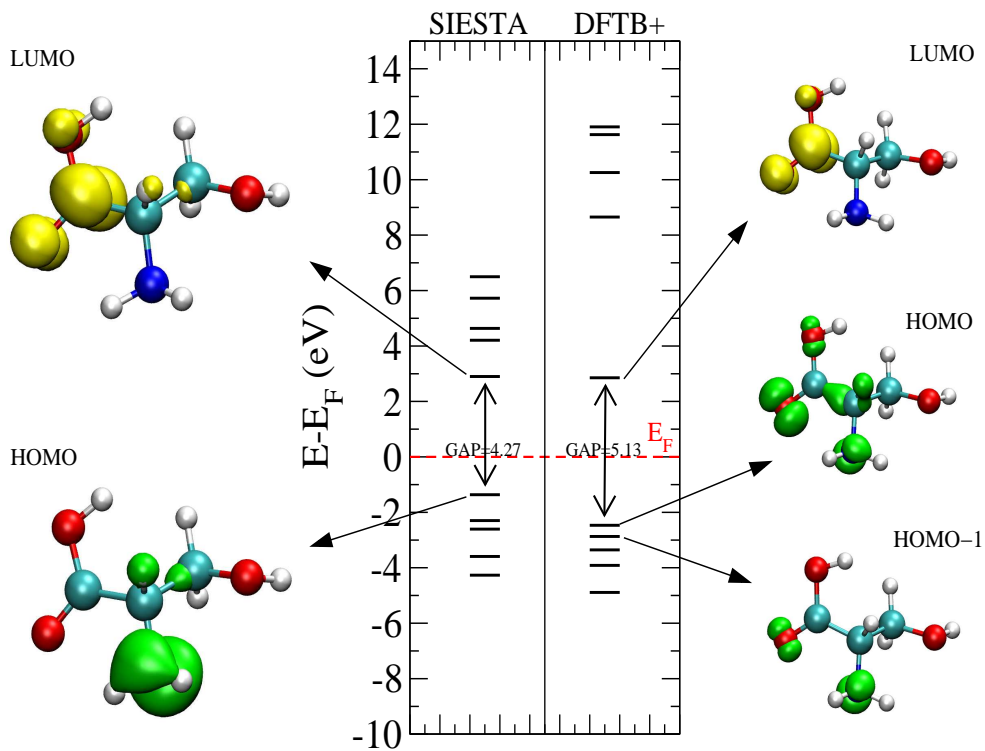


Figura 3.6: Níveis de energia e densidades de carga localizadas para o aminoácido serina .

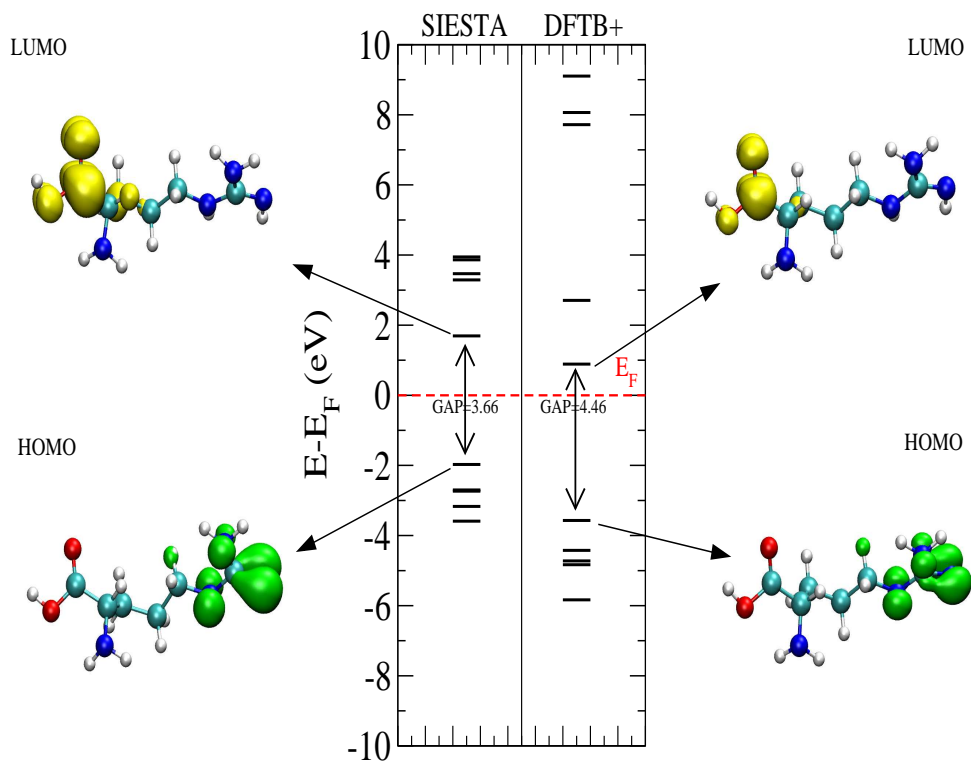


Figura 3.7: Níveis de energia e densidades de carga localizadas para o aminoácido arginina .

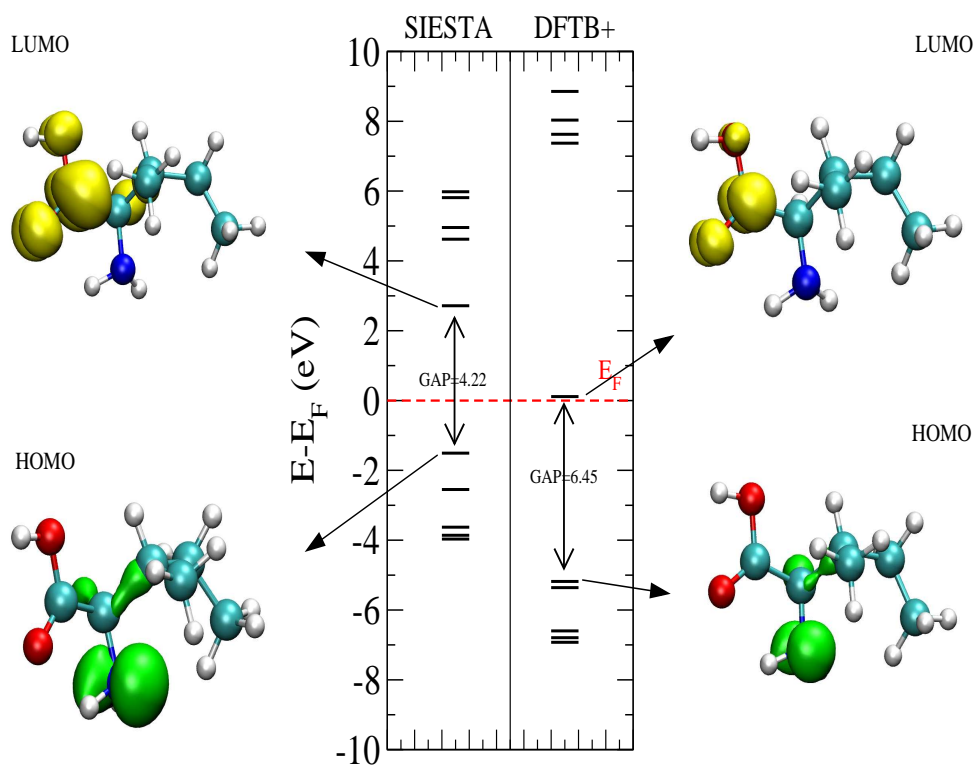


Figura 3.8: Níveis de energia e densidades de carga localizadas para o aminoácido isoleucina .



Observa-se da comparação dos autovalores que as diferenças HOMO-LUMO têm seus valores aumentados no cálculo TB em relação ao cálculo DFT *ab-initio*. Novamente, como no caso do CNT, isso pode ser atribuído à diferença nos funcionais de troca-correlação usados nestes cálculos.

Além dos valores de *gap* HOMO-LUMO, observa-se uma distribuição em energia destes autovalores que é distinta para os dois métodos. Em particular, os autovalores do níveis desocupados no cálculo TB têm energias muito mais altas que aqueles obtidos no cálculo *ab-initio*, com exceção do orbital LUMO. As Figuras de densidade de carga para os orbitais HOMO e LUMO mostram que há diferença qualitativa na descrição dos orbitais para o caso do HOMO dos aminoácidos serina e glicina. No caso da glicina, o HOMO predito pelo cálculo *ab-initio* aparece como HOMO-1 no cálculo TB. No caso da serina ambos HOMO e HOMO-1 do cálculo TB não reproduzem exatamente o resultado *ab-initio*.

### 3.2.3 Comparação dos métodos *ab-initio* e *tight-binding* para a energia de ligação entre o CNT (8,0) e os aminoácidos glicina e serina no vácuo

Para o cálculo da energia de ligação entre o CNT (8,0) e os aminoácidos, utilizamos um CNT com três células unitárias, com um total de 96 átomos. Utilizamos três células unitárias a fim de evitar a interação entre os aminoácidos das células vizinhas na direção do eixo do CNT. Assim, os aminoácidos ficam a uma distância média de 12,77 Å.

Entre as diferentes maneiras de se aproximar o aminoácido do CNT, escolhemos a aproximação via o grupo amina ( $NH_2$ ) presente em todos os aminoácidos, já que é reportado no trabalho Veloso e colaboradores (VELOSO et al., 2006) que a funcionalização do CNT via grupo amina é mais estável energeticamente se comparada ao grupo carboxila ( $COOH$ ).

Foi calculada a energia de ligação para a aproximação do aminoácido sobre três sítios distintos do CNT, os quais chamamos de: (A) *top*, quando o átomo de nitrogênio do aminoácido se encontra sobre um átomo de carbono do nanotubo; (B) *bridge*, quando o átomo de nitrogênio do aminoácido se encontra sobre a ligação entre dois átomos de carbono do nanotubo; e (C) *hole*, quando o átomo de nitrogênio do aminoácido se encontra sobre o centro de um hexágono do nanotubo. Na figura 3.9 estão representados os sítios

do CNT onde foi realizado o estudo.

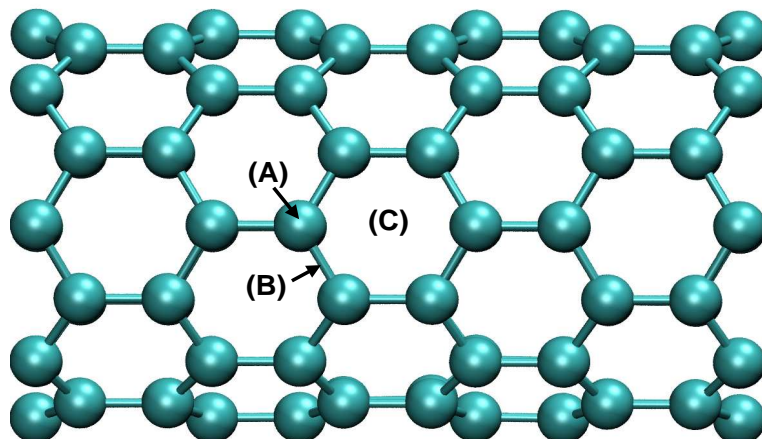


Figura 3.9: CNT (8,0) com a representação dos sítios *top*, *bridge* e *hole*, indicados pelas letras (A), (B) e (C), respectivamente .

Para todos os sítios estudados, mantemos fixa a distância entre o aminoácido e o tubo, ou seja, para a posição *top* mantemos fixos o átomo de nitrogênio e o respectivo átomo de carbono na posição *top* do nanotubo. Para a posição *bridge* mantemos fixo o átomo de nitrogênio e os dois átomos de carbono do nanotubo envolvidos na ligação  $C - C$ . Para a posição *hole* mantemos fixo o átomo de nitrogênio e os seis átomos de carbono do hexágono do nanotubo envolvidos na interação. Para os sítios estudados, tomamos uma distância de separação entre o aminoácido e o CNT(8,0) em torno de  $4,5\text{\AA}$  e fomos aproximando-os com passos de  $0,25\text{\AA}$ . A geometria foi otimizada com um critério de convergência para as forças e com valor de  $0,05\text{ eV/\AA}$ .

