

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

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS  
DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO  
FUNCIONALIZADAS PARA APLICAÇÃO EM  
SENSORES**

**TESE DE DOUTORADO**

**VIVIAN MACHADO DE MENEZES**

**Santa Maria – RS, Brasil**

**2012**

**PPGFIS/UFSM, RS, de MENEZES, Vivian Machado Doutora 2012**

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE  
NANOESTRUTURAS DE CARBONO FUNCIONALIZADAS  
PARA APLICAÇÃO EM SENSOES**

**Vivian Machado de Menezes**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado 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 **Doutora em Física.**

**Orientadora: Solange Binotto Fagan**

**Santa Maria – RS, Brasil**

**2012**

M543p Menezes, Vivian Machado de  
Propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas de carbono  
funcionalizadas para aplicação em sensores / por Vivian Machado de  
Menezes. – 2012.  
160 p. : il. ; 31 cm

Orientadora: Solange Binotto Fagan.  
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de  
Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física,  
RS, 2012

1. Nanotecnologia 2. Nanotubo – física 3. Nanotubos de carbono 4.  
Nanofitas de grafeno 5. Simulação I. Fagan, Solange Binotto II. Título.

CDU 539.1  
539.184.2

Ficha catalográfica elaborada por Simone G. Maisonave – CRB 10/1733  
Biblioteca Central da UFSM

---

© 2012

Todos os direitos autorais reservados a Vivian Machado de Menezes. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita com autorização por escrito do autor.

Endereço: Rua Venâncio Aires 1638, apto 08, Centro, Santa Maria, RS. CEP: 97010-002

Fone (0xx)55 3027-5777/9144-4933; E-mail: demenezes.vivian@gmail.com

---

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Tese de Doutorado

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE  
NANOESTRUTURAS DE CARBONO FUNCIONALIZADAS PARA  
APLICAÇÃO EM SENSOES**

elaborada por  
**Vivian Machado de Menezes**

como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Doutora em Física**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

**Solange Binotto Fagan, Dr<sup>a</sup>.**  
(Presidente/Orientadora)

**Jeverson Teodoro Arantes Junior, Dr. (UFABC)**

**Jussane Rossato, Dr<sup>a</sup>. (UNIFRA)**

**Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)**

**Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues, Dr. (UFSM)**

Santa Maria, 12 de janeiro de 2012.

*Dedico este trabalho a todos  
que sempre me apoiaram,  
em especial aos meus pais  
Adair e Sueli.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, sinceramente, a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram com a realização deste trabalho, em especial:

- à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Solange B. Fagan, pela orientação, ensinamentos, confiança, apoio e amizade;
- à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivana Zanella, pelos ensinamentos, discussões, amizade e ajuda no desenvolvimento deste trabalho;
- ao Prof. Dr. Mauro S. Ferreira, pelos ensinamentos, discussões, amizade, oportunidades e ajuda no desenvolvimento deste trabalho;
- à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física da UFSM;
- aos Professores do Departamento de Física da UFSM, que colaboraram com a minha formação acadêmica;
- aos colegas do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais da UFSM, LEELMAT, pela amizade e esclarecimento de dúvidas;
- aos colegas do Laboratório de Simulação e Modelagem de Nanomateriais do Centro Universitário Franciscano, LASIMON/UNIFRA, pela amizade e discussões;
- ao School of Physics e colegas do grupo do Prof. Mauro Ferreira do Trinity College Dublin, por me acolherem o tempo que passei em Dublin, pelas discussões e pelas oportunidades;
- à secretária do Programa de Pós-Graduação em Física da UFSM, Saionara Dutra, pela atenção e prestatividade;
- à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, e ao Science Foundation Ireland, SFI, pelo apoio financeiro durante minha formação;
- ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho, CENAPAD – SP, à UNIFRA e ao Trinity Centre for High Performance Computing, TCHPC, pelo espaço disponível para a realização dos cálculos e suporte técnico;
- aos meus familiares e amigos, pelo carinho e apoio em todas as minhas decisões;
- a Deus, por permitir que eu realizasse este trabalho com saúde e determinação, e pelas incontáveis bênçãos recebidas.

“Carbon,  
the basis of all known life on earth,  
has surprised us once again.”

declaração da Real Academia Sueca de Ciências,  
que deu o Prêmio Nobel de Física de 2010 a  
Andre Geim e Konstantin Novoselov,  
da Universidade de Manchester, Inglaterra,  
pelas experiências inovadoras em relação  
ao material bidimensional grafeno.



## RESUMO

Tese de Doutorado  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Universidade Federal de Santa Maria

### **PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO FUNCIONALIZADAS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES**

AUTORA: VIVIAN MACHADO DE MENEZES  
ORIENTADORA: SOLANGE BINOTTO FAGAN  
Santa Maria, 12 de janeiro de 2012.

Este trabalho apresenta um estudo de propriedades de nanotubos e nanofitas de carbono funcionalizados. Estudamos, via simulação de primeiros princípios, as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos funcionalizados e interagindo com moléculas de interesse biológico. Analisamos, ainda, as propriedades destes sistemas sob a ação de campos elétricos aplicados, observando alterações em seus comportamentos devido à perturbação externa. No caso dos nanotubos interagindo com o anti-inflamatório nimesulida, a interação é repulsiva, resultando em sistemas energeticamente instáveis, mas que podem ter seu comportamento controlado pelo campo externo. Notamos que quando o nanotubo de carbono interage com o antimalárico primaquina, ocorre uma ligação forte entre estes sistemas, onde a presença da primaquina pode alterar as propriedades eletrônicas dos nanotubos. Já para o caso de nanoestruturas de carbono interagindo com vitaminas, a interação é fraca. Avaliamos também as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de nanofitas de carbono (ou nanofitas de grafeno) dopadas por átomos de Ti e Mn e propriedades de nanofitas defeituosas, por meio de simulações de primeiros princípios (código SIESTA), e avaliamos as propriedades de transporte eletrônico de alguns destes sistemas, por métodos *tight-binding* associados a funções de Green. Observamos que existe um efeito de borda e de sub-rede nas nanofitas de borda *zigzag*, onde as propriedades dos sistemas podem ser alteradas de acordo com a localização do defeito com relação à borda. Nós mostramos que as nanoestruturas de carbono podem agir como sensores seletivos de átomos ou moléculas adsorvidos, além de representarem uma rota de carreamento de fármacos.

Palavras-chave: nanotubos de carbono; nanofitas de grafeno; simulação.

## **ABSTRACT**

Doctorate Thesis  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Universidade Federal de Santa Maria

### **ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF FUNCTIONALIZED CARBON NANOSTRUCUTURES FOR SENSORS APPLICATIONS**

AUTHOR: VIVIAN MACHADO DE MENEZES  
ADVISER: SOLANGE BINOTTO FAGAN  
Santa Maria, January 12<sup>th</sup> 2012.

This work presents a study of properties of functionalized carbon nanotubes and graphene nanoribbons. We studied, by first principles simulations, the structural and electronic properties of functionalized nanotubes and interacting with molecules of biological interest. Furthermore, we analyzed the properties of these systems under the action of applied electric fields, noting changes on their behavior due the external perturbation. In the case of nanotubes interacting with anti-inflammatory nimesulide, the interaction is repulsive, resulting in energetically unstable systems, but which may have their behavior controlled by the external field. We noted that when the carbon nanotube interacts with the antimalarial primaquine, a strong bond between the systems occurs, where the presence of primaquine can modify the electronic properties of nanotubes. In the other hand, for the case of carbon nanostructures interacting with vitamins, the interaction is weak. We also evaluated the structural, electronic and magnetic properties of Ti and Mn doped carbon nanoribbons (or graphene nanoribbons) and properties of defective nanoribbons, by first principles simulations (code SIESTA), and analyzed the electronic transport properties of some of these systems, by *tight-binding* methods associated with Green's functions. We noted that there is an edge and sublattice effect in zigzag edged nanoribbons, where the properties of the systems can be modified depending on the defect location with respect to the edge. We demonstrate that carbon nanostructures can act as selective sensors of atoms or adsorbed molecules, besides representing a route to drug delivery.

Keywords: carbon nanotubes; graphene nanoribbons; simulation.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2 CARBONO</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1 Nanotubos de carbono</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2 Nanofitas de carbono</b> .....	<b>28</b>
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>33</b>
<b>3.1 Cálculo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas</b> .....	<b>33</b>
3.1.1 Equação de Schrödinger .....	34
3.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer .....	34
3.1.3 Teoria do Funcional da Densidade .....	36
3.1.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn .....	36
3.1.3.2 Equações de Kohn-Sham .....	39
3.1.3.3 Funcionais de Troca e Correlação .....	41
3.1.3.3.1 Aproximação LDA ( <i>Local Density Approximation</i> ) .....	41
3.1.3.3.2 Aproximação GGA ( <i>Generalized Gradient Approximation</i> ) .....	42
3.1.4 Método dos Pseudopotenciais .....	43
3.1.5 Limitações Metodológicas dos Cálculos <i>Ab Initio</i> .....	47
<b>3.2 Cálculo das Propriedades de Transporte Eletrônico</b> .....	<b>48</b>
3.2.1 Método das Funções de Green .....	48
3.2.2 Formalismo de Kubo .....	56
<b>4 NANOTUBOS DE CARBONO FECHADOS PUROS E FUNCIONALIZADOS SOB A AÇÃO DE CAMPOS ELÉTRICOS</b> .....	<b>59</b>
<b>5 INTERAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO COM MOLÉCULAS BIOLÓGICAS</b> .....	<b>77</b>
<b>5.1 Nanotubos de carbono fechados carboxilados interagindo com moléculas de nimesulida</b> .....	<b>77</b>
<b>5.2 Nanoestruturas de carbono interagindo com moléculas de vitaminas</b> .....	<b>84</b>
5.2.1 Grafeno e nanotubos de carbono interagindo com moléculas de vitaminas A, B3 e C .....	84
5.2.2 Nanotubos de carbono interagindo com moléculas de vitamina A e vitamina A ácida .....	90
<b>5.3 Nanotubos de carbono interagindo com moléculas do antimalárico primaquina</b> .....	<b>94</b>
<b>6 DOPAGEM QUÍMICA DE NANOFITAS DE CARBONO</b> .....	<b>103</b>
<b>7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	<b>133</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>137</b>
<b>APÊNDICE A – Programa SIESTA</b> .....	<b>147</b>
<b>A.1 Funções de Base</b> .....	<b>147</b>
<b>A.2 Hamiltoniano Eletrônico</b> .....	<b>149</b>
<b>A.3 Energia de ligação</b> .....	<b>150</b>
<b>A.4 Otimização Estrutural</b> .....	<b>151</b>
<b>A.5 Supercélulas</b> .....	<b>151</b>
A.5.1 Pontos <i>K</i> .....	152
<b>APÊNDICE B – Resolução das funções de Green de nanotubos de carbono</b> .....	<b>155</b>
<b>APÊNDICE C – Publicações relacionadas</b> .....	<b>157</b>
<b>APÊNDICE D – Publicações em periódicos</b> .....	<b>161</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o estudo e o conhecimento das técnicas e aplicações da nanociência, a nanotecnologia, vem ganhando bastante destaque perante a comunidade científica. Relacionada a diversas áreas do conhecimento, a nanociência permite que a física, a química, a biologia e a computação (entre outras áreas) caminhem juntas, fazendo dela uma ciência inteiramente interdisciplinar. Nanociência e nanotecnologia são termos bastante amplos utilizados para denominar os estudos que buscam compreender e controlar a matéria em escala nanométrica. O prefixo nano está relacionado com a escala de medida de um bilionésimo de metro, dimensão de poucos átomos e moléculas (WOLF, 2004; GODDARD et al., 2003).

Materiais conhecidos em escala macroscópica apresentam alterações em suas propriedades ao atingir a escala nanométrica. Isso se deve ao fato de os efeitos quânticos se manifestarem de maneira mais evidente em objetos com dimensões tão pequenas, além de haver um ressalto nos efeitos de superfície pelo aumento da relação área/volume\* (ROSOFF, 2002; WOLF, 2004). Enquanto a nanociência busca estudar e compreender as propriedades da matéria em escala nanométrica, da natureza átomo a átomo, a nanotecnologia busca aplicar este conhecimento e se aproveitar das propriedades que surgem nesses materiais para a preparação de novos dispositivos tecnológicos com finalidades específicas. Apresentando-se como um dos elementos mais versáteis e abundantes da natureza, o carbono representa uma alternativa promissora em sua utilização como nanomaterial para este fim. Este elemento, além da forma amorfa, pode ser encontrado sob a forma de fibras de carbono, diamante, fulereno, grafite (e grafeno), ou nanotubo (PIERSON, 1993). Estes últimos, com incríveis propriedades estruturais, mecânicas, elétricas, térmicas e químicas, representam elementos fundamentais no mundo da nanotecnologia (SAITO et al., 1998).