A energia de ligação foi calculada segundo a equação 2.83, que é dada por:

$$E_{lig}^{MN} = E_{total}^{MN} - E_{total}^M - E_{total}^N, \quad (3.1)$$

onde  $E_{total}^{MN}$  é a energia total do sistema  $MN$  e  $E_{total}^M$  e  $E_{total}^N$  são as energias dos sistemas  $M$  e  $N$  isolados, respectivamente. Para o cálculo *ab-initio*, também foi calculada a energia de ligação incluindo-se a correção de base BSSE descrita no Capítulo 2.

Os valores de energia de ligação em função da separação, entre o aminoácido e o sítio do CNT, foram ajustados utilizando o potencial de Morse (MORSE, 1929), que descreve a forma universal da energia de ligação de uma molécula diatômica em função da distância de separação. O potencial de Morse é dado por:

$$V(\vec{r}) = D_e(e^{2a(r_e-r)} - 2e^{a(r_e-r)}), \quad (3.2)$$

onde  $D_e$  é a profundidade do poço de potencial,  $r_e$  é a distância de equilíbrio,  $r$  é a distância entre os átomos e  $a$  controla a largura do potencial. A Figura 3.10 mostra a curva obtida com o potencial de Morse.

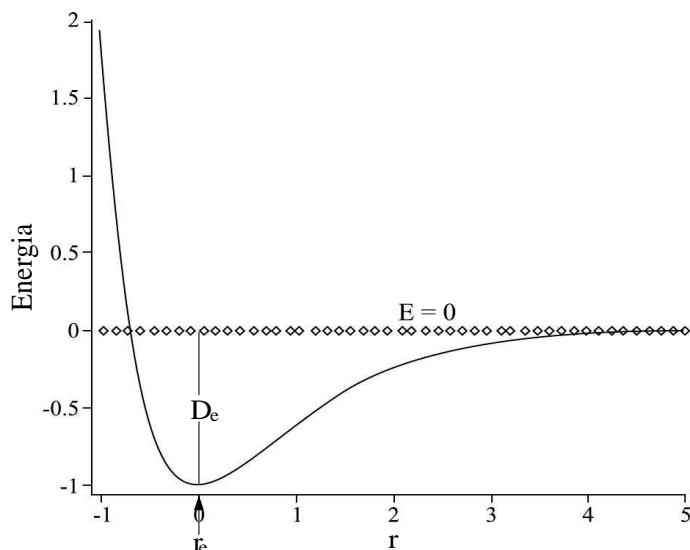


Figura 3.10: Curva característica para o potencial de Morse (MORAES BARBOZA et al., 2007) .

As curvas de energia de ligação para a interação do aminoácido glicina (serina) com o CNT (8,0) obtidas nos cálculos *ab-initio* e *tight-binding* são mostradas na Figura 3.11 e 3.12.

Os resultados encontrados para a energia de ligação e distância de equilíbrio para os casos dos aminoácidos glicina e serina são mostrados nas tabelas 3.2 e 3.3.

Na Tabela 3.2, podemos ver que as energias de ligação para o método *ab-initio* sem correção de base e o método *tight-binding* possuem a mesma ordem de grandeza, porém não possuem a mesma ordem de estabilidade entre os sítios em que foram realizados os estudos. O sítio mais estável para o método *ab-initio* é o sítio *hole* enquanto que para o método *tight-binding* o mais estável é o sítio *top*. Como podemos ver, a diferença de valores para as energias de ligação entre os sítios dentro do mesmo método é muito pequena e da ordem de meV (milésimos de elétron-volt), ou seja, já estamos tratando de valores que envolvem a precisão dos métodos. Quando comparamos os valores de energia de ligação com e sem correção de base para o método *ab-initio*, podemos ver que elas são

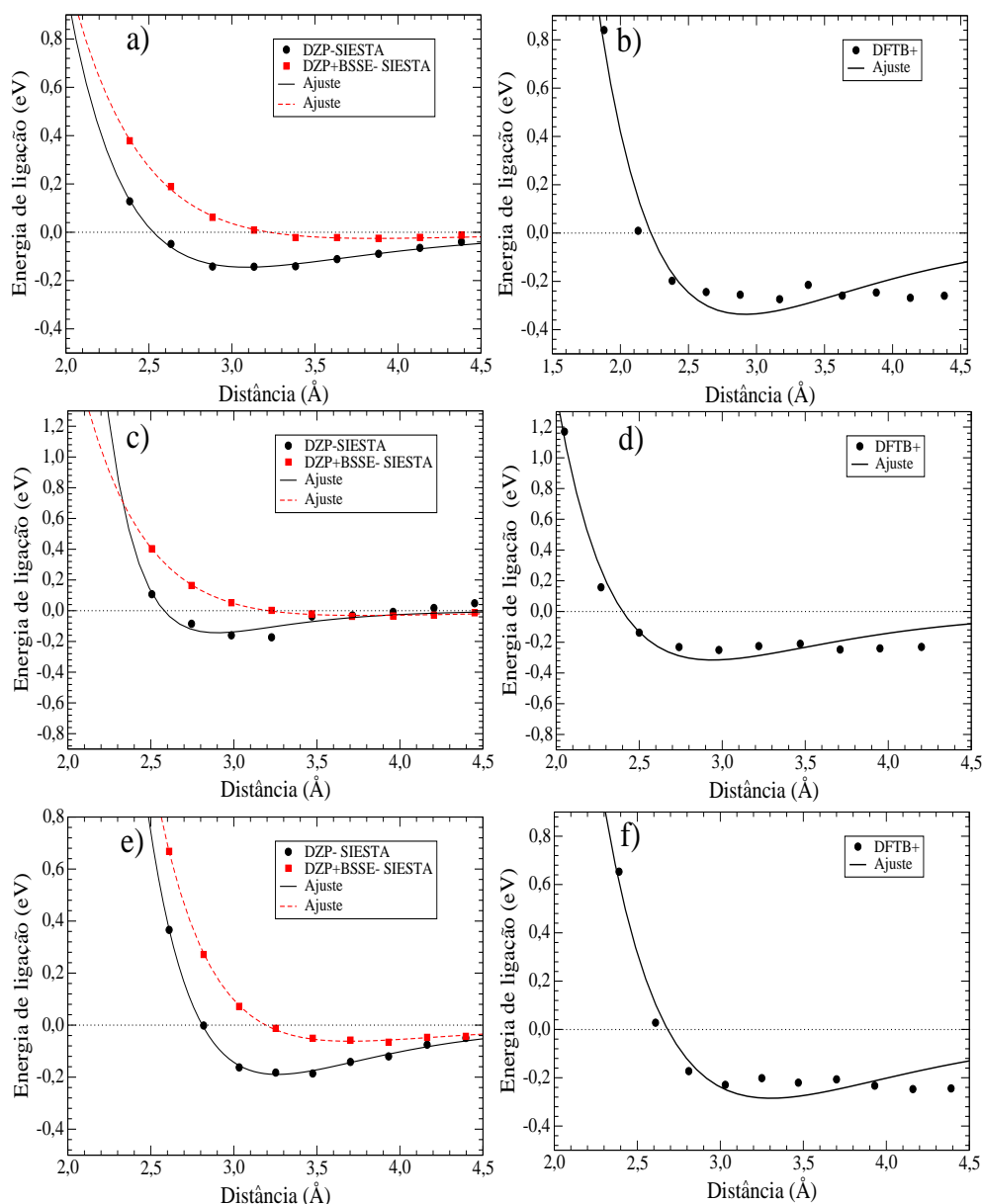


Figura 3.11: Gráficos das energias de ligação entre o nanotubo de carbono (8,0) e o aminoácido glicina: posição *top* a) e b), posição *bridge* c) e d) e posição *hole* e) e f). Os círculos e quadrados representam os valores obtidos nos cálculos, enquanto as linhas são resultantes do ajuste dos valores obtidos do potencial de Morse .

uma ordem de grandeza menor que os com correção de base, mas mantêm a mesma ordem de estabilidade entre os sítios. A correção de base BSSE no código DFTB+ apareceria se a determinação dos parâmetros de Slater-Koster fosse realizada tomando-se os resultados *ab-initio* onde esta correção fosse considerada, entretanto, esta não é o caso do DFTB+. Dessa forma, uma comparação mais legítima dos resultados *tight-binding* é aquela com os valores *ab-initio* sem correção de base. Dentro deste contexto, podemos ver que as

Tabela 3.2: Energia de ligação e distâncias de equilíbrio para o aminoácido glicina.

Método	Sítio	Energia de Ligação (eV)	Distância (Å)
DZP-SIESTA	<i>Top</i>	-0,144	3,08
	<i>Bridge</i>	-0,143	2,89
	<i>Hole</i>	-0,189	3,26
DZP+BSSE-SIESTA	<i>Top</i>	-0,025	3,85
	<i>Bridge</i>	-0,030	3,77
	<i>Hole</i>	-0,061	3,69
DFTB+	<i>Top</i>	-0,331	2,91
	<i>Bridge</i>	-0,315	2,94
	<i>Hole</i>	-0,288	3,30

energias são compatíveis e que estabelecem uma boa concordância entre os resultados *ab-initio* e *tight-binding*.

As distâncias de ligação são muito similares entre os métodos *ab-initio* sem correção de base e *tight-binding*, porém com correção de base as distâncias de equilíbrio aumentam.

Os resultados para a energia de ligação e as distâncias de equilíbrio entre o CNT (8,0) e o aminoácido serina podem ser vistos na Tabela 3.3. Podemos notar que os valores de energia de ligação para ambos os métodos são similares aos do aminoácido glicina. Para o método *ab-initio* sem correção de base e o método *tight-binding* o sítio mais estável é o *hole*, enquanto para o *ab-initio* com correção de base o sítio mais estável é o *top*. Assim, como acontece para o aminoácido glicina, a diferença entre as energias dentro do mesmo método é pequena. As distâncias de equilíbrio são um pouco menores para o método *tight-binding* se compararmos com o método *ab-initio* sem correção de base, mas com o uso de correção de base as distâncias de equilíbrio aumentam.