Nos últimos anos, os nanotubos de carbono e grafeno (incluindo nanofitas de grafeno) têm despertado interesse como potenciais candidatos para uso em

---

\* Com o aumento da área superficial, os materiais na escala nano se tornam muito mais reativos, absorvendo calor facilmente e diminuindo a temperatura de fusão no caso de sólidos. Outras propriedades também podem ser afetadas pelo tamanho da partícula.

nanoescala eletrônica e em sensores (bio)químicos (KAUFFMAN & STAR, 2010; YÁÑEZ-SEDEÑO et al., 2010; HUANG et al., 2008). Isto se deve às suas favoráveis características eletrônicas, químicas e de transporte de carga, que serão melhor discutidas no capítulo a seguir. Os sensores químicos desses tipos de materiais têm rápida resposta e, à temperatura ambiente, são muito mais sensíveis que outros tipos de sensores usados atualmente. Devido ao seu pequeno tamanho e eficiência, possuem uma grande potencialidade para uso em medicina e controle ambiental.

Os sensores químicos são usados para detectar a presença de determinadas substâncias em um dado meio. Para isto, podem-se analisar as mudanças nas propriedades físicas produzidas no sensor diante do material que se pretende detectar. Em muitas ocasiões, os sensores químicos desenvolvidos a partir de nanoestruturas baseiam seu funcionamento na característica que estes têm de mudar suas propriedades elétricas ao reagir quimicamente com as substâncias que se pretende detectar (KONG et al., 2000).

Neste contexto, este trabalho de doutorado tem como proposta o estudo de propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte elétrico de nanoestruturas de carbono para possíveis aplicações no sensoriamento químico e biológico. Para isto, utilizamos o código SIESTA (SOLER et al., 2002) para obter os resultados *ab initio* para a estrutura eletrônica dos sistemas estudados, e o formalismo de Kubo (KUBO, 1957) em termos das funções de Green (ECONOMOU, 1983) para os cálculos de transporte eletrônico.

Quanto à organização desta tese, no capítulo 2 exploramos as principais características do átomo de carbono e de seus alótropos que são os principais objetos de estudo do trabalho, o nanotubo e a nanofita de carbono. No capítulo 3 descrevemos as metodologias e aproximações utilizadas para a realização dos cálculos. Nos três capítulos subsequentes procedemos aos resultados, onde, no capítulo 4, mostramos estudos para nanotubos de carbono fechados puros e funcionalizados e o que acontece quando estes são submetidos a campos elétricos externos, no capítulo 5, mostramos resultados para interações de nanotubos de carbono com moléculas biológicas como o anti-inflamatório nimesulida, vitaminas e o antimalárico primaquina e, no capítulo 6 mostramos nossos resultados para estudos de dopagem química de nanofitas de carbono, através de adsorção e substituição de átomos, e estudamos nanofitas com defeitos.

## 2 CARBONO

Carbono é um elemento químico com número atômico 6, não metálico e tetravalente. Fundamental para uma série de relevantes estruturas biológicas, pode ser encontrado tanto em materiais orgânicos quanto inorgânicos, sendo considerado um dos elementos mais versáteis da tabela periódica. Os átomos de carbono podem se ligar, de diversas formas, a outros átomos de carbono ou a outros elementos, além de realizarem hibridizações\* dos tipos  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Essa habilidade de formar diferentes tipos de ligações químicas resulta em várias formas alotrópicas com propriedades físicas singulares!! (PIERSON, 1993).

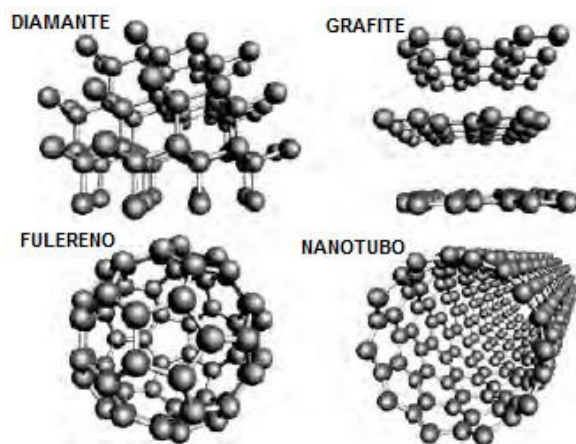


Figura 2.1 - Principais alotropos do carbono (adaptado de SCHWARZ et al., 2004).

Podendo ser encontrado na forma amorfa ou cristalina, seus alotropos compreendem desde um dos materiais mais duros que se conhece, o diamante, até um dos mais frágeis, o grafite (formado pela superposição de folhas de grafeno). Até

---

\* O átomo de carbono possui configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^2$  no estado fundamental. A combinação de elétrons do orbital  $2s$  com elétrons do orbital  $2p$  é chamada de hibridização  $sp^n$  dos átomos de carbono, onde  $n = 1, 2, 3$ .

!! Como resultado das diferentes maneiras em que os átomos estão ligados, os materiais de carbono diferem na dureza e propriedades elétricas.

1985, acreditava-se que havia apenas estas duas formas cristalinas do carbono elementar, até que químicos observaram a existência de estruturas ocas de carbono com a forma de bola de futebol, os fulerenos (KROTO et al., 1985). Em 1991, foi a vez da demonstração da existência dos nanotubos de carbono (IIJIMA, 1991), moléculas cilíndricas de carbono com diâmetros da ordem de um nanometro. Átomos de carbono também podem combinar-se em outros tipos de estruturas, tais como fibras, nanofitas, entre outros. Em 2004, se obteve, pela primeira vez, um único plano de grafite isolado, o grafeno (NOVOSELOV et al., 2004), material estável e flexível que promete uma revolução na indústria de semicondutores. Grafeno, fulerenos e nanotubos vêm ganhando prestígio como materiais estratégicos para utilização em nanotecnologia (MOSTOFIZADEH et al., 2011).

## 2.1 Nanotubos de carbono

Um nanotubo de parede única (SWCN – *single-walled carbon nanotube*) (IIJIMA & ICHIHASHI, 1993; BETHUNE et al., 1993) pode ser definido teoricamente por uma folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica formando uma estrutura considerada unidimensional (devido à sua grande razão comprimento/diâmetro). Devido à combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia, os nanotubos de carbono possuem propriedades térmicas, químicas e eletrônicas notáveis, além de serem compostos altamente rígidos (na direção longitudinal), flexíveis (na direção radial) e resistentes à ruptura sob tração (AJAYAN, 1999).

Considerando-se uma folha de grafeno enrolada, o início e o fim da base de enrolamento constituem o vetor quiral  $\vec{C}_h$ , que conecta dois sítios cristalograficamente equivalentes ao longo da circunferência do nanotubo.  $\vec{C}_h$  é definido por

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m), \quad (n, m \text{ são inteiros, } 0 \leq |m| \leq n), \quad (2.1)$$

onde os vetores da base do grafeno  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  no espaço real, dados em coordenadas

$(x,y)$ , são  $\left(\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)a, \frac{a}{2}\right)$  e  $\left(\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)a, -\frac{a}{2}\right)$ , respectivamente, e  $a^\perp$  é a constante de rede igual a 2,46 Å. A cada par  $(n,m)$  corresponde uma certa quiralidade ou simetria de nanotubo. Nanotubos com  $n=m$  ( $\vec{C}_h = (n,n)$ ) são denominados *armchair* e nanotubos com  $m=0$  ( $\vec{C}_h = (n,0)$ ) são denominados *zigzag*. Ambos os tipos são nanotubos aquirais. Os demais nanotubos  $(n,m)$  são denominados do tipo *chiral*.

O ângulo entre os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ , denominado ângulo quiral  $\theta$ , denota o ângulo de inclinação dos hexágonos em relação ao eixo do nanotubo, especificando a simetria espiral. Devido à rede hexagonal, possui valores que podem variar entre 0 e 30°, sendo que a expressão para  $\cos \theta$ ,

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}, \quad (0 \leq \theta \leq 30^\circ), \quad (2.2)$$

relaciona  $\theta$  aos inteiros  $(n,m)$ . Quando  $\theta=0$ ,  $m=0$ , correspondendo a um nanotubo *zigzag*. Quando  $\theta=30^\circ$ ,  $m=n$ , correspondendo ao *armchair*. Para valores intermediários de  $\theta$ , o nanotubo correspondente é do tipo *chiral*.

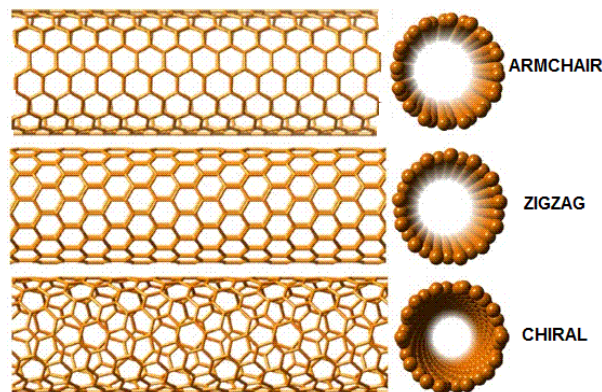


Figura 2.2 - Classificação dos nanotubos de carbono.

<sup>⊥</sup>  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{c-c} = \sqrt{3} \cdot 1,42 = 2,46$



Devido à simetria axial, a célula unitária do nanotubo se repete periodicamente ao longo do seu eixo. Faz-se necessário, então, definir o vetor translação  $\vec{T}$  para descrever a célula unitária de um nanotubo na direção axial a partir dos vetores da rede do grafeno, uma vez que o vetor quiral  $\vec{C}_h$  define a direção em torno do qual o nanotubo será enrolado. O vetor translação  $\vec{T}$  é paralelo ao eixo do tubo e normal ao vetor quiral  $\vec{C}_h$ , sendo definido por

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2), \quad t_1 = \frac{2m+n}{dR}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{dR}, \quad (2.3)$$

onde  $dR$  é o máximo divisor comum (MDC) entre  $2m+n$  e  $2n+m$ .

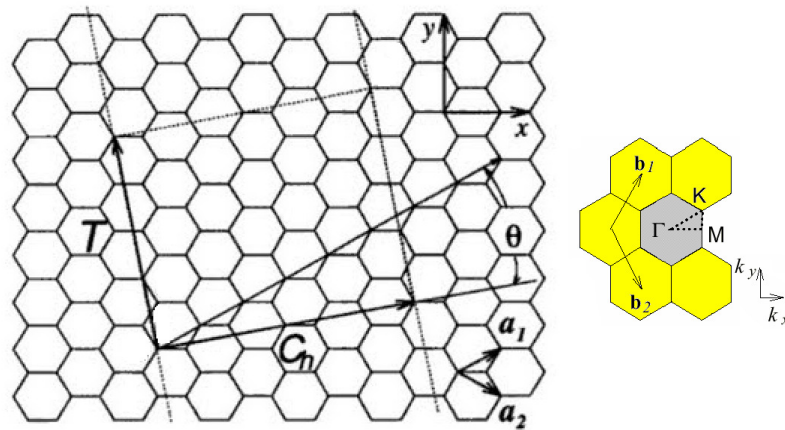


Figura 2.3 - Folha de grafeno, onde  $T$  é o vetor translação,  $C_h$  o vetor quiral e  $\theta$  o ângulo quiral. Os vetores do espaço real para o grafeno estão representados na folha, e os vetores da rede recíproca estão representados na figura em amarelo à direita.

Além de definir os vetores quiral  $\vec{C}_h$  e translação  $\vec{T}$ , os pares  $(n, m)$  determinam outra propriedade da estrutura atômica de um nanotubo de carbono, o diâmetro  $d_t$ , que é dado por

$$d_t = L/\pi, \quad L = |\vec{C}_h| = \sqrt{\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h} = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (2.4)$$

onde  $L$  é o comprimento circunferencial do nanotubo.

A área da célula unitária é definida pelo produto vetorial  $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$ , que dividido

pela área de um hexágono  $(|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|)$ , determina o número de hexágonos por célula unitária  $N$  em função de  $(n, m)$ ,

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{dR} = \frac{2L^2}{a^2 dR}, \quad (2.5)$$

sendo que cada hexágono contém dois átomos de carbono.

Na rede direta, o vetor  $\vec{R}$  (vetor simetria) é usado para gerar as coordenadas dos átomos de carbono em um nanotubo. Este é definido tendo a menor componente na direção de  $\vec{C}_h$ , podendo ser expresso como:

$$\vec{R} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 \equiv (p, q), \quad (p, q \text{ são inteiros}), \quad (2.6)$$

Por operações de simetria

$$N\vec{R} = \vec{C}_h + M\vec{T}, \quad (2.7)$$

onde  $M = mp - nq$ , sendo um número inteiro que denota o número de vetores  $\vec{T}$ .

Na rede recíproca, os vetores  $\vec{K}_2$  ao longo do eixo e  $\vec{K}_1$  ao longo da circunferência do tubo, são obtidos pela relação

$$R_i K_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.8)$$

onde vemos que

$$\begin{aligned} \vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 &= 2\pi, & \vec{T} \cdot \vec{K}_1 &= 0, \\ \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 &= 0, & \vec{T} \cdot \vec{K}_2 &= 2\pi, \end{aligned}$$

de onde obtemos as expressões para  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$ :

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2), \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2) \quad (2.9)$$

$\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são os vetores da rede recíproca do grafeno, Figura 2.3. Os vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são, respectivamente,  $\left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}\right)$  e  $\left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a}\right)$ \* (SAITO et al., 1998).

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono são também bem descritas considerando o enrolamento da folha de grafeno. Entretanto, o grafeno, que é considerado um semimetal ou semiconductor de  $gap^\ddagger$  nulo, tem seus estados

---

\* A constante de rede no espaço recíproco é  $\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$ .

‡  $Gap$  é a lacuna de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução (no caso de bandas de energia), ou a diferença entre o HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) (no caso de níveis de energia).

eletrônicos sensíveis às condições de contorno periódicas atribuídas ao enrolamento para se gerar um nanotubo. Sendo assim, os SWCN podem sofrer mudanças em seu caráter, podendo ser metálicos ou semicondutores, dependendo de seus aspectos geométricos. Além do mais, nanotubos não são estruturas planares como o grafeno que possui hibridização do tipo  $sp^2$ . O efeito de curvatura leva a distorções nas direções dos orbitais, resultando em um padrão de hibridização  $sp^{2+\alpha}$  ( $0 < \alpha < 1$ ), onde  $\alpha$  é relacionado com o grau de curvatura da superfície (ENDO et al., 1996).

No grafeno, para cada átomo de carbono tetravalente, observamos três ligações fortes  $\sigma$ , associadas às hibridizadas  $sp^2$ , e uma ligação fraca  $\pi$ , associada ao orbital  $2p_z$  perpendicular ao plano. É suficiente considerar, numa primeira aproximação, somente as bandas de energia  $\pi$ , para a determinação das propriedades eletrônicas do grafeno, uma vez que os elétrons de valência  $\pi$  são os mais relevantes para os fenômenos de transporte e definição das propriedades físicas e químicas na maioria das nanoestruturas de carbono.

Devido à relação comprimento/diâmetro, os nanotubos podem ser considerados como se tivessem comprimento infinito. Sendo assim, efeitos de borda são desprezíveis e as condições de contorno resultam na quantização dos estados eletrônicos na direção circunferencial do nanotubo, enquanto que na direção axial, eles são contínuos. Assim, as bandas de energia consistem de um conjunto de relações de dispersão de energia unidimensionais que são seções transversais daquelas para o grafite bidimensional (grafeno). Dependendo se há bandas de energia cruzando o nível de Fermi ou não, o nanotubo pode ser metálico ou semicondutor, respectivamente. A condição de “metallicidade” ocorre se as linhas de corte<sup>†</sup> cruzam os pontos  $K$  na zona de Brillouin, onde as bandas ligantes ( $\pi$ ) e antiligantes ( $\pi^*$ ) se tocam no grafeno, sendo pontos de alta simetria. Se uma linha de corte para um nanotubo particular passar através de um ponto  $K$  na zona de Brillouin, é esperado que este nanotubo também apresente um cruzamento de bandas, tendo um comportamento metálico. Entretanto, se nenhuma linha de corte passa através de um ponto  $K$ , é esperado um comportamento semicondutor, com

---

<sup>†</sup> Linhas de corte são linhas equidistantes paralelas ao eixo do nanotubo, que cortam a relação de dispersão de energia 2D para se obter a dispersão de energia 1D. Resultam da quantização circunferencial, sendo consideradas “pontos permitidos  $\bar{k}$ ”.

um *gap* de energia limitado entre as bandas de condução e de valência (SAITO et al., 1998). A Figura 2.4 ilustra as linhas de corte na zona de Brillouin.

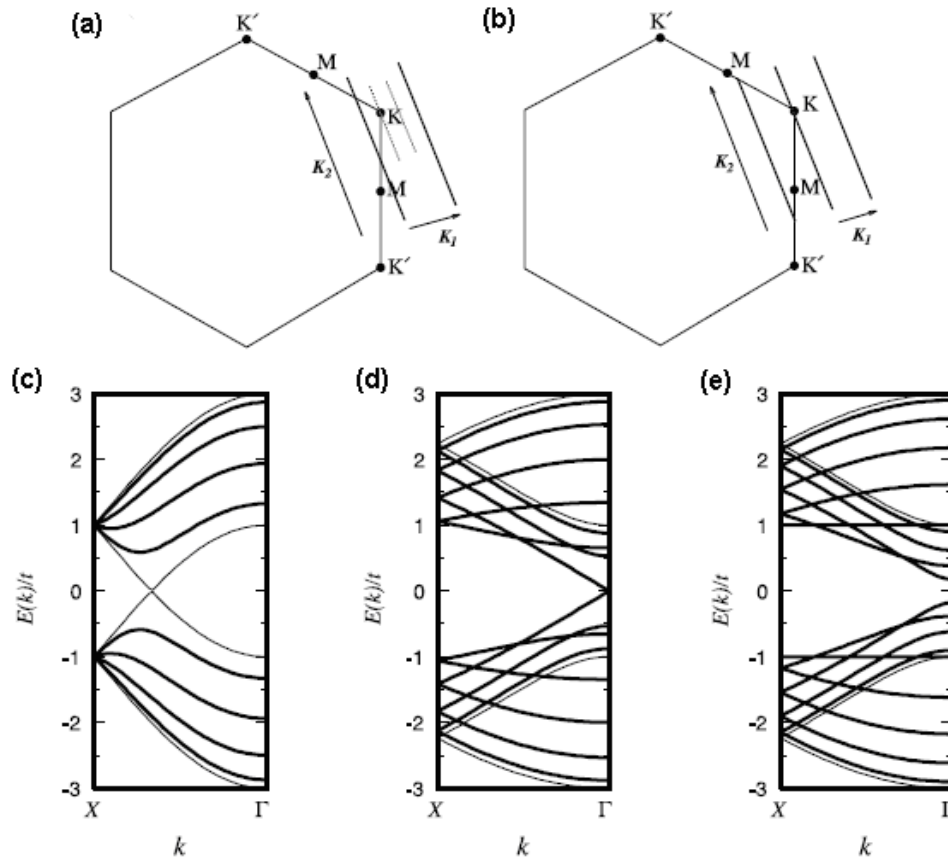


Figura 2.4 - Ilustração das linhas de corte na zona de Brillouin para tubos (a) semicondutores e (b) metálicos; e estruturas de bandas de energia para os nanotubos (c) *armchair* (5,5) metálico, (d) *zigzag* (9,0) semicondutor de *gap* quase nulo e (e) *zigzag* (10,0) semicondutor (adaptado de KROTO et al., 1985).

O caráter metálico ou semicondutor do nanotubo é determinado pelos índices  $(n, m)$ , já que os vetores de onda permitidos  $\vec{k}$  também têm dependência com esses índices. Todos os nanotubos de carbono do tipo *armchair*  $(n, n)$  são metálicos. Aqueles em que  $n - m$  é igual a um múltiplo de 3 são semimetálicos ou semicondutores com *gap* quase nulo. Todos os demais são semicondutores (SAITO et al., 1992). Em nanotubos semicondutores, o *gap* de energia apresenta uma dependência com o inverso do diâmetro dos tubos, de modo que em nanotubos de menor raio, a pronunciada curvatura induz um *gap* maior. No caso de nanotubos

semimetálicos ou semicondutores com *gap* quase nulo (aqueles em que  $n - m = 3q$ ,  $q = \text{inteiro}$ ), a curvatura provoca distorções nas ligações entre os átomos de carbono, abrindo um *gap* da ordem de  $1/d^2$ . Essa abertura do *gap* é atribuída ao efeito de curvatura que reduz o *overlap* (sobreposição) dos orbitais  $\pi$ , causando um pequeno deslocamento do vetor  $\vec{k}$  que não passa mais pelo ponto  $K$  na zona de Brillouin (ODOM et al., 1998).

As singulares propriedades de transporte eletrônico dos SWCN têm despertado considerável interesse experimental e teórico, devido à possibilidade de inúmeras aplicações em nanoeletrônica. No caso de nanotubos perfeitos<sup>§</sup>, o movimento eletrônico é quantizado, onde um regime de condutância balística tem sido observado (JAVEY et al., 2003; WHITE & TODOROV, 1998), tendo o processo de espalhamento inelástico negligenciado. Os nanotubos se comportam como fios quânticos (TANS et al., 1997), onde os elétrons se movem pelo nanofio elasticamente, com uma probabilidade de transmissão eletrônica ao longo do tubo igual a 1 (FRANK et al., 1998). No regime de transporte balístico<sup>¶</sup>, a condutância é independente do comprimento do fio, uma vez que a região de espalhamento é menor que o livre caminho médio eletrônico. Nesse regime, não há dissipação de energia no condutor, sendo que toda energia é dissipada nos contatos elétricos que conectam o condutor balístico a elementos macroscópicos. Isso ocorre mesmo na presença de impurezas ou defeitos na superfície do tubo, onde efeitos de espalhamento devem ser levados em conta. No entanto, o mecanismo de espalhamento afeta os coeficientes de transmissão, reduzindo a condutância que deixa de ser quantizada.

Além de possíveis aplicações em nanoeletrônica, os nanotubos são atrativos para aplicações químicas e biológicas, graças à sua suscetibilidade para interações químicas devido à relação diâmetro/superfície e hibridizações  $\sigma - \pi$ . Duas principais fontes de reatividade nos SWCN são a curvatura da geometria e o desemparelhamento dos orbitais  $\pi$ . A curvatura na extremidade de nanotubos com pontas fechadas conduz a uma modificação dos orbitais moleculares dos átomos de

---

<sup>§</sup> Um nanotubo perfeito é livre de defeitos, contendo apenas hexágonos e átomos de carbono, com diâmetro que varia de 0,4 nm até dezenas de nanômetros e com hibridizações  $\sigma - \pi$  devido aos efeitos de curvatura.

<sup>¶</sup> No transporte balístico, os elétrons passam pelo condutor sem nenhuma obstrução ou resistência, não sofrendo espalhamento.

carbono e a um deslocamento da densidade eletrônica para a parte externa do tubo, correspondendo a uma reatividade realçada na superfície exterior. Sendo assim, nanotubos fechados têm suas pontas ainda mais reativas, onde os átomos de carbono têm o caráter próximo à  $sp^3$  (LOISEAU et al., 2006). Outros parâmetros também afetam a reatividade, como ordem estrutural, vacâncias, índices de impureza, etc. Além do mais, nanotubos podem apresentar comportamentos de adsorção molecular e transferência de carga (MEYYAPPAN, 2005), sendo que alguns elementos tendem a se ligar aos átomos de carbono (oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, entre outros) introduzindo novas funcionalidades que modificam a química de superfície do carbono, como, por exemplo, sua solubilidade<sup>5</sup> e comportamento de adsorção, sugerindo novas aplicações. Esta sensibilidade dos nanotubos à presença de outras moléculas pode tanto comprometer medidas de suas propriedades, quanto possibilitar o uso destes como sensores químicos nanométricos.

Os nanotubos de carbono são similares, em tamanho, a muitas espécies biológicas, tendo importantes implicações no desenvolvimento de nanomateriais para aplicações médicas e farmacêuticas, incluindo biosensores, veículos de entrega de drogas e novos biomateriais. Entretanto, para o uso com êxito desses sistemas incorporados a dispositivos biomédicos, é de extrema relevância conhecer suas biocompatibilidades em contato com o organismo e suas funcionalidades biológicas. Não há completo entendimento dos efeitos dos nanotubos ao corpo humano, mas sabe-se, até o momento, que nanotubos puros apresentam certa toxicidade, porém, quando funcionalizados, apresentam boa compatibilidade biológica (SMART et al., 2006).

A hidrofobicidade dos nanotubos introduz um obstáculo na utilização em componentes biomédicos, uma vez que a maioria dos solventes compatíveis com os fluidos biológicos é aquosa (JIA et al., 2005). Para contornar esse problema de insolubilidade, tem sido utilizado o processo de funcionalização, processo este que possibilita o controle e alterações nas propriedades originais dos nanotubos, através da interação destes com átomos, moléculas ou grupos funcionais. Por outro lado, a hidrofobicidade dos nanotubos pode permitir que moléculas hidrofóbicas (ou com

---

<sup>5</sup> Os nanotubos de carbono são hidrofóbicos e não apresentam comportamento solúvel para solventes mais aquosos.

grupos hidrofóbicos) interajam mais fortemente com o tubo do que com as moléculas solventes, sendo que esta propriedade é interessante para o uso de nanotubos como carreadores de fármacos (SMART et al., 2006).