Comparando os resultados encontrados, tanto *tight-binding* e *ab-initio*, para a energia de ligação e para as distâncias de equilíbrio com os resultados da literatura (ROMAN et al., 2006; MAVRANDONAKIS et al., 2006; CARNEIRO et al., 2008; RAJESH et al., 2009; LEON et al., 2008; GANJI, 2009) para a interação de aminoácidos com CNT's no

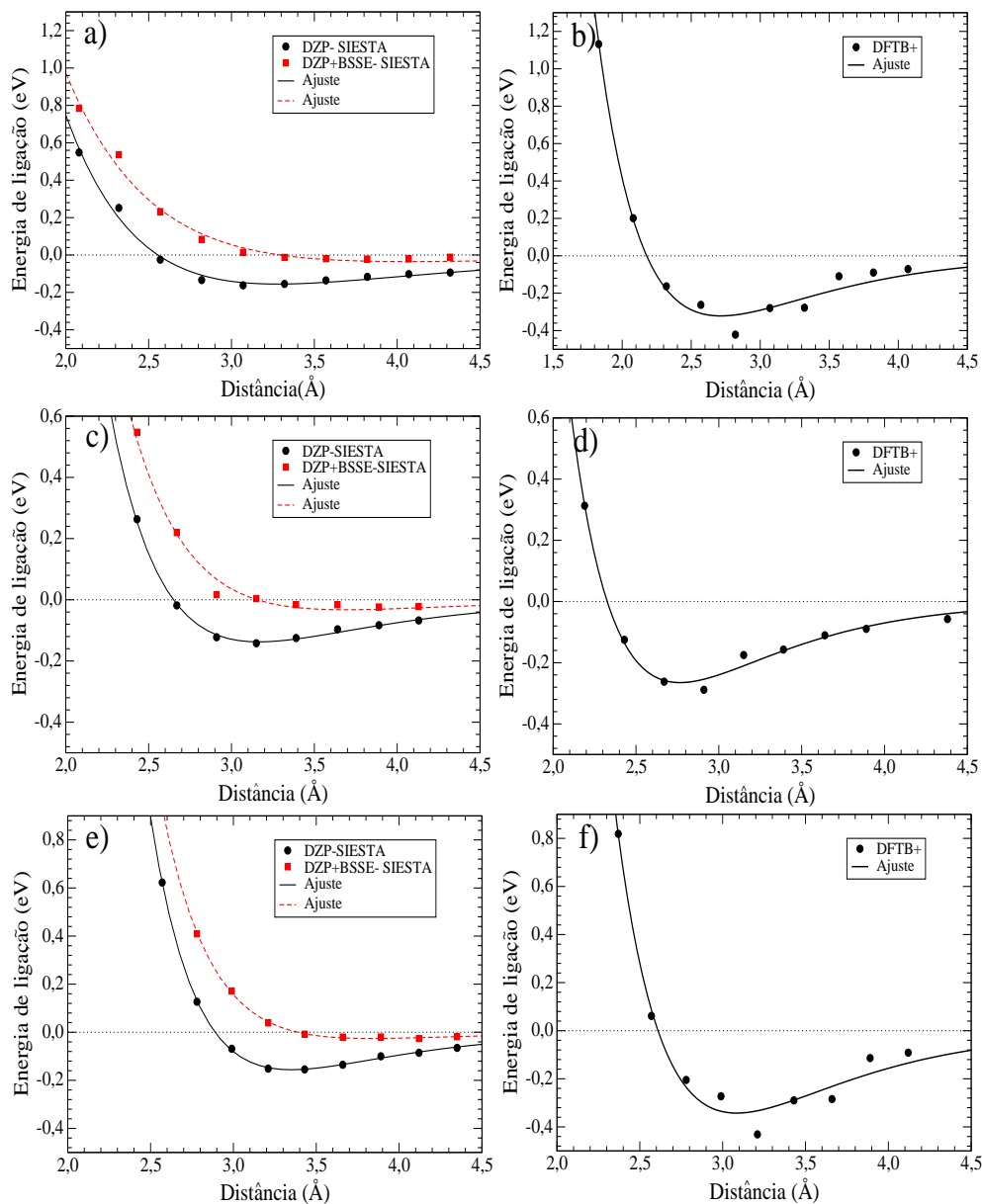


Figura 3.12: Gráficos das energias de ligação entre o nanotubo de carbono (8,0) e o aminoácido serina: posição *top* a) e b), posição *bridge* c) e d) e posição *hole* e) e f). Os círculos e quadrados representam os valores obtidos nos cálculos, enquanto as linhas são resultantes do ajuste dos valores obtidos do potencial de Morse .

vácuo, observamos uma boa concordância, pois para os casos onde não é observada uma funcionalização covalente, a interação entre os aminoácidos e o CNT's pode ser considerada fraca na maioria dos casos, onde a energia de ligação varia de 0,1 eV a 0,9 eV.

Com os resultados encontrados, para a comparação entre os métodos *ab-initio* e *tight-binding*, podemos ver que para a estrutura de equilíbrio dos sistemas isolados, o parâmetro de rede, a convergência da energia com o número de pontos  $k$  e a estrutura

Tabela 3.3: Energia de ligação e distâncias de equilíbrio para o aminoácido serina.

Método	Sítio	Energia de Ligação (eV)	Distância (Å)
DZP-SIESTA	<i>Top</i>	-0,155	3,27
	<i>Bridge</i>	- 0,137	3,16
	<i>Hole</i>	-0,156	3,34
DZP+BSSE-SIESTA	<i>Top</i>	-0,036	4,06
	<i>Bridge</i>	-0,023	3,68
	<i>Hole</i>	-0,026	3,83
DFTB+	<i>Top</i>	-0,321	2,71
	<i>Bridge</i>	-0,262	2,76
	<i>Hole</i>	-0,348	3,08

de bandas nos métodos TB e *ab-initio* dão resultados que estão em boa concordância. Há uma pequena diferença entre os métodos para as energias de ligação e distâncias de equilíbrio na interação entre o CNT e os aminoácidos. Quanto à descrição da estrutura eletrônica dos aminoácidos, podemos notar que os resultados TB não reproduzem os resultados *ab-initio* em todas suas características, sendo observadas diferenças quanto ao caráter dos níveis HOMO e LUMO para alguns casos estudados, assim como uma diferença significativa no valor da diferença HOMO-LUMO e nos autovalores dos níveis desocupados.

Após realizar este estudo que envolve a comparação dos métodos, partimos para o estudo da influência do meio solvente na interação dos aminoácidos com CNT (8,0). Inicialmente realizamos um cálculo de dinâmica molecular *ab-initio* com o programa SIESTA, para um sistema CNT (96 átomos) +  $H_2O$  (107 moléculas) em um total de 417 átomos. O tempo computacional requerido para tal simulação mostrou que a aplicação de uma abordagem *ab-initio* seria inviável, levando em consideração a capacidade computacional disponível. Dessa maneira, o estudo da influência do meio solvente (água) na interação dos aminoácidos com um CNT (8,0) foi realizado inteiramente dentro da abordagem *tight-binding*.

### 3.3 Estudo da influência do meio solvente na interação CNT(8,0)-aminoácido via dinâmica molecular *tight-binding*

Nesta seção iremos discutir os resultados da dinâmica molecular *tight-binding* na descrição da interação dos aminoácidos glicina, serina, isoleucina e arginina com um CNT (8,0) tanto no vácuo quanto na presença de água. A simulação foi realizada no *ensemble* NVT em temperatura ambiente (300 K) e com um passo de 0,75 fs ( $10^{-15}s$ ).

Mesmo adotando a abordagem *tight-binding*, o cálculo quântico da interação entre os aminoácidos e o CNT (8,0) na presença da água tem ainda um custo computacional elevado. Assim, estudamos somente uma das possíveis maneiras de se aproximar os aminoácidos do CNT (8,0). Aproximamos os aminoácidos através do átomo de nitrogênio do grupo amina sobre o centro de um hexágono do nanotubo, sítio *hole*. A escolha da aproximação do grupo amina se deu por duas razões: (i) como discutido anteriormente, a interação via grupo amina foi determinada ser energeticamente mais estável (VELOSO et al., 2006); e (ii) o grupo amina, assim como o grupo carboxila, está presente em todos os aminoácidos possibilitando a realização de um estudo comparativo.

Quanto ao sítio de aproximação no CNT, nenhuma preferência energética significativa foi observada em nossos cálculos anteriores. Desse modo, esta escolha pelo sítio *hole* é de certa forma arbitrária. Este fato, entretanto, não elimina a generalidade do nosso estudo.

#### 3.3.1 Construção da caixa de simulação e termalização do sistema

Dado um tamanho da caixa de simulação, a qual contém um CNT (8,0) em um ambiente aquoso, determina-se o número de camadas de solvatação do CNT através da função distribuição radial de pares  $G(r)$  (NAMBA & DEGRÈVE, 2004), dada por:

$$G(r) = \frac{n(r)V}{\Delta VN}, \quad (3.3)$$

onde  $n(r)$  é o número médio de átomos encontrados em um volume  $\Delta V$  a uma distância  $r$  do ponto onde a função está centrada.  $N$  e  $V$  são o número total de átomos e o volume total do sistema, respectivamente.



Na Figura 3.13, podemos ver as funções  $G(r)$  obtidas para dois tamanhos de caixa diferentes, um contendo 107 moléculas de água mais o CNT (8,0) e outro contendo 208 moléculas de água mais o CNT (8,0). O tamanho da caixa tetragonal ao longo do eixo do CNT é igual a 12,779 Å para ambos os casos. O número de moléculas de água dentro da caixa de simulação que contém o CNT foi escolhido de modo a reproduzir o mais próximo possível da densidade da água *bulk* ( $1g/cm^3$ ). Assim, dado um tamanho da caixa nas direções perpendiculares ao eixo do CNT e uma região de exclusão (ausência de água) entre a parede do CNT e a água de 2 Å, o número de moléculas de água na caixa fica determinado pela densidade. Em cada um dos casos, o  $G(r)$  foi determinado como uma média sobre todas as configurações obtidas em 500 passos de um cálculo de dinâmica molecular.

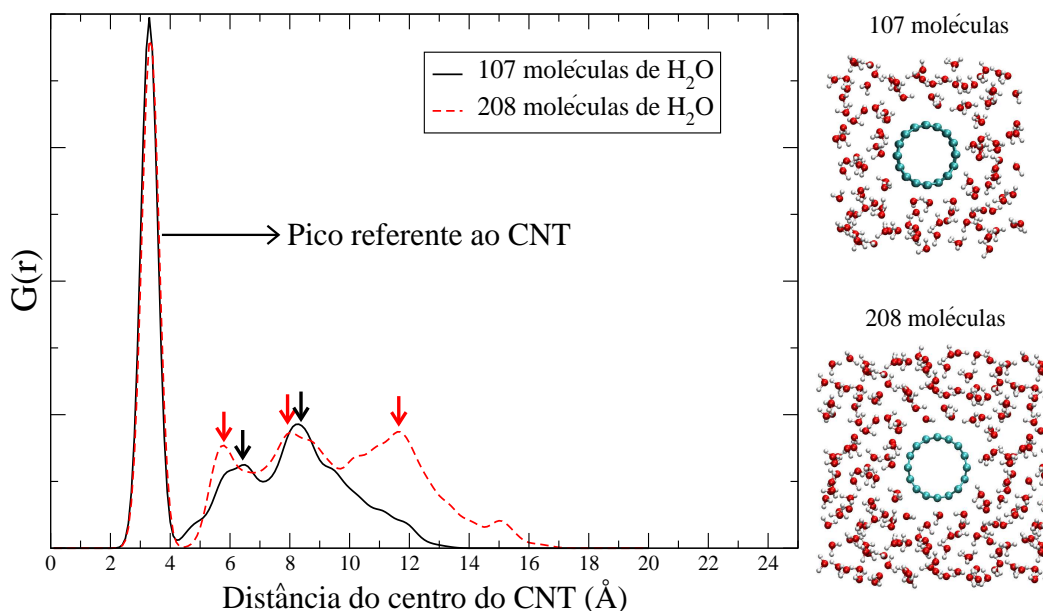


Figura 3.13: Gráfico da função distribuição radial  $G(r)$  para 107 e 208 moléculas de  $H_2O$ .

A Figura 3.13 mostra a função  $G(r)$  para os sistemas com 107 e 208 moléculas de água. Para o caso com 107 moléculas de água temos que a distribuição radial apresenta dois picos, que correspondem a duas camadas de solvatação. Para o sistema com 208 moléculas de água, notamos três picos na distribuição radial, que correspondem a três camadas de solvatação.

Utilizamos em nossos cálculos posteriores de dinâmica molecular *tight-binding* o sistema com 208 moléculas de água, isso, porque desejamos estudar a interação aminoácido-CNT até distâncias de separação de 4,5 Å ao mesmo tempo em que mantemos o aminoácido

totalmente dentro da caixa de simulação.

Uma vez decidido o tamanho da caixa de simulação a ser usada nos cálculos contendo o meio solvente, realizamos inicialmente um processo de termalização do sistema CNT +  $H_2O$ . A Figura 3.14 mostra a variação da energia total em função do número de passos da dinâmica. Nesta Figura, podemos observar que são necessários 2000 passos para a estabilização da energia total. Este procedimento é necessário para que tenhamos o sistema em equilíbrio térmico antes de iniciarmos a seleção de configurações representativas que juntas constituirão a amostragem em termos da qual serão obtidas as propriedades do sistema.

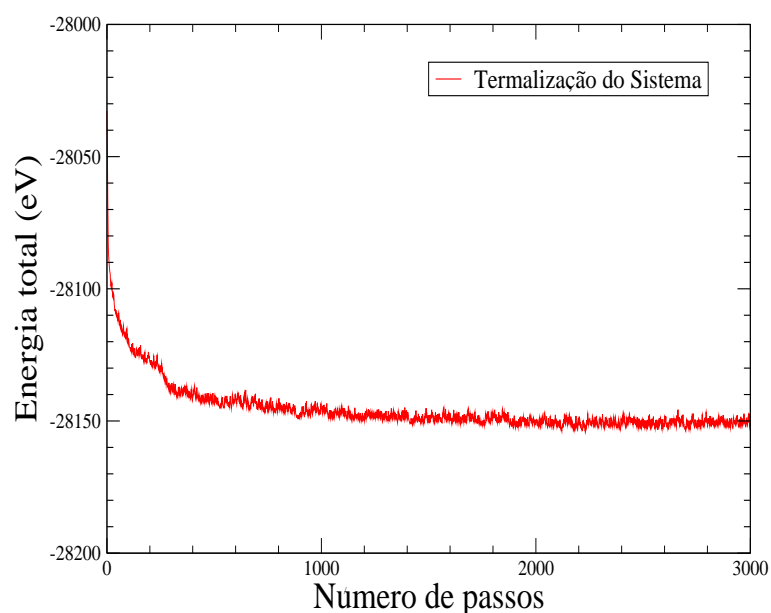


Figura 3.14: Gráfico da energia total em função do número de passos..

### 3.3.2 Determinação das energias de ligação e distâncias de equilíbrio

Para estudarmos a influência do meio solvente na interação do CNT (8,0) com diferentes aminoácidos considerados, calculamos as curvas de energia de ligação em função da distância de separação entre o sítio *hole* no CNT (8,0) e o átomo de nitrogênio do grupo amina dos aminoácidos.

Para calcularmos a energia de ligação num sistema líquido, devemos necessariamente considerar temperaturas diferentes de zero. Em nossos cálculos estaremos sempre

considerando a temperatura de 300 K. Um sistema a esta temperatura assume diferentes configurações ao longo do tempo. Desse modo, para que possamos determinar suas propriedades é necessário que se faça médias estatísticas sobre uma amostragem representativa do sistema. Como queremos comparar os resultados da interação entre o CNT (8,0) e os aminoácidos selecionados no vácuo e na água, calculamos as propriedades do sistema CNT-aminoácido no vácuo para a temperatura de 300 K.

A seleção de configurações que constituirão uma amostragem representativa do sistema em um cálculo de dinâmica molecular requer que estas configurações sejam estatisticamente decorrelacionadas. A função de correlação temporal, descrita no capítulo 2, permite determinar o número mínimo de passos necessários em uma dinâmica molecular para que duas configurações estejam decorrelacionadas.

A Figura 3.15 mostra a função de correlação temporal obtida a partir dos valores de velocidade das partículas para o sistema CNT(8,0)+água ao longo de 500 passos. Esta dinâmica de 500 passos é efetuada posteriormente à termalização do sistema, como visto anteriormente.

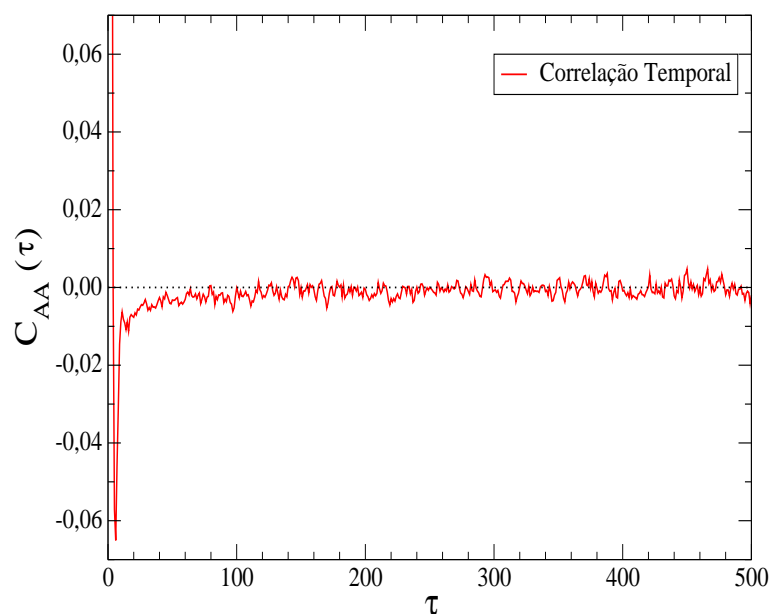


Figura 3.15: Função correlação temporal aplicada a uma dinâmica molecular com 500 passos para o sistema CNT(8,0)+ $H_2O$ .

Como podemos ver no gráfico da Figura 3.15, a função correlação temporal vai a zero em um intervalo de 200 passos de dinâmica molecular, ou seja, configurações separadas por no mínimo 200 passos de dinâmica molecular são decorrelacionadas e

podem ser tomadas como membros de uma amostragem representativa do sistema.

As energias de ligação foram determinadas para sete diferentes distâncias de separação CNT-aminoácidos. Para cada uma destas distâncias de separação fixas o sistema é inicialmente termalizado. Após o processo de termalização, o sistema evolui por mais 1000 passos de dinâmica molecular. Seleccionamos, então, quatro configurações estatisticamente decorrelacionadas desta dinâmica e para cada uma destas configurações fez-se um cálculo estático da energia total. Dessa maneira, obtivemos o valor da energia total do sistema CNT(8,0)+ aminoácido+ $H_2O$  e/ou do sistema CNT(8,0)+aminoácido, para cada uma das sete distâncias de separação escolhidas, como a média aritmética sobre a amostragem selecionada.

Para o cálculo da energia de ligação do sistema CNT(8,0)+aminoácido no vácuo, resta-nos ainda determinar as energias totais dos sistemas isolados, ou seja, do CNT(8,0) e do aminoácido separadamente. As energias totais do CNT(8,0) e dos aminoácidos são obtidas da mesma forma que para o sistema em interação, ou seja, toma-se a média a partir de cálculos de energia total estáticos sobre quatro configurações selecionadas numa dinâmica molecular de 1000 passos, a 300 K, após o processo de termalização.

De posse das energias totais podemos, então, calcular a energia de ligação para cada distância de separação CNT(8,0)-aminoácido no vácuo, como:

$$E_{lig}^{T+A} = E_{total}^{T+A} - E_{total}^T - E_{total}^A, \quad (3.4)$$

onde  $T$  e  $A$  representam o CNT e o aminoácido, respectivamente.

Para o cálculo da energia de ligação CNT(8,0)-aminoácido na presença de um ambiente aquoso não é suficiente apenas ter as energias totais do sistema interagente e de cada um dos sistemas isolados. Será necessário ainda que descontar as contribuições da energia de ligação das interações CNT(8,0)- $H_2O$  e aminoácido- $H_2O$ . A expressão para o cálculo da energia de ligação CNT(8,0)-aminoácido na presença da água é dada por:

$$E_{lig}^{T+A} = E_{total}^{T+A+H} - E_{total}^T - E_{total}^A - E_{total}^H - E_{lig}^{T+H} - E_{lig}^{A+H}, \quad (3.5)$$

onde  $T$ ,  $A$  e  $H$  representam o CNT, o aminoácido e a água, respectivamente. Os últimos dois termos da equação 3.5 podem ser escritos como:

$$E_{lig}^{T+H} = E_{total}^{T+H} - E_{total}^T - E_{total}^H \quad (3.6)$$

e

$$E_{lig}^{A+H} = E_{total}^{A+H} - E_{total}^A - E_{total}^H \quad (3.7)$$

As equações 3.6 e 3.7 referem-se às contribuições das configurações particulares que o líquido assume para cada distância de separação CNT(8,0)-aminoácido considerada. Assim, uma vez selecionadas as quatro configurações descorrelacionadas do sistema interagente CNT(8,0)+aminoácido+ $H_2O$ , para uma dada distância de separação CNT(8,0)-aminoácidos, calculamos a energia da interação CNT(8,0)- $H_2O$  através de um cálculo de energia total estático sobre a configuração do sistema CNT(8,0)+aminoácido+ $H_2O$  retirando-se os átomos do aminoácido. A energia de interação aminoácido- $H_2O$  é calculada de maneira semelhante, retirando-se os átomos do CNT(8,0) no cálculo da energia total do sistema interagente.

Substituindo as equações 3.6 e 3.7 na equação 3.5, a energia de ligação entre o CNT(8,0) e os aminoácidos será dada por:

$$E_{lig}^{T+A} = E_{total}^{T+A+H} - E_{total}^{T+H} - E_{total}^{A+H} + E_{total}^H \quad (3.8)$$

O último termo da equação 3.8 é determinado a partir de cálculos de energia total retirando-se os átomos do CNT(8,0) e do aminoácido para a configuração selecionada.

Na Figura 3.16 temos os gráficos da energia de ligação em função da distância de separação entre o CNT(8,0) e os aminoácidos no vácuo e na água. Nestes gráficos os círculos e quadrados representam os valores obtidos através de nossos cálculos, enquanto as curvas com linhas sólidas representam o ajuste destes pontos calculados ao potencial de Morse (MORSE, 1929).

Os valores obtidos para as energias de ligação e distâncias de equilíbrio através de ajuste por um potencial de Morse podem ser vistos nas Tabelas 3.5 e 3.4. Nestas tabelas também estão apresentadas as porcentagens de variação das energias e das distâncias de ligação na água em relação aos valores no vácuo.

O ajuste de mínimos quadrados das energias de ligação determinadas através do ajuste ao potencial de Morse mostrou-se mais satisfatório (menor erro quadrático médio - RMS) para alguns casos. O erro RMS nos ajustes para o aminoácido arginina é 0,14% no vácuo e 0,12% na água. Para o aminoácido serina o erro RMS é de 0,08% no vácuo e 5,6 % na água. Para o aminoácido glicina, o erro RMS é de 5,23% no vácuo e de 0,16%