A funcionalização de nanotubos de carbono também é uma importante ferramenta para superar inconvenientes oriundos de sua estabilidade devido à aromaticidade e às fortes ligações  $sp^2$  entre seus átomos de carbono. Ela pode ser feita através das paredes do nanotubo, suas pontas ou por encapsulamento, por meio de adsorção<sup>#</sup> de átomos ou moléculas diretamente, dopagens substitucionais<sup>∅</sup> (SOUZA FILHO & FAGAN, 2007), deformações (FAGAN et al., 2003) ou adsorção de grupos químicos funcionais (VELOSO et al., 2006). O sistema ligante pode, ainda, ser removido do nanotubo, através do processo de defuncionalização (SUN et al., 2002), sendo uma propriedade essencial para o desenvolvimento de dispositivos à base de nanotubos para entrega de fármacos ou sensores reversíveis de moléculas (TASIS et al., 2006).

## 2.2 Nanofitas de carbono

A recente descoberta experimental do grafeno bidimensional com apenas um átomo de espessura permitiu a produção de estreitas fitas de grafeno, chamadas de *nanoribbons* ou nanofitas. São as nanofitas que possibilitam a aplicação do grafeno em um dispositivo, além de permitirem a abertura de um *gap* (dependendo do tipo de fita) no sistema, pelo efeito do confinamento eletrônico ao cortar o grafeno (RIGO, 2010). Estas nanofitas de grafeno quase unidimensionais são a mais nova adição à “nanofamília” do carbono. Enquanto estes materiais partilham muitas propriedades com seus “parentes mais antigos”, os nanotubos (e grafeno), outros efeitos surgem nas nanofitas devido à largura e à geometria de suas bordas

---

<sup>#</sup> A adsorção de átomos, moléculas ou grupos funcionais na superfície do nanotubo pode se dar quimicamente (*chemisorption*), onde há a formação de ligação covalente entre o nanotubo e o átomo (molécula) adsorvido(a), alterando as propriedades intrínsecas do nanotubo, ou fisicamente (*physisorption*), onde a interação é não-covalente, mais fraca, e tem a vantagem de preservar a estrutura eletrônica da superfície do nanotubo, uma vez que a estrutura  $sp^2$  e a união dos átomos de carbono no tubo são mantidas.

<sup>∅</sup> Onde átomos dopantes substituem átomos de carbono na rede.

(NAKADA et al., 1996; EZAWA, 2006). Estas podem ser obtidas de nanotubos desenrolados<sup>o</sup> (KOSYNKIN et al., 2009; JIAO et al., 2009), Figura 2.5, ou estreitas fitas de grafeno, sendo que a quebra de simetria na direção transversal quando o nanotubo é desenrolado para formar uma fita introduz novas características interessantes. Em comparação com os nanotubos de carbono, as nanofitas de grafeno podem ser (e aqui serão) chamadas de nanofitas de carbono. Uma fita *zigzag* pode ser pensada como um nanotubo *armchair* desenrolado, e uma fita *armchair*, pode ser pensada com um nanotubo *zigzag* desenrolado.

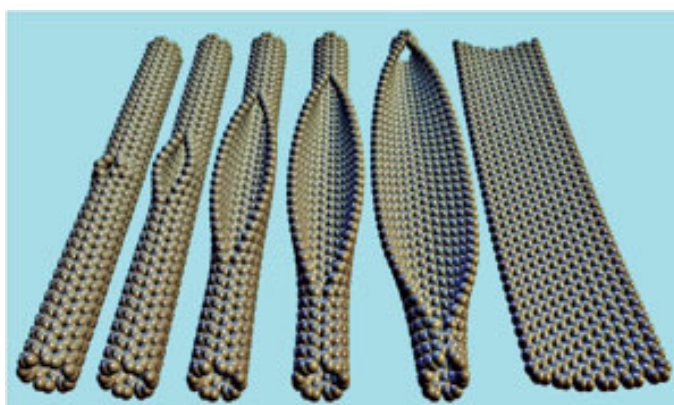


Figura 2.5 – Nanofita obtida pelo desenrolamento de um nanotubo (KOSYNKIN et al., 2009).

Uma propriedade interessante que queremos destacar é o fato de a rede hexagonal do grafeno, e, conseqüentemente, das nanofitas e dos nanotubos não consistir numa rede de Bravais. Estes materiais são constituídos de duas diferentes sub-redes (que podem ser vistas como redes triangulares), necessitando de dois átomos na base de sua célula unitária, os quais representaremos por branco e preto na Figura 2.6. Uma nanofita de borda *zigzag* possui átomos de carbono inequivalentes em suas bordas, Figura 2.6 (a) (onde a borda direita é composta por apenas átomos pretos, e a esquerda, apenas átomos brancos), enquanto que a nanofita de borda *armchair* possui suas bordas equivalentes, Figura 2.6 (b).

---

<sup>o</sup> Muitas das propriedades dos nanotubos se estendem às nanofitas, uma vez que elas podem ser obtidas de seu desenrolamento.



Portanto, espera-se que diferentes comportamentos possam ser observados nas nanofitas de carbono *zigzag* e *armchair*.

Os estados eletrônicos das nanofitas dependem fortemente da geometria de suas bordas. As fitas de borda *zigzag* apresentam estados de borda localizados com energias próximas ao nível de Fermi (FUJITA et al., 1996), originários dos orbitais moleculares  $p_z$  ( $\pi$ ) não ligados dos átomos de carbono da borda. As fitas *zigzag*, ao contrário dos nanotubos *armchair* que são sempre metálicos, em seus estados mais estáveis apresentam um alinhamento dos momentos magnéticos das bordas, podendo ser semicondutoras ou metálicas, dependendo do ordenamento de spin (SON et al., 2006; PISANI et al., 2007). Já para o caso das nanofitas *armchair*, diferentemente dos seus nanotubos correspondentes<sup>≡</sup>, estas são sempre semicondutoras (SON et al., 2006), com *gaps* de energia que variam com o inverso da largura da fita (BARONE et al., 2006).

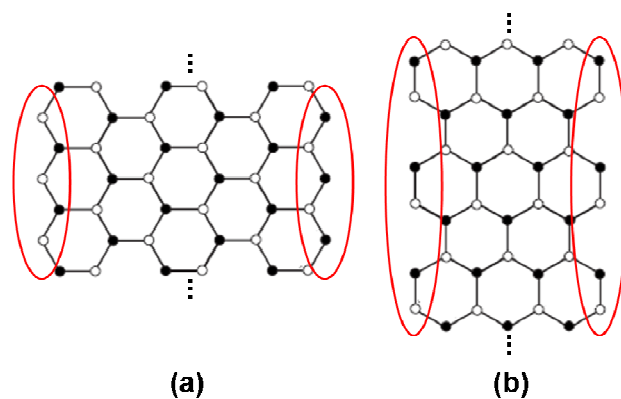


Figura 2.6 - Nanofitas de carbono de bordas (a) *zigzag* e (b) *armchair*.

Diante de tantas características singulares, os nanotubos e as nanofitas de carbono despertam o interesse da comunidade científica para uma variedade de aplicações em diversas áreas. A nanotecnologia representa uma promessa para melhorar a qualidade de vida do homem moderno. A expectativa é que ela possa

<sup>≡</sup> Como foi dito na seção 2.1, os nanotubos de carbono *zigzag* podem ser metálicos ou semicondutores.

produzir produtos mais eficientes e econômicos, com menor gasto de energia e menor agressão ao meio ambiente. Entretanto, para que os produtos “nano” cheguem às prateleiras, é necessário ainda enfrentar grandes desafios de problemas até então não solucionados, como transformar nanociência em nanotecnologia.

Nos últimos anos, os nanomateriais já penetram o mercado consumidor; mas aplicações de grande volume requerem maiores quantidades de nanomateriais qualificados para uso. A falta de reprodutibilidade dos resultados e o fato de que resultados de teste são frequentemente obtidos de sistemas distantes da realidade dificulta a transferibilidade das aplicações da nanociência (SCHWARZ et al., 2004). Além do mais, nanotubos de boa qualidade têm custo elevado e o crescimento controlado com o diâmetro e helicidade desejados também é um desafio, dificultando, ainda, a disponibilidade de matérias-primas em grandes quantidades. Confiabilidade e tempo de vida útil dos produtos “nano” são também aspectos quase desconhecidos e essenciais para a nanotecnologia.

Os possíveis riscos da nanotecnologia à saúde e ao meio ambiente vêm preocupando muitos países, porém os meios para avaliar estes riscos não foram ainda bem desenvolvidos. Até o momento, estudos realizados mostram-se inconclusivos ou contraditórios, sendo que a pesquisa com relação à biocompatibilidade dos nanotubos de carbono se apresenta como ponto crucial para sua aplicação em biomedicina.

Mesmo com tantas barreiras, não há dúvida entre a comunidade científica de que as pesquisas em nanociência devem ser continuadas e cada vez mais aprofundadas, tendo, os nanotubos e as nanoestruturas de carbono, potenciais aplicações em diversas áreas da tecnologia. Para isto, é esperado que a modelagem e a simulação computacional continuem exercendo um papel decisivo, como exercem desde a descoberta dos primeiros materiais “nano”, de onde se obtêm muitos dos dados disponíveis atualmente.



## 3 METODOLOGIA

Nos últimos anos, a simulação computacional vem assumindo um papel cada vez mais importante na aquisição do conhecimento, por meio do uso de modelos que possam quantificar e compreender determinados eventos. Esta consiste de uma área de conhecimento interdisciplinar, que trata da aplicação de modelos matemáticos à análise, entendimento e estudo da fenomenologia de problemas científicos complexos, através da elaboração de códigos computacionais para obtenção das soluções que descrevem os sistemas que se pretende estudar. A simulação é um meio de conectar teorias com experimentação, de prever resultados experimentais ou de realizar “experiências” de outro modo inacessíveis. Simulações precisas das propriedades dos sólidos e moléculas reais requerem uma excelente representação do comportamento dos componentes de tais sistemas para que as previsões possam ser feitas com razoável nível de confiança. Para isto, tem-se utilizado os métodos da mecânica quântica<sup>▼</sup> para o estudo de sistemas contendo até algumas centenas de átomos. Estes sistemas requerem uma solução precisa da equação de Schrödinger, que em si é facilmente construída para um sistema de muitos corpos. Entretanto, devido às limitações metodológicas, é extremamente complicado, ou até mesmo impossível, resolver diretamente a equação de Schrödinger além dos sistemas mais simples sem que se faça uso de aproximações. Ao longo deste capítulo, discutiremos as aproximações e as ferramentas de cálculo utilizadas para a realização deste trabalho.

### 3.1 Cálculo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas

Para o cálculo das propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas estudados neste trabalho, utilizamos uma abordagem de primeiros princípios na realização dos cálculos. Nesta seção vamos descrever como resolvemos a equação

---

<sup>▼</sup> Os métodos derivados da mecânica quântica constituem os métodos *ab initio* ou de primeiros princípios, sendo métodos puramente teóricos. Os métodos *ab initio* são os que resolvem com maior aproximação a equação de Schrödinger, mas são os que também têm mais elevado custo computacional.

de Schrödinger para sistemas de muitos elétrons.

### 3.1.1 Equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística para um sistema qualquer pode ser escrita de forma geral como

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

onde

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_i(\vec{R}) + \hat{V}_i(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ie}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.2)$$

sendo  $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$  o operador hamiltoniano do sistema,  $\hat{T}_i(\vec{R}) = \sum_k \frac{P_k^2}{2M_k}$  o operador

energia cinética dos íons,  $\hat{V}_i(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \frac{Z_k Z_{k'}}{|\vec{R}_k - \vec{R}'_{k'}|}$  o potencial de interação íon-íon,

$\hat{T}_e(\vec{r}) = \sum_i \frac{P_i^2}{2}$  o operador energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_e(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  a energia

de interação elétron-elétron,  $\hat{V}_{ie}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{ki} \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$  o potencial de interação íon-elétron

e  $E$  o valor numérico da energia descrita pelo estado  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ .

Ao resolver a equação de Schrödinger, cada solução é dada por uma função de onda  $\Psi$ , que corresponde um nível quantizado de energia. Esta solução consiste numa ferramenta matemática utilizada pela mecânica quântica para se determinar as propriedades físicas e químicas do elétron naquele nível, o estado e os valores esperados das grandezas físicas de um sistema físico qualquer (EISBERG & RESNICK, 1979).