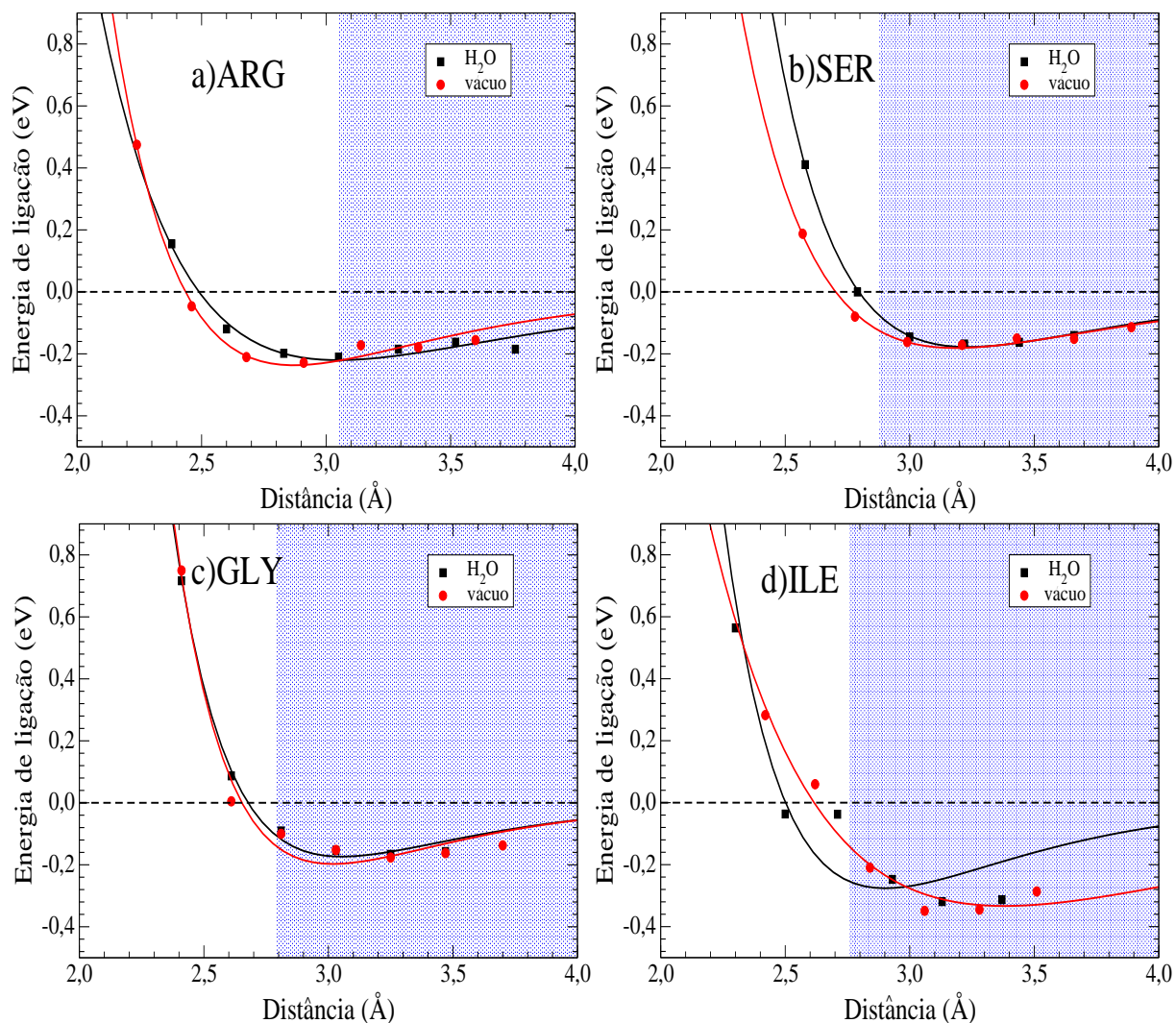


Figura 3.16: Curvas de energia de ligação entre o CNT (8,0) e os aminoácidos no vácuo e na água. Em a) temos a curva para o aminoácido arginina, em b) para o aminoácido serina, em c) para o aminoácido glicina e em d) para o aminoácido isoleucina. As partes hachuradas dos gráficos correspondem a região de solvatação. O início da região de solvatação é obtida através da função distribuição radial para cada caso (somente para os cálculos realizados na água). A distância da primeira camada de solvatação é medida em relação a parede do CNT(8,0).

na água. O erro RMS encontrado para o aminoácido isoleucina é 0,49 % no vácuo e de 2,04% na água.

Neste ponto devemos notar que dadas as limitações computacionais impostas pela natureza quântica do cálculo das forças que agem sobre os átomos durante a dinâmica molecular, a amostragem considerada para o cálculo das energias de ligação foi bastante reduzida. A maior precisão no cálculo das forças restringiu o tempo total dos cálculos da dinâmica molecular e, conseqüentemente, o número de elementos representativos na

Tabela 3.4: Distâncias de equilíbrio para os aminoácidos no vácuo e na água e porcentagem da variação das distâncias de ligação na água em relação aos valores no vácuo.

Aminoácido	Distância no vácuo Å	Distância na água Å	Variação (%)
Arginina	2,87	3,04	5,92
Serina	3,18	3,23	1,54
Glicina	3,01	3,05	1,31
Isoleucina	3,28	2,90	-11,58

Tabela 3.5: Energias de ligação para os aminoácidos no vácuo e na água e porcentagem da variação das energias de ligação na água em relação aos valores no vácuo.

Aminoácido	$E_{lig}$ no vácuo (eV)	$E_{lig}$ na água (eV)	Variação (%)
Arginina	-0,2367	-0,2203	-6,92
Serina	-0,1811	-0,1779	-1,77
Glicina	-0,1973	-0,1736	-12,01
Isoleucina	-0,3122	-0,2762	-11,53

amostragem estatística. Uma dinâmica mais longa permitiria que amostragens estatisticamente mais representativas fossem obtidas. É razoável esperar que valores de energia de ligação obtidos via amostragem mais significativas seguissem mais proximamente o perfil da curva dada pelo potencial de Morse. Mesmo assim, obteve-se um ajuste bastante razoável para a maioria dos casos estudados.

Desse ponto em diante, nossas conclusões e análises se basearão nos resultados obtidos via ajuste ao potencial de Morse.

Uma observação inicial nas curvas na Figura 3.16 e nas Tabelas 3.5 e 3.4 mostra que o ambiente aquoso influencia mais significativamente a interação do CNT(8,0) com os aminoácidos arginina e isoleucina. O caso em que há menor influência é a do aminoácido glicina.

Vamos analisar os resultados obtidos em função dos índices de hidrofobicidade dos aminoácidos: arginina (-4,0), serina (-0,8), glicina (-0,4) e isoleucina (4,5).

Na Tabela 3.4 podemos ver que há uma relação direta entre a variação das distâncias de equilíbrio CNT(8,0)-aminoácidos com a hidrofobicidade dos aminoácidos. A distância da ligação para o caso da arginina, o mais hidrofílico entre os aminoácidos estudados, aumenta significativos 5,92%, passando de 2,87 Å para 3,04 Å e levando a arginina para a região em que já há presença de moléculas de água.

Para os casos dos aminoácidos glicina e serina, ambos fracamente hidrofílicos, nota-se um aumento bem menor das distâncias de equilíbrio quando passamos do vácuo para o ambiente aquoso, se comparados com o caso do aminoácido arginina. Os aumentos percentuais das distâncias de ligação são de 1,31% e 1,54% para os aminoácidos glicina e serina, respectivamente.

Se levarmos em conta os valores relativos das hidrofobicidades para estes três aminoácidos ( arginina, glicina e serina) veremos que as variações da distâncias de equilíbrio têm relação direta com os índices de hidrofobicidades. E em todos estes casos os aminoácidos são hidrofílicos e para todos há uma tendência dos aminoácidos de se deslocarem para regiões mais interiores do líquido.

Finalmente, para o aminoácido isoleucina vemos que, contrariamente aos outros três aminoácidos, há uma redução bastante significativa (11,58%) da distância de equilíbrio quando passamos do vácuo para o ambiente aquoso, variando de 3,28 Å no vácuo para 2,90 Å no ambiente aquoso. Esta tendência oposta aos outros aminoácidos está em concordância com o fato da isoleucina ser um aminoácido com alto índice hidrofóbico (4,5), o que explica o fato do aminoácido se afastar da região líquida, situando-se na região entre a parede do CNT(8,0) e a primeira camada de solvatação.

Assim, percebemos que as variações das distâncias de ligação entre os aminoácidos ao passar-se do ambiente de vácuo para o ambiente aquoso parece seguir uma regra geral em que quanto maior (menor) o índice de hidrofobicidade, maior será a diminuição (aumento) da distância de ligação CNT(8,0)-aminoácido com os aminoácidos hidrofílicos (hidrofóbicos) tendendo a situar-se no interior (exterior) da região aquosa.

A Figura 3.17 ilustra a relação existente entre a variação percentual da distância de equilíbrio CNT(8,0)-aminoácido em função do índice de hidrofobicidade para os quatro aminoácidos estudados.



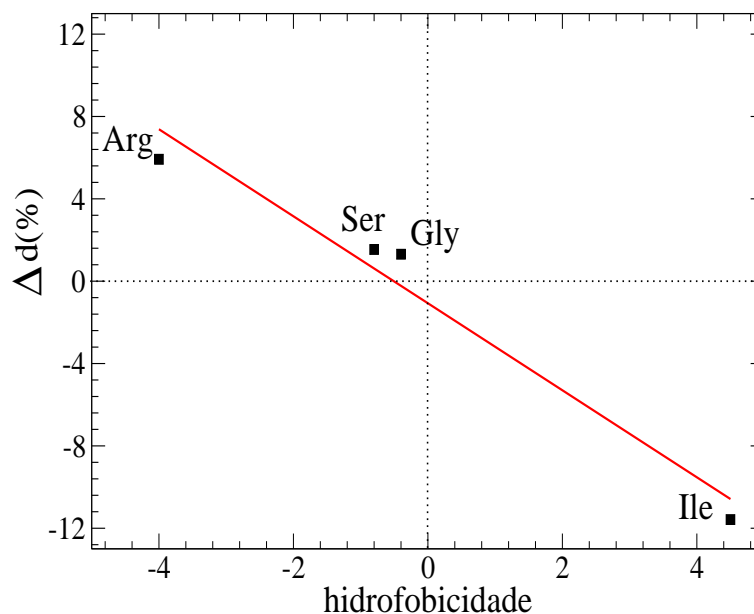


Figura 3.17: Ajuste linear para os valores percentuais das distâncias em função da hidrofobicidades dos aminoácidos estudados .

Na Figura 3.17 observa-se uma relação linear entre  $\Delta d(\%)$  e a hidrofobicidade, dada por:

$$\Delta d(\%) = -1.0723 - 2.1133 h, \quad (3.9)$$

onde  $h$  representa o índice de hidrofobicidade dos aminoácidos. O erro RMS encontrado para esta reta foi de 0,67%.

Assim, vemos que a presença de um meio solvente altera as configurações de equilíbrio das distâncias CNT(8,0)-aminoácido e que as modificações nas distâncias de ligação são tão maiores quanto maiores (em módulo) os índices de hidrofobicidade dos aminoácidos. Como deveria ser esperado, os aminoácidos hidrofóbicos (hidrofílicos) deslocam-se para regiões externas (internas) ao ambiente aquoso.

As energias de ligação obtidas para as interações CNT(8,0)-aminoácidos são mostradas na Tabela 3.5. Observa-se que as energias de ligação diminuem para todos os aminoácidos considerados quando passamos do vácuo para o ambiente aquoso. Na Figura 3.18 temos as variações das energias de ligação do vácuo em relação a água, para os aminoácidos estudados. Nota-se ainda que não há o mesmo tipo de relação direta entre a variação na energia de ligação e a hidrofobicidade dos aminoácidos, como podemos verificar no caso da análise das variações das distâncias de ligação. Indo do mais hidrofóbico (arginina) até o mais hidrofílico (isoleucina) temos as variações de energia de

ligação dadas por (conforme a tabela 3.5) -6,92%, -1,77%, -12,01% e 11,53%.

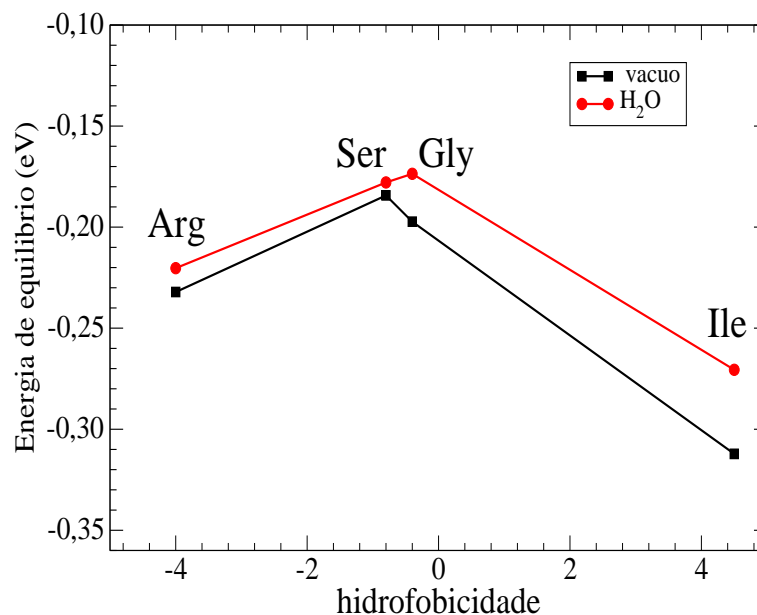


Figura 3.18: Curvas das energias de ligação em função da hidrofobicidade dos aminoácidos estudados. Os quadrados são os valores para vácuo e os círculos os valores para a presença da água.

Uma outra propriedade que nos permite diferenciar os aminoácidos entre si é a polaridade dos diferentes grupos funcionais associados às cadeias laterais dos aminoácidos. A polaridade de diferentes grupos funcionais segue a ordem do mais polar ao menos polar (ou não polar): amidas > ácidos > cetonas > aldeídos > aminas > ésteres > éteres > alcanos.

Dessa maneira, a partir do reconhecimento do tipo funcional de cada aminoácido, pode-se classificá-los de acordo com sua polaridade. Em particular, cadeias formadas puramente por hidrocarbonetos (grupo alquil e aromático), que são não-polares, têm sua polaridade influenciada pelo número de grupos alquil. Quanto maior o número de grupos alquil (ramo de alcanos) menor a polaridade ou maior sua não-polaridade.

Através da análise das estruturas químicas dos aminoácidos estudados vemos que suas cadeias laterais serão respectivamente: (a) Arg-amina; (b) Ser-álcool; (c) Gly-próton (podendo ser visto como o alcano de menor comprimento); e (d) Ile-alcano.

Assim, de acordo com as regras de polaridade relativa dos grupos funcionais discutidos anteriormente, podemos classificar os aminoácidos estudados em termos da polaridade decrescente: Ser > Arg > Gly > Ile.

É importante ressaltar que esta ordem de polaridade segue a ordem inversa das

variações de energia de ligação dos aminoácidos com o CNT(8,0) quando passamos do vácuo para o ambiente aquoso, ou seja, podemos observar que quanto mais polar for o aminoácido, menor a variação na energia de ligação.

Diferentemente das distâncias de ligação, que são diretamente influenciadas pela hidrofobicidade dos aminoácidos, as energias de ligação são vistas dependentes da polaridade dos aminoácidos.

A relação quantitativa exata entre a variação na energia de ligação  $\Delta E_{lig}$  e a polaridade dos aminoácidos, assim como sua forma funcional, depende do estabelecimento de um valor de polaridade para cada aminoácido.

A polaridade de uma dada substância está diretamente ligada ao seu ponto de ebulição. Isso, porque a polaridade das moléculas determina a intensidade da interação destas moléculas quando no estado líquido. Quanto maior a polaridade das moléculas, mais intensa a interação e maior o seu ponto de ebulição.

Dada a inexistência (ao menos de nosso conhecimento) de dados relativos ao ponto de ebulição de todos os aminoácidos considerados, consideramos os valores dos pontos de ebulição obtidos para outras substâncias que possuem os mesmos grupos funcionais, os quais são: (a) Arg - propelamina; (b) Ser - propanol; (d) Ile - propano.

Os pontos de ebulição da propelamina, propanol e propano são, respectivamente, 49°C, 117°C e -42°C. Como no caso da Gly a cadeia lateral não constitui tipicamente um dos grupos funcionais conhecidos, não consideramos nenhuma analogia a outra substância.

A Figura 3.19 mostra o gráfico da relação  $\Delta E_{lig}$  versus ponto de ebulição para os aminoácidos Arg, Ser e Ile. Podemos ver que há uma dependência linear, onde temos que a equação que descreve a reta é dada por:

$$\Delta E_{lig}(\%) = -9,2529 + 0,060796 u, \quad (3.10)$$

onde  $u$  representa o ponto de ebulição do aminoácido. O erro RMS encontrado para esta reta foi de 0.13%

Para o aminoácido glicina, onde a cadeia lateral é um hidrogênio, podemos estimar o ponto ebulição usando a equação 3.10. Assim, encontramos que o ponto de ebulição da glicina é de aproximadamente -45 °C.

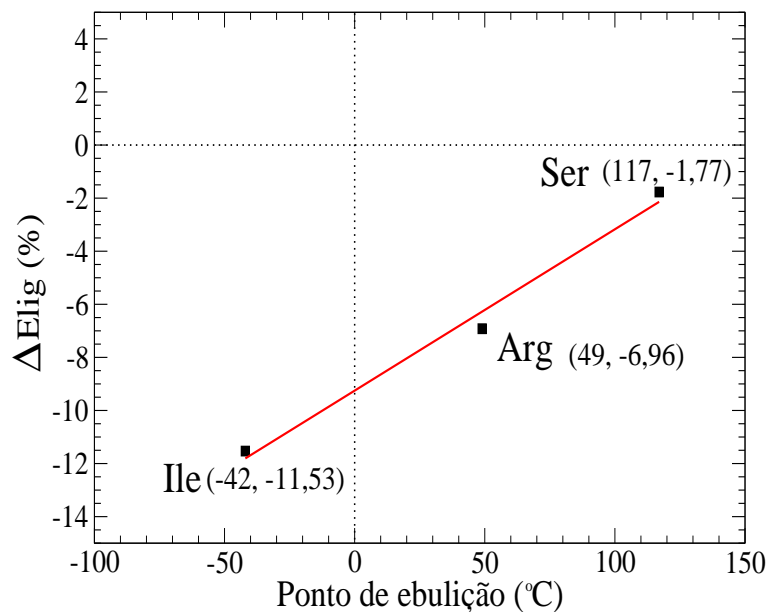


Figura 3.19: Gráfico da variação da energia de ligação ( $\Delta E_{lig}$  (%)) em função do ponto de ebulição dos aminoácidos .

### 3.4 Comparação entre os aminoácidos glicina e glicina-zwiteriônica

Até aqui estudamos a influência do meio aquoso na interação entre aminoácidos na sua forma neutra com CNT(8,0). É sabido, entretanto, que num meio polar como a água, compostos anfóteros (que podem atuar como ácido ou base) como os aminoácidos em geral assumem a forma de um íon dipolar ou zwiteriônica. No caso dos aminoácidos a forma zwiteriônica é obtida tirando um átomo de hidrogênio do grupo carboxila e colocando-o no grupo amina. A Figura 3.20 mostra as formas neutra (Gly) e zwiteriônica (zGly) do aminoácido glicina.

Nos cálculos anteriores visamos evidenciar unicamente o efeito do meio solvente na interação dos aminoácidos com o CNT(8,0). Desse modo, optamos por considerar a estrutura neutra dos aminoácidos, tanto no vácuo como na água. Isso nos permitiu estudar a influência do meio solvente isoladamente sem introduzir outros efeitos decorrentes da diferença da forma dos aminoácidos.

Nesta seção, estamos interessados em analisar a influência da forma dos aminoácidos na interação com o CNT(8,0) tanto no vácuo quanto na água. Para isso, apresentaremos resultados da energia de ligação e das distâncias de equilíbrio da interação Gly-CNT(8,0)

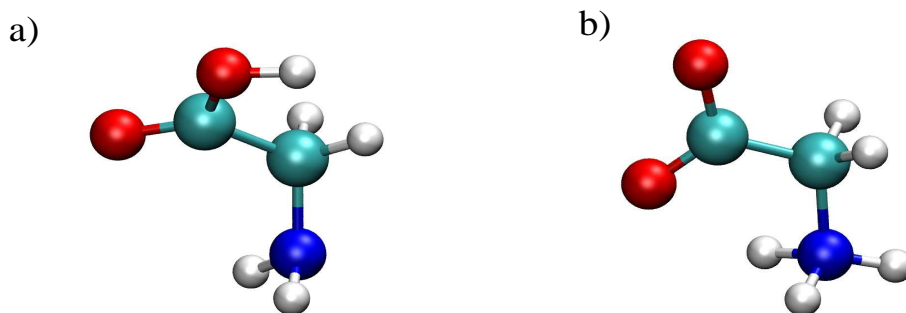


Figura 3.20: Imagem do aminoácido glicina, em a) forma neutra e em b) forma zwitteriônica.

e zGly-CNT(8,0) tanto no vácuo quanto na água para o caso em que o aminoácido se aproxima da posição *hole* do CNT(8,0) via grupo amina. Estes cálculos usam os mesmos critérios de convergência dos cálculos apresentados nas seções anteriores.

Na Figura 3.21 temos as curvas da energia de ligação obtidas para o aminoácido glicina na forma neutra e zwitteriônica usando o método *ab-initio* no vácuo. A Tabela 3.6 mostra os valores de energia de ligação e das distâncias de equilíbrio relativas a estas curvas.

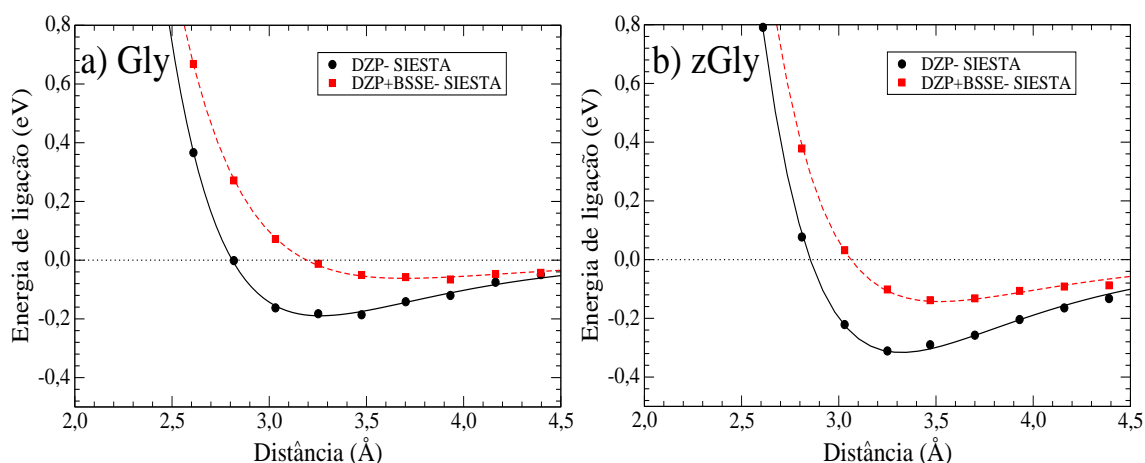


Figura 3.21: Curvas de energia de ligação para a interação entre o CNT(8,0) e o aminoácido glicina usando o método *ab-initio* no vácuo para as formas a) neutra (Gly) e b) zwitteriônica (zGly).

Destes resultados obtidos, tanto sem como com correção de base (BSSE), vemos que as energias de ligação do aminoácido glicina-zwitteriônica com o CNT (8,0) são maiores do que as da glicina neutra, que está de acordo com a literatura (ROMAN, 2006, GANGI, 2009). Os nossos resultados mostram que a diferença na energia de ligação está em

Tabela 3.6: Energias de ligação e distâncias de equilíbrio para o aminoácido glicina na forma neutra (Gly) e zwitteriônica (zGly).