### 3.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Sabemos que a matéria é composta de núcleos positivamente carregados e de elétrons. Logo, devemos considerar o fato que os núcleos são milhares de vezes

mais pesados que os elétrons\*. Conseqüentemente, os elétrons são muito mais velozes que os núcleos, “percebendo” os núcleos como imóveis. Como uma boa aproximação, pode-se considerar que os elétrons em uma molécula se movem em um campo fixo formado pelos núcleos. Isto possibilita que abordemos os movimentos eletrônico e nuclear separadamente. Esta é a hipótese básica da aproximação de Born-Oppenheimer (BORN & OPPENHEIMER, 1927), e é quase que, invariavelmente, a primeira simplificação em qualquer aplicação da mecânica quântica a moléculas e cristais. Desacoplando a função de onda de muitos corpos como um produto de funções de onda, temos:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{R})\chi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.3)$$

onde  $\phi(\vec{R})$  é a função de onda dependente das posições nucleares (função de onda iônica) e  $\chi(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de distribuição dos elétrons para um arranjo nuclear fixo (função de onda eletrônica).

Substituindo (3.3) na equação (3.1) e fazendo a separação de variáveis, temos:

$$\hat{H}_{e+i}\chi(\vec{r}, \vec{R}) = \left[ \hat{V}_i(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ie}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \chi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{e+i}\chi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.4)$$

$$\left[ \sum_k \frac{P_k^2}{2M_k} + E_{e+i}(\vec{R}) \right] \phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R}), \quad (3.5)$$

sendo  $\hat{H}_{e+i}$  o operador hamiltoniano eletrônico (para elétrons num arranjo nuclear fixo) e  $E_{e+i}$  a energia de Born-Oppenheimer do sistema. A imposição da expressão (3.3) tem como consequência a separação da equação de Schrödinger (3.1) em uma equação eletrônica (3.4) e uma equação para o movimento nuclear (3.5) (resolvida classicamente), sendo a descrição dos movimentos nucleares e eletrônicos feita separadamente. A equação (3.4) descreve a dinâmica dos elétrons, mas tampouco pode ser resolvida sem o uso de aproximações. A aproximação de Born-Oppenheimer é extremamente útil e utilizada na maioria dos estudos teóricos (SOLER et al., 2002; VIANNA et al., 2004). Dentre as outras simplificações a serem incluídas está a teoria do funcional da densidade para modelar as interações elétron-elétron, a teoria do pseudopotencial para modelar as interações elétron-íon, supercélulas para modelar a geometria do sistema e técnicas de minimização para otimizar as coordenadas atômicas.

---

\*  $m_{\text{elétron}} = 9,1096 \times 10^{-31}$  kg e  $m_{\text{próton}} = 1,6726 \times 10^{-27}$  kg (POOLE, 2004).

### 3.1.3 Teoria do Funcional da Densidade

Num sistema com grande número de constituintes, para abordar o problema eletrônico, a função de onda  $\Psi$  exerce papel fundamental. Entretanto, para resolver este problema, a equação de Schrödinger de  $N$  elétrons com a função de onda de  $3N$  variáveis pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente 3 variáveis. Esta solução da equação de Schrödinger para sistemas de muitos elétrons, que tem como variável fundamental a densidade eletrônica em detrimento da função de onda, constitui a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *density functional theory*). A ideia deste tipo de abordagem iniciou-se na década de 20, com os trabalhos independentes de Thomas (THOMAS, 1927), em 1927, e Fermi (FERMI, 1928), em 1928, porém a teoria foi consolidada somente em 1964 com o trabalho de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG & KOHN, 1964) que propuseram os teoremas que embasam a DFT. Um importante avanço na aplicabilidade da DFT foi feito por Kohn e Sham (KOHN & SHAM, 1965) em 1965, e sua aplicação em cálculos de estrutura eletrônica de moléculas e estruturas de bandas de sólidos vem crescendo consideravelmente.

A DFT é uma das mais eficientes ferramentas para cálculos *ab initio*, proporcionando um tempo de execução e custo computacional relativamente baixos em comparação com os métodos Monte Carlo Quântico (LESTER & BARNETT, 1998) ou Hartree-Fock (SLATER, 1951).

#### 3.1.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Hohenberg e Kohn (HOHENBERG & KOHN, 1964) estabeleceram a conexão entre a densidade eletrônica e a equação de Schrödinger para muitos corpos. Eles mostraram que calculando-se uma forma universal para o funcional da densidade de um sistema de elétrons no estado fundamental interagindo com um potencial externo, pode-se obter a energia do estado fundamental. A DFT é fundamentada nos teoremas de Hohenberg e Kohn.

Em seu artigo de 1964, Hohenberg e Kohn (HOHENBERG & KOHN, 1964)

consideram um sistema de  $N$  elétrons descrito pelo hamiltoniano<sup>1</sup> não-relativístico:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} ,$$

onde  $\hat{T}$  é o operador energia cinética de partículas não-interagentes,  $\hat{V}$  o potencial sentido pelos elétrons devido à presença dos núcleos, e  $\hat{U}$  representa todos os efeitos de interação elétron-elétron, incluindo todas as correlações, bem como a correção na energia devida aos efeitos de troca e correlação.

Originalmente, supôs-se que o estado fundamental é não-degenerado. A energia total do sistema é, então, dada por

$$E_o = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle .$$

**Teorema 1 - A densidade como variável básica:** *O potencial externo  $v(\vec{r})$  é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , a menos de uma constante aditiva.*

**Corolário 1:** Uma vez que o hamiltoniano é inteiramente determinado, exceto pela variação constante na energia, a densidade eletrônica de muitos corpos para todos os estados são determinadas. Conseqüentemente, todas as propriedades do sistema são completamente determinadas, dada somente a densidade do estado fundamental.

**Prova:** Dados dois potenciais externos  $v(\vec{r})$  e  $v'(\vec{r})$  que determinam dois hamiltonianos  $\hat{H}$  e  $\hat{H}'$ , descritos pela mesma densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , temos, então, para duas funções  $\Psi$  e  $\Psi'$ ,

$$\begin{aligned} E_o < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ E_o < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= E_o' + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d^3\vec{r} \end{aligned}$$

Da mesma forma,

$$\begin{aligned} E_o' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ E_o' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= E_o + \int \rho(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] d^3\vec{r} \end{aligned}$$

Somando-se as duas equações acima, temos como resultado o paradoxal  $E_o + E_o' < E_o' + E_o$ . Isto significa que não existe outro potencial externo  $v'(\vec{r})$  tal que origine a mesma densidade eletrônica do estado fundamental.  $v(\vec{r})$  é um funcional único de  $\rho(\vec{r})$ .

A densidade de carga é representada por

---

<sup>1</sup> Note que a partir de agora estamos tratando do hamiltoniano eletrônico.



$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.6)$$

e a energia como funcional da densidade para um dado potencial externo  $v(\vec{r})$  fica:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + F[\rho], \quad (3.7)$$

onde  $F[\rho]$  é um funcional universal, válido para qualquer sistema de elétrons e qualquer potencial externo e é dado por:

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho]. \quad (3.8)$$

**Teorema 2 - O princípio variacional:** *A energia do estado fundamental  $E[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(\vec{r})$  exata.*

**Corolário 2:** O funcional  $E[\rho]$  sozinho é suficiente para determinar a exata energia e densidade do estado fundamental. Geralmente, estados excitados de elétrons devem ser determinados por outros meios (MARTIN, 2004).

**Prova:** A energia calculada para qualquer densidade  $\rho'(\vec{r})$  que não seja a densidade do estado fundamental nunca será menor que a energia do estado fundamental.

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

Confome o primeiro teorema, esta equação pode ser escrita como

$$\langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} | \Psi' \rangle + \int v(\vec{r})\rho_0'(\vec{r})d^3\vec{r} \geq \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \int v(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d^3\vec{r}.$$

Conseqüentemente,

$$E[\rho_0'] \geq E[\rho_0].$$

Portanto, a função de onda  $\Psi_0$  do estado fundamental de um sistema de densidade eletrônica  $\rho_0$  é aquela que minimiza  $\langle \hat{H} \rangle$ . Assim,  $\rho_0$  é, de fato, a densidade eletrônica do estado fundamental.

O mínimo da equação (3.7) é estabelecido com relação a todas as funções densidade  $\rho'(\vec{r})$  associadas com algum outro potencial externo  $v'(\vec{r})$ .

Se  $F[\rho]$  fosse conhecido e um funcional de  $\rho$  suficientemente simples, o problema da determinação da energia do estado fundamental e da densidade em um dado potencial seria bastante simplificado, uma vez que isto requer somente a minimização do funcional de densidade tridimensional. A maior parte das complexidades dos problemas de muitos corpos está associada com a determinação do funcional universal.

Devido às interações coulombianas serem de longo alcance, convém separar a parte clássica da energia de Coulomb de  $F[\rho]$ , escrevendo o funcional universal da seguinte forma:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[\rho], \quad (3.9)$$

onde  $G[\rho]$  é um funcional universal como  $F[\rho]$ .

$E[\rho]$  fica, então

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[\rho]. \quad (3.10)$$

### 3.1.3.2 Equações de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham (KOHN & SHAM, 1965) propuseram que o funcional  $G[\rho]$  poderia ser escrito na forma

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.11)$$

onde  $T[\rho]$  é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\vec{r})$  e  $E_{xc}[\rho]$ <sup>§</sup> é, pela definição de Kohn e Sham, a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade  $\rho(\vec{r})$ .

A condição de mínimo para o funcional da energia deve ser sujeita a um vínculo, fazendo com que o número de elétrons do sistema seja dado corretamente. De acordo com o teorema variacional, o vínculo da carga eletrônica pode ser expresso por

$$\int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} = N \Leftrightarrow \int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} - N = 0. \quad (3.12)$$

Minimizando o funcional (3.10) (com a inclusão do vínculo do número de partículas constante) em relação à densidade eletrônica,

---

<sup>§</sup> A energia de troca e correlação pode ser separada em energia de troca mais a energia de correlação. Para orbitais de uma partícula, o termo de troca provém do princípio de exclusão de Pauli e a correlação vem do fato que, como consequência da interação Coulombiana, os elétrons tendem a se repelir, fazendo com que o movimento de um elétron seja correlacionado ao dos outros. Como tanto a energia de troca quanto a de correlação tendem a manter os elétrons mais afastados uns dos outros, esses dois termos fazem com que a energia do sistema diminua. A expressão exata para essa energia não é conhecida.

$$\delta\{E[\rho] - \mu[\int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} - N]\} = 0, \quad (3.13)$$

obtemos

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T}{\delta\rho} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3\vec{r} = 0, \quad (3.14)$$

onde  $\mu$  é um multiplicador de Lagrange e representa o potencial químico do sistema e  $v_{xc}$  é o potencial de troca (*exchange*) e correlação, dado por

$$v_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (3.15)$$

A solução da equação (3.14) pode ser obtida resolvendo a equação do tipo Schrödinger de uma partícula, que satisfaz (3.6)

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (3.16)$$

onde

$$v_{eff} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + v_{xc}(\rho). \quad (3.17)$$

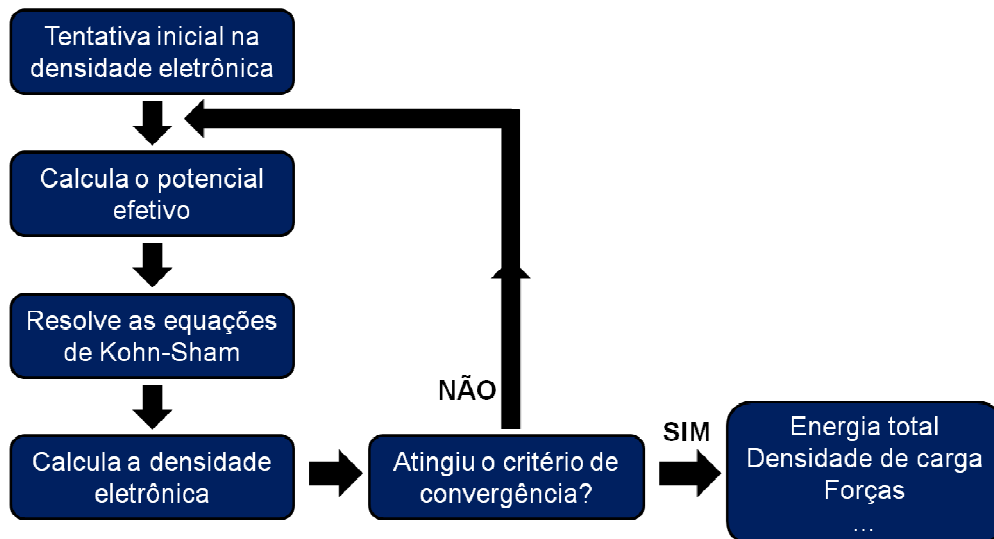


Figura 3.1 - Fluxograma da resolução autoconsistente das equações de Kohn-Sham.