	$E_{lig}$ (eV)		Distância (Å)	
	DZP	DZP+BSSE	DZP	DZP+BSSE
Gly	-0,189	-0,061	3,26	3,69
zGly	-0,316	-0,143	3,32	3,54

torno do dobro do valor da energia de ligação encontrada para o aminoácido neutro. Este aumento da energia de ligação ocorre porque a presença do íon  $NH_3^+$  induz uma concentração de cargas maior entre o CNT(8,0) e o aminoácido zGly quando comparados com a interação do CNT(8,0) e o aminoácido Gly, o que leva a uma interação mais forte para o sistema CNT(8,0)+zGly. Isto pode ser visto na Figura 3.22, onde temos os plots da densidade de carga para os sistemas CNT(8,0)+Gly e CNT(8,0)+zGly. As distâncias de equilíbrio sofrem pequenas alterações quando comparamos seus valores para os aminoácidos Gly e zGly num mesmo nível de cálculo. Na verdade, os resultados com e sem correção de base mostram tendências opostas, ou seja, uma menor distância de equilíbrio para a forma neutra no cálculo sem correção de base e uma menor distância de equilíbrio para a forma zwitteriônica no cálculo com correção de base.

A distância de ligação entre os átomos de carbono do aminoácido glicina é alterada quando comparamos os aminoácidos, neutro e zwitteriônico. A distância média de ligação para a glicina neutra fica em torno de  $1,53\text{\AA}$  enquanto para a glicina-zwitteriônica a distância média de ligação entre os átomos de carbono do aminoácido fica em torno de  $1,58\text{\AA}$ .

Devido ao custo computacional dos cálculos *ab-initio*, não foi possível estendermos este estudo para a análise da influência do meio solvente nas interações da Gly e zGly com o CNT(8,0). Assim, passamos agora a descrever os resultados obtidos utilizando a metodologia *tight-binding* via código DFTB+.

Segundo o trabalho de Ganji (GANJI, 2009), que estudou a interação de aminoácido zGly com o CNT (10,0) usando o método *tight-binding* implementado no código DFTB+, a ligação entre os átomos de carbono do zGly é rompida durante a otimização da estrutura

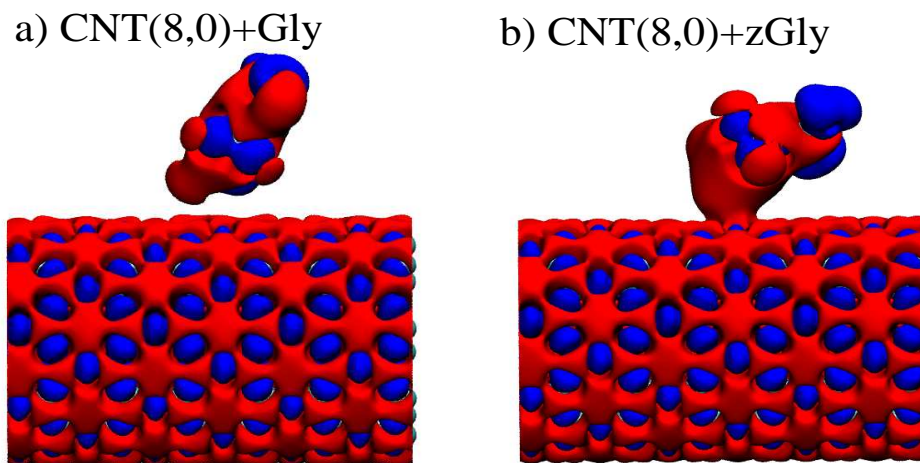


Figura 3.22: Figuras das densidades de carga (isosuperfície de  $0.004 e/\text{\AA}^3$ ) para o sistema CNT(8,0)+glicina: em a) neutra (Gly) e em b) zwitteriônica (zGly).

deste aminoácido sendo liberada uma molécula de  $CO_2$ . Em nossos resultados, usando um método *ab-initio*, a ligação não é rompida, embora a distância da ligação entre os átomos de carbonos aumente. Resultados semelhantes aos do autor foram obtidos em nosso cálculo da otimização da geometria do sistema CNT(8,0)-zGly com a metodologia *tight-binding* implementada no código DFTB+, onde observamos a quebra de ligação entre os átomos de carbono do aminoácido.

Este resultado mostra que não nos seria possível determinar a influência do meio solvente na interação da zGly com o CNT(8,0) via cálculos usando o código DFTB+, uma vez que a estrutura zwitteriônica não é estável no vácuo para este caso.

No trabalho de Ganji (GANJI, 2009), o autor também realizou uma dinâmica molecular a 300 K no vácuo para o sistema CNT(10,0)+zGly. Desta dinâmica, foi determinado um tempo de 19 fs para a quebra da ligação  $C - C$  na zGly. Nós também realizamos um cálculo de dinâmica molecular para o sistema CNT(8,0)-zGly no vácuo e nossos resultados reproduzem aqueles encontrados por Ganji (GANJI, 2009).

Por outro lado, os nossos cálculos de dinâmica molecular *ab-initio* a 300 K num ambiente aquoso mostram que a ligação entre os átomos de carbono da zGly não é quebrada, ou seja, a presença da água estabiliza as ligações do aminoácido.

Apesar de não podermos avaliar a influência do meio aquoso comparando as ener-

gias e distância de ligação da zGly no vácuo e na água, fizemos uma avaliação da diferença da interação do aminoácido Gly nas suas formas neutra e zwitteriônica, na presença da água, usando o código DFTB+.

A Figura 3.23 mostra as curvas de energia de ligação da Gly e zGly com o CNT(8,0) na presença da água. Nesta figura podemos ver que a energia de ligação é maior para a forma zwitteriônica da glicina, sendo de 0,28 eV para a zGly e de 0,17 para a Gly, com um aumento percentual de 64,71%. No tocante às distâncias de ligação, como para o caso do vácuo nos cálculos *ab initio*, a variação é pequena, aumentando de 3,05 Å para 3,09 Å, quando passasse da forma neutra para a zwitteriônica.

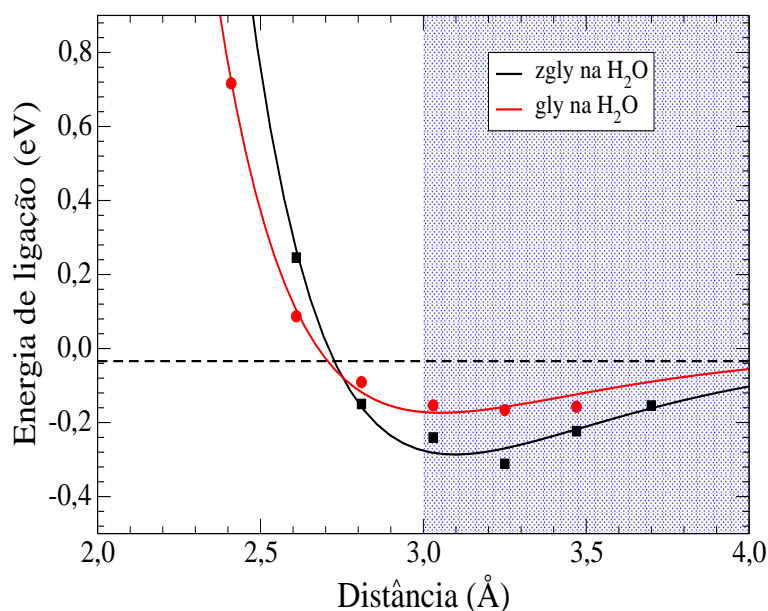


Figura 3.23: Curvas de energia de ligação entre o CNT e o aminoácido glicina nas formas neutra (Gly) e zwitteriônica (zGly).

Então, vemos que a forma zwitteriônica da glicina é energeticamente favorecida na interação com o CNT(8,0) num ambiente aquoso. Por outro lado, nossos resultados anteriores para a interação da glicina em sua forma neutra com um CNT(8,0) mostram que a maior energia de ligação é obtida no vácuo. Assim, verifica-se que a consideração de um meio solvente (polar, neste caso) influencia diretamente os resultados, não sendo possível estender as conclusões retiradas de cálculos de interação de moléculas biológicas com nanotubos de carbono obtidas no vácuo para ambientes em que o solvente toma parte essencial no problema.



## CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos o papel de um meio solvente polar (água) na interação de moléculas orgânicas – aminoácidos – com um nanotubo de carbono (8,0). Analisamos as variações de parâmetros que caracterizam as ligações destes aminoácidos como as energias e distâncias de ligação. Não foram consideradas possíveis funcionalizações do nanotubo e consideramos unicamente aminoácidos em suas configurações neutras e zwitteriônicas. Isso permite que analisemos de maneira isolada as interações entre os nanotubos e os aminoácidos, que sabidamente são mais fracas que as ligações formadas quando os nanotubos são funcionalizados ou os aminoácidos desprotonados, por exemplo. Os aminoácidos selecionados, Gly, Ser, Arg e Ile, diferem quanto ao índice de hidrofobicidade e polaridade.

Para a realização dos cálculos utilizamos tanto um método *ab-initio* quanto um método *tight-binding* parametrizado, ambos dentro da teoria do funcional da densidade. Para verificar a precisão dos nossos cálculos *tight-binding*, fizemos uma comparação do método *tight-binding* implementado no código DFTB+ e o método *ab-initio* implementado no código SIESTA. Os resultados encontrados para a comparação dos métodos mostram boa concordância para a estrutura de equilíbrio das estruturas isoladas, parâmetro de rede, convergência da energia com o número de pontos  $k$  e estrutura de bandas do CNT(8,0). Quanto a descrição eletrônica dos aminoácidos, observamos que o método *tight-binding* não reproduz o método *ab-initio* em todas as suas características. Encontramos diferenças no caráter dos orbitais HOMO e LUMO de alguns aminoácidos, assim como, diferenças significativas no valor da diferença HOMO-LUMO e nos autovalores dos níveis desocupados. Estas últimas são devidas ao conhecido problema de cálculos DFT *ab-initio* em

reproduzir *gaps* de banda experimentais.

Para estudarmos a influência do meio solvente nas interações nanotubo de carbono – aminoácidos, foi necessário conhecermos o comportamento destas interações no vácuo. Investigamos as energias de ligação e distâncias de equilíbrio para os métodos *ab-initio* e *tight-binding*, no vácuo, para a interação dos aminoácidos glicina e serina com um CNT(8,0). Foram estudadas as interações em que o grupamento amina dos aminoácidos se aproximam dos diferentes sítios simetricamente não-equivalentes na superfície do nanotubo. Os erros decorrentes de cálculos que utilizam um conjunto de base finita não equivalente para os sistemas isolados e interagentes foram corrigidos através do método de *counterpoise*. Ainda no método *ab-initio*, não consideramos contribuições de interações de Van der Walls, ao passo que no cálculo *tight-binding* estas interações são incorporadas. Os resultados mostraram que o método *tight-binding* concorda com o método *ab-initio* sem correção de base. Esta concordância deve-se provavelmente a ausência das interações de Van der Walls nos cálculos *ab-initio*. Acreditamos que a incorporação das contribuições do tipo Van der Walls nos cálculos *ab-initio* devam aproximar os resultados *tight-binding* dos resultados *ab-initio* com correção de base.

Para o estudo destas interações num meio solvente, realizamos cálculos de dinâmica molecular com o método *tight-binding*, a uma temperatura de 300 K no *ensemble* NVT, com o intervalo de tempo de 0,75 fs para cada passo da dinâmica. Estudamos as interações que se dão através da aproximação do átomo de nitrogênio do grupo amina dos aminoácidos arginina, serina, glicina e isoleucina sobre o centro de um hexágono do CNT(8,0), sítio *hole*. Utilizamos uma caixa de simulação que continha três camadas de solvatação do nanotubo. Os cálculos de energia de ligação foram realizados para sete diferentes distâncias de separação entre os aminoácidos e o nanotubo. Médias sobre configurações estatisticamente descorrelacionadas obtidas ao longo de cálculos de dinâmica molecular de 1000 passos após a termalização do sistema foram usadas para calcular as energias de ligação. Os resultados encontrados para as energias de ligação e para as distâncias de equilíbrio nas sete diferentes distâncias de separação aminoácido-nanotubo foram ajustados a um potencial de Morse.

Nossos resultados mostram uma dependência linear das variações dos valores obtidos para a variação das distâncias de equilíbrio ( $\Delta d(\%)$ ) com relação a hidrofobicidade dos aminoácidos estudados. Com isso, vemos que a presença de um meio solvente altera a

configuração de equilíbrio dos diferentes aminoácidos e que esta alteração depende da hidrofobicidade de cada aminoácido. Como era esperado, os aminoácidos hidrofílicos deslocam-se para regiões mais internas do líquido, em quanto o hidrofóbico desloca-se na direção do CNT(8,0).

Encontramos também uma dependência linear das variações da energia de ligação para as interações no vácuo e na água ( $\Delta E_{lig}(\%)$ ) em função da polaridade dos aminoácidos. Para todos os aminoácidos a energia de ligação é reduzida no ambiente aquosa, mas a magnitude desta variação depende inversamente da polaridade do aminoácido.

Por fim, analisamos a dependência das energias e distâncias de ligação do aminoácido glicina em função de sua distribuição de carga interna, ou seja, consideramos as interações da glicina nas suas formas neutra e dipolar (zwiteriônica) interagindo com CNT(8,0) tanto no vácuo como na água. Nossos resultados mostraram que a glicina na forma zwiteriônica é energeticamente favorecida (maior energia de ligação) na interação com CNT(8,0) no ambiente aquoso, enquanto a glicina na forma neutra com o CNT(8,0) é energeticamente favorecida no vácuo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, M.P.; TILDESLEY, D.J. Computer Simulation of Liquids. **Oxford Science Publications**, 1996.

ANDERSEN, H.C. Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature. **J. Chem. Phys.**, v. 72, p. 2384, 1980.

ANDERSON, R.E.; BARRON, A.R. Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Organic Solvents without Sinewall Functionalization. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 7, n. 10, p. 1-5, 2007.

ARADI, B.; HOURAHINE, B.; FRAUENHEIM, Th. DFTB+, a Sparse Matrix-Based Implementation of the DFTB Method. **J. Phys. Chem. A**, v. 111, p. 5678-5684, 2007.

ARTACHO, E. et al. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. **Phys. Stat. Sol. (b)**, n. 215, p. 809-817, 1999.

AUSMAN, K.D. et al. Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, n. 38, p. 8912-8915, 2000.

BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 5648-5652, 1993.

BETHUNE, D.S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 605-607, 1993.

BHIRDE, A.A. et al. Targeted Killing of Cancer Cells *in Vivo* e *in Vitro* with EGF-Directed Carbon Nanotube-Based Drug Delivery. **ACS NANO**, v. 23, n. 2, p. 307-316, 2009.

BIANCO, A.; PARTIDOS, K.C.; PRATO, M. Biomedical Applications of Functionalised Carbon Nanotubes. **Chem. Commun.**, p. 571-577, 2005.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J.R. On the Quantum Theory of Molecules. **Ann. Phys.**, v. 84, p.457-484, 1927.

BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. **Molecular Physics**, v. 19, p. 553-556, 1970.

CARNEIRO, M.A.; VENEZUELA, P.; FAGAN, S.B. First Principles Calculations of Alanine Radicals Adsorbed on Pristine and Functionalized Carbon Nanotubes. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 14812-14815, 2008.

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

CHADI, D.J. Atomic and electronic structures of reconstructed Si(100) Surfaces. **Phys. Rev. Lett.**, v. 43, n. 1, p. 43-47, 1979.

CHEN, R.J. et al. Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes for Highly Specific Electronic Biosensors. **Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.**, v. 100, p. 4984-4989, 2003.

CHENG, Y.; PEI, Q.X.; GAO, H. Molecular-Dynamics Studies of Competitive Replacement in Peptide-Nanotube Assembly for Control of Drug Release. **Nanotechnology**,

v. 20, p. 145101, 2009.

COOPER, G.M e HAUSMAN. A célula - uma abordagem molecular. **ARTMED**, 2004.

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

DUIJNEVELDT, F.B. et al. State of the Art in Counterpoise Theory. **Chem. Rev.**, v. 94, p. 1873-1885, 1994.

ELSTNER, M. et al. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. **Phys. Rev. B**, v. 58, n. 11, p. 7260-7268, 1998.

FOULKES, W.M.C.; HAYDOCK, R. Tight-binding models and density-functional theory. **Phys. Rev. B**, v. 39, n. 17, p. 12520-12536, 1989.

FRAUENHEIM, T. et al. A Self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in Physics, Chemistry and Biology. **Phys. Stat. Sol. (b)**, v. 217, p. 41-62, 2000.

FROYEN, S.; HARRISON, W.A. Elementary prediction of linear combination of atomic orbitals matrix elements. **Phys. Rev. B**, n.20, p. 2420-2422, 1979.

GANJI, M.D. Density Functional Theory Based Treatment of Amino Acids Absorption on Single-Walled Carbon Nanotubes. **Diamond e Related Materials**, v. 18, p. 662-668, 2009.

GEORGAKILAS, V. et al. Amino Acid Functionalisation of Water Soluble Carbon Nanotubes. **Chem. Comm.** p. 3050-3151, 2002.

GORINGE, C.M.; BOWLER, D.R.; HERNÁNDEZ, E. Tight-binding Modelling of Ma-

terials. **Red. Prog. Phys.**, v. 60, p. 1447-1512, 1997.

HAMANN, D.R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 43, n. 20, p. 1494-1497, 1979.

HARRISON, W.A. Overlap interaction and bonding in ionic solids. **Phys. Rev. B**, v. 34, n. 4, p. 2787-2793, 1986.

HERRE, W.J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 56, p. 2257-2261, 1972.

HIRSCH, A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 41 n. 11, p. 1853-1859, 2002.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.

IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603-605, 1993.

JANAK, J.F. Proof that  $\partial E/\partial n_i = \epsilon_i$  in density-functional theory. **Phys. Rev. B**, v. 18, n. 12, p. 7165-7168, 1978.

KAKADE, B.A.; PILLAI, V.K. An Efficient Route Towards the Covalent Functionalization of Single Walled Carbon Nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 4936-4943, 2008.

KAM, N.W.; LIU, Z.; DAI, H. Carbon Nanotubes as Intracellular Transporters for Pro-

teins and DNA: An Investigation of the Uptake Mechanism e Pathway. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 45, p. 577-581, 2006.

KAXIRAS, E. **Atomic and Electronic Structure of Solids**. Cambridge University Press, p. 121-159, 2003.

KERKER, P.G. Non-Singular Atomic Pseudopotentials for Solid-State Applications. **Journ. Phys. C**, v. 13, p. L189-L194, 1980.

KLOPMAN, G. A Semiempirical Treatment of Molecular Structures. II Molecular Terms and Application to Diatomic Molecules. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86, p. 4550-4557, 1964.

KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.

KYTE, J.; DOOLITTLE, R.F. A simple method for displaying the hydropathic character of a protein. **Journal of Molecular Biology**, v. 157, p. 105-132, 1982.

LANA, C.R.de. Como encontrar e identificar o elétron. **Especial para a Página 3 Pedagogia & Comunicação**. Disponível em: <http://educacao.uol.com.br/fisica/ult1700u54.jhtm> . Acesso em: 20 maio de 2010.

LEE, T.C.; TSUI, B.Y.; TZENG, P.J.; WANG, C.C.; TSAI, M.J. A process for high yield and high performance carbon nanotube field effect transistors. **Microelectronics Reliability**, v. 50, p. 666-669, 2010.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, v. 37, p. 785-789, 1988.

LEON, A.; JALBOUT, A.F.; BASIUK, V.A. Zigzag SWNT-amino acid Interaction: Theoretical Insights. **Computational Materials Science**, v. 44, p. 310-315, 2008.



MAVRANDONAKIS, A.; FARANTOS, S.C.; FROUDAKIS, G.E. Glycine Interaction with Carbon Nanotubes: An ab Initio Study. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 6048-6050, 2006.

MONKHORST, H.J.; PACK, J.D. Special points of Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, p. 5188-5192, 1976.

MORAES BARBOZA, F.L. et al. Solução analítica do potencial de Morse em mecânica clássica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 29, n. 4, p. 543-547, 2007.

MORGON, N.H.; COUTINHO, K. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. **Livraria da Física**, 2007.

MORSE, P.M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. **Phys. Rev.**, v. 34, p. 57-64, 1929.

NAMBA, A.M.; DEGRÈVE, L. Estudo da estrutura e da solvatação do HNP-3, um antibiótico natural, por dinâmica molecular. **Quim. Nova**, v. 27, n. 1, p. 27-34, 2004.

PARISER, R. Theory of the Electronic Spectra and Structure of the Polyacenes and of Alternant Hydrocarbons. **J. Chem. Phys.**, v. 24, n. 2, p. 250-269, 1956.

PARR, R.G.; PEARSON, R.G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 105 p. 7512-7516, 1983.

PATI, R. et al. Effect  $H_2O$  Adsorption on Electron Transport in a Carbon Nanotube. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 14, p. 2638-2640, 2002.

PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.

POMPEO, F.; RESASCO, D.E. Water Solubilization of Single-Walled Carbon Nano-

tubes by Functionalization with Glucosamine. **Nano Letters**, v. 2, n. 4, p. 369-373, 2002.

POREZAG, D. et al. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. **Phys. Rev. B**, v. 51, n. 19, p. 12947-12957, 1995.

PULIKKATHARA, M.X.; KHABASHESKU, V.N. Covalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Amino Acids. **Russian Chemical Bulletin, International Edition**, v. 57, n. 5, p. 1054-1062, 2008.

RAJESH, C.; MAJUMDER, C.; MIZUSEKI, H.; KAWAZOE, Y. A Theoretical Study on the Interaction of Aromatic Amino acids with Graphene and Single Walled Carbon Nanotube. **J. Chem. Phys.**, v. 130, p. 124911-124916, 2009.

ROMAN, T. et al. Glycine Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes. **Thin Solid Films**, v. 509, p. 218-222, 2006.

SANKEY, F.; NIKLEWSKI, D.J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. **Phys. Rev. B**, v. 40, n. 6, p. 3979-3995, 1999.

SINGH, R. et al. Binding and Condensation of Plasmid DNA onto Functionalized Carbon Nanotubes: Toward the Construction of Nanotube-based Gene Delivery Vectors. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127 p. 4388-4396, 2005.

SLATER, J.C.; KOSTER, G.F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. **Phys. Rev.**, v. 94 n. 6, p. 1498-1524, 1954.

SOLER, J.M. et al. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. **J. Phys. Condens. Matter.**, n. 14, p. 2745-2779, 2002.

SVANE, A.; ANDERSEN, O.K. Evaluation of four-center integrals with the linear muffin-tin orbital tight-binding method. **Phys. Rev. B**, v. 34, p. 5512-5517, 1986.

TORRENS, F. Calculations on solvents and co-solvents of single-wall Carbon Nanotubes. **Nanotechnology.**, v. 16, p. S181-S189, 2005.

TROULLIER, N.; MARTINS, J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B** . v. 43, p. 1993-2006, 1991.

VELOSO, M.V. et al. *Ab initio* study of covalently functionalized carbon nanotubes. **Chem. Phys. Lett.**, v. 430, p. 71-74, 2006.

VIANNA, J.D.M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos, Simulação computacional. **Editora Livraria da Física**, p. 227, 2004.

WANG, Y.; YEOW, J.T.W. A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors. **Journal of Sensors**, v. 2009, p. 1-24, 2009.

YANG, W. et al. Carbon nanotubes for biological and biomedical applications. **Nanotechnology**, v. 18, p. 412001-412012, 2007.

YU, J.G. et al. Preparation and Characterization of Soluble methyl- $\beta$ -Cyclodextrin Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes. **Physica E.**, v. 40, p. 689-692, 2007.

ZHONG, J. et al. XANES Study of Phenylalanine and Glycine Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotube. **Materials Letters**, v. 63, p. 431-433, 2009