As equações (3.6), (3.16) e (3.17) são conhecidas como equações de Kohn-

Sham e suas soluções são obtidas através de cálculos autoconsistentes (ver Figura 3.1). As funções  $\psi_i(\vec{r})$  são as autofunções da equação de Kohn-Sham (orbitais de Kohn-Sham) e devem ser ortonormalizadas.  $v_{eff}$  é o potencial efetivo de Kohn-Sham.

Através da formulação de Kohn e Sham (KOHN & SHAM, 1965), confirma-se a possibilidade de o problema multieletrônico ser representado por um conjunto equivalente de equações autoconsistentes de um elétron que se move sob a ação de um potencial efetivo produzido pelos outros elétrons.

### 3.1.3.3 Funcionais de Troca e Correlação

Apesar dos teoremas de Hohenberg e Kohn mostrarem que a energia total pode ser escrita como um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental, para resolver este funcional nos resta ainda o problema da energia de troca e correlação, que não tem sua expressão exata conhecida. Os termos de troca e correlação são os termos de interpretação física mais difícil, e para contornar a dificuldade de sua imprecisão, vários esquemas diferentes foram desenvolvidos a fim de se obter de forma aproximada seu funcional. Nas seguintes subseções, serão discutidos os dois tipos de aproximação para a energia de troca e correlação utilizados neste trabalho.

#### 3.1.3.3.1 Aproximação LDA (*Local Density Approximation*)

Esta é uma das aproximações mais utilizadas em DFT, e também a mais simples. Considera-se aqui que os elétrons se comportam como um gás homogêneo com poucas variações de densidade. Cada elemento de volume contribuiria com o termo de troca e correlação como se fosse um sistema com a mesma densidade.

Na forma funcional, para esta aproximação, a energia de troca e correlação é dada por

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (3.18)$$

onde  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  é a energia de troca mais a energia de correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo com densidade  $\rho$ .

A aproximação da densidade local é baseada no modelo do gás uniforme de elétrons, assumindo que o funcional da energia de troca e correlação é puramente local, e para sistemas com densidade eletrônica uniforme, ela é exata. Portanto, espera-se que ela descreva bem sistemas onde a densidade eletrônica varie lentamente com a posição. Entretanto, se a densidade eletrônica for fortemente não uniforme, esta aproximação não fornece bons resultados.

Ceperly e Alder (CEPERLY & ALDER, 1980) conseguiram estimar com precisão os efeitos de correlação para um sistema de gás de elétrons livres usando métodos de Monte Carlo Quântico, tendo seus resultados parametrizados por Perdew e Zunger (PERDEW & ZUNGER, 1981). Esta parametrização tem se mostrado muito eficiente, sendo este o esquema adotado neste trabalho na aproximação LDA.

### 3.1.3.3.2 Aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*)

Um refinamento da aproximação LDA muito utilizado no formalismo da DFT é expressar o funcional  $E_{xc}(\rho)$  em termos do gradiente da densidade de carga. Ao contrário da LDA, a GGA considera aspectos de segunda ordem da densidade eletrônica no cálculo da energia de troca e correlação do elétron. Esta energia irá depender da densidade eletrônica no ponto  $\vec{r}$ , bem como do gradiente da densidade eletrônica nesse ponto, ou seja, da densidade na sua vizinhança infinitesimal, tendo a seguinte forma funcional:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r}))) d\vec{r}. \quad (3.19)$$

Neste caso, o funcional  $\varepsilon_{xc}$ , por ser escrito em termos de duas variáveis ( $\rho$  e  $\nabla\rho$ ) tem sua forma parametrizada muito mais complexa e arbitrária. Devido à arbitrariedade do gradiente, existem várias propostas de parametrização para esta aproximação, entre as quais a mais popular (e utilizada em nossos cálculos com

GGA) é a desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW et al., 1996), descrevendo bem sistemas com variações na densidade eletrônica.

### 3.1.4 Método dos Pseudopotenciais

A partir da aproximação de Born-Oppenheimer, é possível considerar os elétrons de um átomo separadamente:

\* Elétrons circundando o núcleo atômico mais internamente nas camadas preenchidas, sendo fortemente ligados ao núcleo, tendo pouca participação nas ligações químicas (região do caroço).

\* Elétrons de valência, mais externamente, tendo grande participação nas ligações químicas, sendo mais fracamente ligados ao núcleo e, portanto, são os que determinam a maior parte das propriedades físicas dos sólidos ou moléculas.

Para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, é introduzido o método dos pseudopotenciais, onde se faz a substituição dos elétrons do caroço e do forte potencial iônico por um pseudopotencial que atua em pseudofunções de onda de valência. Em outras palavras, o forte potencial coulombiano é substituído por um potencial mais suave, o pseudopotencial, e as funções de onda de valência são substituídas por uma pseudofunção de onda suave e sem nodos, igual à função de onda dos elétrons de valência, além de um raio de corte. Como consequência disso, é requerido um menor esforço computacional (AMORIM, 2005).

Na literatura, podemos destacar duas linhas distintas para a construção do pseudopotencial: pseudopotencial empírico, que envolve um conjunto de parâmetros ajustados para reproduzir algum conjunto de dados experimentais para um material específico; e pseudopotencial de primeiros princípios (*ab initio*), o qual é construído através da resolução da equação de Schrödinger para o caso atômico. Atualmente, o segundo enfoque é o mais utilizado. Dentre os pseudopotenciais *ab initio* existentes, podemos ainda dividir os pseudopotenciais em pseudopotenciais de norma conservada e sem conservação de norma. Os de norma conservada recebem atenção especial por serem mais utilizados em cálculos com DFT, onde simplificam a aplicação dos pseudopotenciais, fazendo deles mais precisos e transferíveis.

Kerker (KERKER, 1980) propôs um procedimento para a construção de

pseudopotenciais *ab initio*. O método consiste em usar a equação inversa do tipo Schrödinger para o problema do íon livre, com a inclusão do pseudopotencial e considerando um átomo esfericamente simétrico blindado

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ps}^l(r) \right] P_{ps,l}(r) = \varepsilon_l P_{ps,l}(r). \quad (3.20)$$

Invertendo temos que

$$V_{ps}^l(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2} \frac{P_{ps,l}''(r)}{P_{ps,l}(r)}, \quad (3.21)$$

onde  $\varepsilon_l$  é o autovalor da energia do elétron de valência com o número quântico orbital  $l$ ,  $V_{ps}^l(r)$  é a componente do potencial autoconsistente blindado de um elétron com um dado valor  $l$ ,  $P_{ps,l}(r)$  é a pseudofunção radial e  $P_{ps,l}''(r)$  é a segunda derivada.

Devemos encontrar a pseudofunção apropriada tal que esta seja idêntica à função efetiva para  $r$  maior que um o raio de corte  $r_c$  (uma determinada distância do núcleo),

$$P_{ps,l} = \begin{cases} r^{l+1} f(r), & r < r_c \\ P_l(r), & r > r_c \end{cases}, \quad (3.22)$$

onde  $P_l(r) = rR_l(r)$ , sendo  $R_l(r)$  a parte radial da função de onda obtida com todos os elétrons e que pode ser obtida via solução das equações de Kohn-Sham usando um potencial de troca e correlação de interesse. A função  $f(r)$  é escolhida em função de um polinômio  $p(r)$ , com a forma

$$f(r) = e^{\sum_{i=0}^n a_i r^i} = e^{p(r)}, \quad (3.23)$$

sendo que os coeficientes  $a_i$  são determinados a partir da coincidência da verdadeira função e do pseudopotencial no ponto  $r_c$  (BYLANDER & KLEINMAN, 1987).

A construção do pseudopotencial pode ser feita a partir da escolha de certos critérios, que, segundo Hamann, Schlüter e Chiang (HAMANN et al., 1979), para construção de pseudopotenciais de norma conservada, esses critérios são:

(i) Os autovalores obtidos para os autoestados de valência atômicos devem ser construídos idênticos aos autovalores obtidos com o pseudopotencial;

- (ii) As autofunções relativas à “solução com todos os elétrons” e à solução obtida com o pseudopotencial devem ser iguais para  $r > r_c$ ;
- (iii) As integrais de 0 a  $r$ ,  $r > r_c$  das densidades de carga da “solução com todos os elétrons” devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial;
- (iv) A derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para a da “função de onda de todos os elétrons” para  $r > r_c$ .

Para satisfazer esses critérios, as pseudofunções de onda de valência geradas não devem conter nodos, e geralmente é escolhido o  $r_c$  próximo ao pico mais externo da função de onda de valência. A propriedade (iii) assegura que o potencial eletrostático produzido em  $r > r_c$  é o mesmo produzido pela “densidade de todos os elétrons” e a propriedade (iv) assegura que medidas de espalhamento são reproduzidas com erro mínimo. Quando nos referimos à função de todos os elétrons, falamos da função de onda obtida nos cálculos que incluem tanto os elétrons de valência quanto os do caroço. É importante salientar que as propriedades (iii) e (iv) garantem, de certo modo, as condições de transferibilidade do pseudopotencial.

A construção de pseudopotenciais de norma conservada garante um aumento na eficiência dos cálculos, melhorando a convergência e a precisão, com reduzido tempo computacional. No geral, dois fatores competem para escolha do pseudopotencial: a exatidão e a transferibilidade. Geralmente, elas condizem à escolha de um raio de corte  $r_c$  pequeno e de potenciais que tendem a zero de forma abrupta. A utilização de potenciais que tendem a zero de maneira suave, geralmente é escolhida desde que se queira descrever a função de onda com menor número de funções de base possível (MARTIN, 2004).

Obtida a pseudofunção de onda, é encontrado o pseudopotencial blindado através da equação radial de Schrödinger invertida:

$$V_{ps}^l(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l(r)]. \quad (3.24)$$

Removendo o efeito dos elétrons de valência da equação (3.24) e gerando um potencial iônico, podemos usá-lo num procedimento autoconsistente para determinar a blindagem eletrônica em outros ambientes.

O operador pseudopotencial iônico pode ser escrito como:

$$\hat{V}_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,local}(r) + \sum_l V_{nlocal}(r) \hat{P}_l, \quad (3.25)$$



onde  $V_{ion,local}(r)$  é o potencial local e  $\sum_l V_{nlocal}(r)$  é o potencial semilocal para a componente do momento angular  $l$  e  $\hat{P}_l$  projeta a  $l$ -ésima componente do momento angular da função de onda. O potencial semilocal pode ainda ser transformado em uma forma não local através de um procedimento proposto por Kleinman e Bylander (BYLANDER & KLEINMAN, 1987), resultando:

$$V_{nlocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{nlocal,l}(r)\phi_l^{PS,0}\rangle\langle\phi_l^{PS,0}V_{nlocal,l}(r)|}{\langle\phi_l^{PS,0}|V_{nlocal,l}(r)|\phi_l^{PS,0}\rangle}, \quad (3.26)$$

onde  $\phi_l^{PS,0}$  é a pseudofunção de onda atômica.

Esta separação do pseudopotencial em parte local e não local é utilizada pelo programa SIESTA.

Troullier e Martins (TROULLIER & MARTINS, 1991) fizeram uma implementação no polinômio utilizado por Kerker, introduzindo um polinômio de ordem maior para gerar um pseudopotencial refinado que leva a uma rápida convergência na energia total calculada do sistema, e conseqüentemente, uma rápida convergência das propriedades que dizem respeito às funções de base, sendo considerado um pseudopotencial suave. A ordem do polinômio  $p(r)$  é aumentada, pois os coeficientes adicionais dão o grau de liberdade variacional necessário para aumentar a suavidade dos pseudopotenciais. Além do aumento do grau do polinômio, Troullier e Martins mostraram que o comportamento assintótico dos pseudopotenciais é dependente das derivadas ímpares na origem. Assim, o comportamento das pseudofunções de onda pode ser melhorado, considerando todos os coeficientes ímpares do polinômio como sendo zero. A transferibilidade é garantida pelas mesmas premissas do método de Kerker.

O polinômio  $p(r)$  usado por Troullier e Martins é:

$$p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}, \quad (3.27)$$

onde as condições para se determinar seus coeficientes são referentes à: conservação de norma, continuidade da pseudofunção de onda e das primeiras quatro derivadas em  $r_c$  e curvatura do pseudopotencial blindado na origem que considera-se igual à zero. O pseudopotencial de Troullier-Martins foi o tipo utilizado na realização dos cálculos deste trabalho.

### 3.1.5 Limitações Metodológicas dos Cálculos *Ab Initio*

Conforme discutimos anteriormente, para simular as propriedades de sistemas de muitos corpos, necessitamos solucionar a equação de Schrödinger via métodos aproximativos. O uso de aproximações na resolução dos cálculos pode alterar a precisão dos resultados, sendo que resultados teóricos com maior aproximação dos experimentais se devem à escolha de aproximações adequadas, de acordo com o sistema físico em questão.

Devido a limitações computacionais, os cálculos *ab initio* restringem-se a sistemas com até algumas centenas de átomos. Além do mais, este tipo de cálculo é restrito a sistemas puros ou com impurezas periodicamente ordenadas. Para o estudo de sistemas complexos desordenados, faz-se necessário combinar as técnicas *ab initio* com métodos computacionalmente menos custosos, sendo que, para sistemas com grande número de graus de liberdade, os métodos *ab initio* e semi-empírico mostram-se complementares (ROCHA et al., 2007). Este tipo de complementação de técnicas permite a reprodução de sistemas estatisticamente mais realistas.

Embora extremamente poderosa, a DFT é limitada a alguns tipos de materiais, sendo que para alguns, esta teoria fornece resultados pouco precisos, ou mesmo qualitativamente errados. A DFT possui dificuldades em descrever interações do tipo Van der Waals e outros tipos de forças dispersivas, além de ter problemas para descrever sistemas fortemente correlacionados ou estados eletrônicos excitados. Os limites da DFT são os limites das aproximações para os termos de troca e correlação (ZIESCHE et al., 1998). A LDA tende a superestimar energias de ligação enquanto tende a subestimar as distâncias interatômicas. A GGA, ao contrário da LDA, subestima as energias de ligação e superestima as distâncias. Ambos os funcionais tendem a subestimar o *gap* nas bandas de energia em relação às medidas experimentais. A LDA descreve melhor sistemas que interagem fracamente.

Como o SIESTA utiliza o algoritmo do gradiente conjugado para a otimização estrutural de geometria juntamente com cálculos *ab initio*, é preciso ter-se um certo cuidado ao afirmar-se qual é a estrutura mais estável para um dado problema. Além de a DFT não utilizar temperatura, a falta de dinâmica na metodologia pode fazer

com que o sistema, às vezes, se depare com um mínimo local ao invés do mínimo global, sendo que algumas configurações “mais estáveis” serão na verdade meta-estáveis.

Apesar de todas as limitações, com o desenvolvimento dos computadores, a DFT poderá ser aplicada a sistemas cada vez maiores e mais complexos. São esperadas melhorias nas ferramentas teóricas e computacionais, que nos concederão, provavelmente, acesso às novas propriedades e maior precisão nos resultados. De qualquer maneira, a DFT fornece a geometria dos sistemas com acurácia e bons resultados para as energias relativas, além de ganho de velocidade computacional e espaço de memória.

## **3.2 Cálculo das Propriedades de Transporte Eletrônico**

### **3.2.1 Método das Funções de Green**

Para se calcular as propriedades de transporte de carga, o método utilizado neste trabalho faz uso do formalismo de Kubo (KUBO, 1957) em termos das funções de Green (ECONOMOU, 1983). No começo dos anos 50, Kubo fez uma série de importantes pesquisas nas propriedades de resposta de sistemas perto do equilíbrio em matéria condensada. Seus estudos buscavam, particularmente, o entendimento do transporte elétrico e condutividade, através do formalismo de Kubo (KUBO, 1957) e aproximação das funções de Green na teoria da resposta linear adiabática para sistemas quânticos. O uso das funções de Green no estudo do transporte tem a vantagem de permitir a obtenção de matrizes densidade de maneira autoconsistente para situações dentro e fora do equilíbrio termodinâmico (processos reversíveis e irreversíveis, respectivamente) e para condições de contorno abertas (sistemas infinitos). Além do mais, a inserção das funções de Green no estudo em questão permite que se calcule a resposta do sistema a uma perturbação independente do tempo na equação de Schroedinger. Dessa forma, é possível calcular a função de onda do sistema perturbado sem que seja necessário resolver o problema de autovalores. O método das funções de Green associado ao formalismo de Kubo

proporciona uma ferramenta poderosa para a descrição qualitativa dos efeitos de detalhes estruturais sobre a condutividade de diferentes sistemas moleculares.

A função de Green independente do tempo, associada ao hamiltoniano  $H$ , é definida como a solução da equação diferencial não-homogênea

$$[E - H(\vec{r})]G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (3.28)$$

Escrevendo a equação (3.28) na notação de Dirac ( $|\vec{r}\rangle$ ) para obter o operador função de Green, temos:

$$\begin{aligned} E\langle\vec{r}|\hat{G}|\vec{r}'\rangle - \langle\vec{r}|\hat{H}\hat{G}|\vec{r}'\rangle &= \langle\vec{r}|\vec{r}'\rangle, \\ (E\hat{1} - \hat{H})\hat{G} &= \hat{1}, \end{aligned} \quad (3.29)$$

na base onde  $\hat{H}|\psi_n\rangle = \varepsilon_n|\psi_n\rangle$ , onde o hamiltoniano é diagonal.

O inverso de uma matriz diagonal é o inverso dos seus elementos de matriz, e se todos os autovalores de  $[E - H]$  são não nulos, isto é, quando  $E \neq \varepsilon_n$ , podemos escrever a equação (3.29) na forma

$$G(E) = \frac{1}{E - H}. \quad (3.30)$$

Inserindo a relação de completeza,

$$G(E) = \sum_n \frac{|\psi_n\rangle\langle\psi_n|}{E - \varepsilon_n}.$$

Nota-se que  $G(E)$  é uma função analítica em todo o plano complexo, exceto nos pontos do eixo real que correspondem a autovalores de  $H$ , onde  $G$  exibe um pólo. Portanto, a função  $G$  é indefinida, se  $E$  é real e  $E = \varepsilon_n$ . No entanto, podemos definir  $G$  num procedimento que consiste em adicionar ao termo da energia uma pequena parte complexa  $\eta^{\wp}$  e depois tomar o limite tendendo à zero.

A função de Green é, então, definida como

$$G^{\pm} = \sum_n \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{|\psi_n\rangle\langle\psi_n|}{E - \varepsilon_n \pm i\eta}, \quad (3.31)$$

onde  $G^+$  corresponde à função de Green avançada e  $G^-$  à retardada. Nas nossas deduções vamos omitir o símbolo “+” e vamos assumir que  $G = G^+$ .

Se definirmos o operador hamiltoniano  $\hat{H}$  do sistema como  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ , onde

---

<sup>\wp</sup> A partir de testes preliminares, é sabido que  $\eta$  vale, aproximadamente,  $10^{-5}$  para nanotubos de carbono.

$\hat{H}_0$  e  $\hat{V}$  correspondem ao hamiltoniano individual para o tubo puro e um potencial perturbador<sup>‡</sup>, respectivamente, podemos definir as funções de Green correspondentes

$$\hat{g}(E) = \frac{1}{E - \hat{H}_0}, \quad \hat{G} = \frac{1}{E - \hat{H}}.$$

Substituindo o hamiltoniano total,

$$\hat{G} = \frac{1}{E - \hat{H}_0 - \hat{V}} = \frac{1}{(E - \hat{H}_0)} \frac{1}{(1 - (E - \hat{H}_0)^{-1} \hat{V})},$$

$$\hat{G} = \frac{1}{1 - \hat{g} \hat{V}} \hat{g}, \quad (3.32)$$

onde usamos a identidade geral de operadores  $(A.B)^{-1} = B^{-1}.A^{-1}$ . Através da expansão de  $(1 - \hat{g} \hat{V})^{-1}$  numa série de potências, temos:

$$\hat{G} = \hat{g} + \hat{g} \hat{V} \hat{g} + \hat{g} \hat{V} \hat{g} \hat{V} \hat{g} + \dots$$

A equação acima pode ser escrita numa forma mais compacta, de onde obtemos uma relação de recorrência para a função de Green total

$$\hat{G} = \hat{g} + \hat{g} \hat{V} (\hat{g} + \hat{g} \hat{V} \hat{g} + \dots),$$

$$\hat{G} = \hat{g} + \hat{g} \hat{V} \hat{G}, \quad (3.33)$$

que é conhecida como a equação de Dyson.

Para aplicar a equação de Dyson em cálculos com nanotubos de carbono, descrevemos os nanotubos (aquirais) na aproximação *tight-binding*<sup>‡</sup>. O modelo *tight-binding* é uma aproximação simples bastante utilizada para a descrição de sólidos. Ele consiste em descrever o sólido como uma rede formada por átomos independentes separados por uma constante de rede, tendo sua precisão dependente da sobreposição (*overlap*) entre as funções de onda de átomos vizinhos (quanto menor o *overlap*, maior a acurácia).

Devido ao plano de simetria perpendicular ao eixo de um nanotubo aquiral, este pode ser idealizado por uma série de anéis conectados entre si via integrais de

<sup>‡</sup> A perturbação pode ser, por exemplo, um átomo adsorvido no sistema, uma impureza substitucional, algum tipo de impureza magnética, ou até mesmo a junção do sistema com algum outro.

<sup>‡</sup> Escolhemos o método *tight-binding* devido à sua simplicidade e baixo custo computacional, mas a equação de Dyson poderia ser resolvida com qualquer hamiltoniano.

transferência (*hopping*)<sup>◇</sup>, como mostra a Figura 3.2.

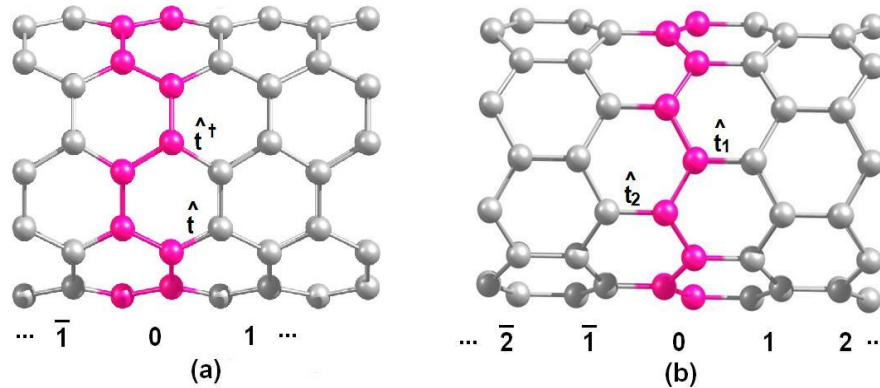


Figura 3.2 - Segmento de nanotubo (a) *armchair* e (b) *zigzag*, onde está evidenciado o anel central de cada tubo e suas integrais de *hopping*, que fazem a conexão com os anéis primeiros vizinhos.

O hamiltoniano *tight-binding* de banda única na representação de sítio é dado por

$$\hat{H}_0 = \sum_i \left[ |i\rangle \varepsilon_0 \langle i| + \sum_j |i\rangle t \langle j| \right], \quad (3.34)$$

onde  $|i\rangle$  é um vetor do espaço de Hilbert representando um elétron  $i$ . As quantidades  $\varepsilon_0$  e  $t$  são os parâmetros de energia do sítio e integral de *hopping* para os átomos de carbono no tubo puro, respectivamente. A soma sobre  $j$  se estende somente sobre os primeiros vizinhos. O hamiltoniano  $\hat{H}_a$  para um átomo isolado (uma impureza, por exemplo) é concisamente escrito por  $\hat{H}_a = |a\rangle \varepsilon_a \langle a|$ , onde  $|a\rangle$  representa o orbital atômico associado com o nível  $\varepsilon_a$ .

Escrevendo a equação de Dyson na representação de sítios, na aproximação *tight-binding*:

$$\hat{G}_{ij}(E) = \delta_{ij} \hat{g}_{ij}(E) + \hat{g}_{ii}(E) \sum_l \hat{t}_{il} \hat{G}_{lj}(E), \quad (3.35)$$

<sup>◇</sup> Sabe-se, a partir de cálculos *tight-binding*, que o valor para integral de transferência de primeiros vizinhos vale, aproximadamente, 2,5 eV.

onde  $g_{ij}(E) = \frac{1}{E - \varepsilon_n + i\eta}$  é a função de Green local atômica. Por simplicidade,

vamos considerar todas as energias atômicas nulas de modo que  $g_{ii} = g_{00} = \frac{1}{E + i\eta}$ .

Para um nanotubo de carbono infinito e sem defeitos, a função de Green de sítio (3.35) fica:

$$\hat{G}_{00} = \hat{g}_{00} + \hat{g}_{00}\hat{t}_{00}\hat{G}_{00} + \hat{g}_{00}\hat{t}_{01}\hat{G}_{10} + \hat{g}_{00}\hat{t}_{0\bar{1}}\hat{G}_{\bar{1}0}, \quad (3.36)$$

e as funções de Green de primeiros vizinhos:

$$\hat{G}_{10} = \hat{g}_{11}\hat{t}_{11}\hat{G}_{10} + \hat{g}_{11}\hat{t}_{10}\hat{G}_{00} + \hat{g}_{11}\hat{t}_{12}\hat{G}_{20}, \quad (3.37)$$

$$\hat{G}_{\bar{1}0} = \hat{g}_{\bar{1}\bar{1}}\hat{t}_{\bar{1}\bar{1}}\hat{G}_{\bar{1}0} + \hat{g}_{\bar{1}\bar{1}}\hat{t}_{\bar{1}0}\hat{G}_{00} + \hat{g}_{\bar{1}\bar{1}}\hat{t}_{\bar{1}\bar{2}}\hat{G}_{\bar{2}0}, \quad (3.38)$$

Para um nanotubo *armchair*, devido à simetria particular dos átomos ao longo do tubo, temos que todas as matrizes de transferência  $\hat{t}_{ii+1}$  são iguais, ou seja,  $\hat{t}_{ii+1} = \hat{t}$ . Entretanto, as matrizes de transferência  $\hat{t}_{ii-1}$  são iguais à transposta de  $\hat{t} = \hat{t}^\dagger$ , uma vez que  $\hat{t}_{ii} = (\hat{t}_{ii})^\dagger$ .

Fazendo uso desta definição e levando em conta que  $\hat{g}_i = \hat{g}_0$  e  $\hat{t}_{ii} = \hat{t}_{00}$ , temos, para as equações (3.36), (3.37) e (3.38):

$$\hat{G}_{00} = \hat{g}_{00} + \hat{g}_{00}\hat{t}_{00}\hat{G}_{00} + \hat{g}_{00}\hat{t}\hat{G}_{10} + \hat{g}_{00}\hat{t}^\dagger\hat{G}_{\bar{1}0} = \frac{\hat{g}_{00}}{1 - \hat{g}_{00}\hat{t}_{00}} \left( \mathbf{1} + \hat{t}\hat{G}_{10} + \hat{t}^\dagger\hat{G}_{\bar{1}0} \right),$$

$$\hat{G}_{00} = \hat{g} \left( \mathbf{1} + \hat{t}\hat{G}_{10} + \hat{t}^\dagger\hat{G}_{\bar{1}0} \right), \quad (3.39)$$

$$\hat{G}_{10} = \hat{g}_{00}\hat{t}_{00}\hat{G}_{10} + \hat{g}_{00}\hat{t}^\dagger\hat{G}_{00} + \hat{g}_{00}\hat{t}\hat{G}_{20} = \hat{g} \left( \hat{t}^\dagger\hat{G}_{00} + \hat{t}\hat{G}_{20} \right),$$

$$\hat{G}_{\bar{1}0} = \hat{g}_{00}\hat{t}_{00}\hat{G}_{\bar{1}0} + \hat{g}_{00}\hat{t}\hat{G}_{00} + \hat{g}_{00}\hat{t}^\dagger\hat{G}_{\bar{2}0} = \hat{g} \left( \hat{t}\hat{G}_{00} + \hat{t}^\dagger\hat{G}_{\bar{2}0} \right),$$

onde  $\hat{g} = \frac{\hat{g}_{00}}{1 - \hat{g}_{00}\hat{t}_{00}}$ .

Substituindo as equações para  $\hat{G}_{10}$  e  $\hat{G}_{\bar{1}0}$  em (3.39), e definindo  $\hat{Z} = \hat{g}\hat{t}$  e  $\hat{Z}^\dagger = \hat{g}\hat{t}^\dagger$ , temos:

$$\hat{G}_{00} = \frac{\hat{g}}{\left( \mathbf{1} - \hat{Z}\hat{Z}^\dagger - \hat{Z}^\dagger\hat{Z} \right)} \left( \mathbf{1} + \hat{t}\hat{g}\hat{t}\hat{G}_{20} + \hat{t}^\dagger\hat{g}\hat{t}^\dagger\hat{G}_{\bar{2}0} \right),$$

$$\hat{G}_{00} = \hat{g}_R \left( \mathbf{1} + \hat{t}_R\hat{G}_{20} + \hat{t}_R^\dagger\hat{G}_{\bar{2}0} \right), \quad (3.40)$$

que é um funcional de forma equivalente a (3.39), onde  $\hat{g}_R = \frac{\hat{g}}{\left( \mathbf{1} - \hat{Z}\hat{Z}^\dagger - \hat{Z}^\dagger\hat{Z} \right)}$ ,

$$\hat{t}_R = \hat{t}\hat{g}\hat{t} \text{ e } \hat{t}_R^\dagger = \hat{t}^\dagger\hat{g}\hat{t}^\dagger.$$

O fato de mudarmos a maneira como é expressa a função de Green, que antes era em termos de  $\hat{G}_{10}$  e  $\hat{G}_{\bar{1}0}$  e agora passa a ser em termos de  $\hat{G}_{20}$  e  $\hat{G}_{\bar{2}0}$ , constitui um passo de renormalização, que é definido inteiramente no espaço real. Este método reduz sucessivamente os graus de liberdade do sistema, onde a cada etapa do processo a informação introduzida na função de Green local e nas integrais de superposição é renormalizada. O processo se repete até que  $\hat{g}_R^N \rightarrow \hat{g}_R^{N-1}$ , sendo este o critério de convergência.

No caso de nanotubos *zigzag*, a ligação entre os anéis se dá de maneira alternada. Logo, neste caso são necessárias duas matrizes de *hopping*,  $\hat{t}_1$  e  $\hat{t}_2$ , para descrever o sistema. Com isso, a cada passo de renormalização, devemos dizimar dois anéis, a fim de mantermos a simetria original do tubo.

Neste caso, as equações (3.36), (3.37) e (3.38) são escritas na forma:

$$\begin{aligned} \hat{G}_{00} &= \hat{g}_{00} + \hat{g}_{00}\hat{t}_{00}\hat{G}_{00} + \hat{g}_{00}\hat{t}_1\hat{G}_{10} + \hat{g}_{00}\hat{t}_2\hat{G}_{\bar{1}0} = \frac{\hat{g}_{00}}{1 - \hat{g}_{00}\hat{t}_{00}} \left( 1 + \hat{t}_1\hat{G}_{10} + \hat{t}_2\hat{G}_{\bar{1}0} \right), \\ \hat{G}_{00} &= \hat{g} \left( 1 + \hat{t}_1\hat{G}_{10} + \hat{t}_2\hat{G}_{\bar{1}0} \right), \\ \hat{G}_{10} &= \hat{g} \left( \hat{t}_1\hat{G}_{00} + \hat{t}_2\hat{G}_{20} \right), \\ \hat{G}_{\bar{1}0} &= \hat{g} \left( \hat{t}_2\hat{G}_{00} + \hat{t}_1\hat{G}_{\bar{2}0} \right), \end{aligned} \quad (3.41)$$

onde  $\hat{g} = \frac{\hat{g}_{00}}{1 - \hat{g}_{00}\hat{t}_{00}}$ .

Ainda, devemos escrever as equações para segundos vizinhos, já que queremos dizimar dois anéis:

$$\begin{aligned} \hat{G}_{20} &= \hat{g} \left( \hat{t}_2\hat{G}_{10} + \hat{t}_1\hat{G}_{30} \right), \\ \hat{G}_{\bar{2}0} &= \hat{g} \left( \hat{t}_1\hat{G}_{\bar{1}0} + \hat{t}_2\hat{G}_{\bar{3}0} \right). \end{aligned}$$

Substituindo as equações de segundos vizinhos nas de primeiros vizinhos, e fazendo a troca de variáveis  $\hat{Z}_1 = \hat{g}\hat{t}_1$  e  $\hat{Z}_2 = \hat{g}\hat{t}_2$ , temos:

$$\begin{aligned} \hat{G}_{10} &= \frac{\hat{Z}_1\hat{G}_{00} + \hat{Z}_2\hat{Z}_1\hat{G}_{30}}{1 - \hat{Z}_2\hat{Z}_2}, \\ \hat{G}_{\bar{1}0} &= \frac{\hat{Z}_2\hat{G}_{00} + \hat{Z}_1\hat{Z}_2\hat{G}_{\bar{3}0}}{1 - \hat{Z}_1\hat{Z}_1}, \end{aligned}$$



que substituindo na equação (3.41), resulta na função de Green local em função das renormalizadas:

$$\hat{G}_{00} = \hat{g}_R (1 + \hat{t}_1^R \hat{G}_{30} + \hat{t}_2^R \hat{G}_{\bar{30}}), \quad (3.42)$$

$$\text{onde } \hat{g}_R = \frac{\hat{g}}{1 - \frac{\hat{Z}_1 \hat{Z}_1}{(1 - \hat{Z}_2 \hat{Z}_2)} - \frac{\hat{Z}_2 \hat{Z}_2}{(1 - \hat{Z}_1 \hat{Z}_1)}}, \quad \hat{t}_1^R = \frac{\hat{t}_1 \hat{Z}_2 \hat{Z}_1}{(1 - \hat{Z}_2 \hat{Z}_2)} \text{ e } \hat{t}_2^R = \frac{\hat{t}_2 \hat{Z}_1 \hat{Z}_2}{(1 - \hat{Z}_1 \hat{Z}_1)}.$$

Este procedimento é repetido sucessivamente, com o mesmo critério de convergência adotado para nanotubos de carbono do tipo *armchair* (ECONOMOU, 1983).

Os hamiltonianos  $\hat{H}_0$  e  $\hat{H}_a$  fornecem os parâmetros *tight-binding* apropriados para descrever o nanotubo e o átomo de impureza, quando desacoplados, reproduzindo bem as características de suas estruturas eletrônicas individuais. No entanto, são esperadas mudanças nesses parâmetros quando eles estão acoplados. É preciso corrigir os parâmetros *tight-binding* de um sistema consistindo de um átomo de impureza interagindo com as paredes do nanotubo. Com o apropriado conjunto de parâmetros corrigidos, muitas impurezas podem ser incluídas e uma avaliação completa sobre o modo como as propriedades de transporte dependem da concentração de impurezas se torna simples.

Para isto, é proposto um método que faz uso de resultados *ab initio* para uma única impureza como *input* para gerar os parâmetros *tight-binding*. A combinação de métodos de cálculo *tight-binding* e *ab initio* tem sido feita para estudar propriedades intrínsecas de nanotubos de carbono dopados<sup>X</sup>.

Pode-se considerar que os parâmetros a serem corrigidos estão confinados na vizinhança do contato entre o nanotubo e o átomo de impureza. Como uma primeira aproximação, é assumido que os nanotubos podem blindar eficientemente qualquer variação local de carga<sup>o</sup> e que, portanto, somente a energia de sítio do átomo mais próximo da impureza é afetada (e, conseqüentemente, corrigida). Da mesma forma, a energia potencial de sítio sobre o átomo de impureza também varia, levando em conta quaisquer variações no nível de Fermi. Finalmente, um *hopping* eletrônico adicional,  $\tau$ , modela o acoplamento entre o tubo e a impureza.

<sup>X</sup> O método *tight-binding* consiste numa aproximação bastante rígida, uma vez que só considera os primeiros vizinhos. A combinação com o método *ab initio* torna o método mais acurado.

<sup>o</sup> Isto é verdade para o caso de nanotubos metálicos.

Resumindo, a interação entre o nanotubo e um átomo de impureza é representado pelo seguinte potencial perturbador:

$$\hat{V} = |0\rangle\delta_0\langle 0| + |a\rangle\delta_a\langle a| + |0\rangle\tau\langle a| + |a\rangle\tau^*\langle 0|, \quad (3.43)$$

onde  $\delta_0$  e  $\delta_a$  são as correções nos potenciais de sítio sobre o carbono mais próximo (0) e sobre o átomo de impureza (a), respectivamente.

O conhecimento do potencial perturbador  $\hat{V}$  determina totalmente o efeito que o acoplamento trás para a estrutura eletrônica do sistema e, conseqüentemente, como isto afeta as propriedades de transporte da estrutura. Os parâmetros associados com o potencial  $\hat{V}$  na equação (3.43) são obtidos resolvendo-se um conjunto de equações não-lineares, tradicionalmente associadas com o chamado método da fórmula de Loyd (LLOYD, 1967), em termos de quantidades avaliadas por cálculos *ab initio*, como a energia de ligação e a transferência de carga.

$$\Delta E = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} dE \operatorname{Im} \ln \left[ (1 - g_0 \delta_0)(1 - g_a \delta_a) - g_0 g_a \tau^2 \right] \quad (3.44)$$

$$\Delta c = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} dE \operatorname{Im} \left\{ g_a^{-1} - \delta_a - (1 - g_0 \delta_0)^{-1} g_0 \tau^2 \right\} - g_a \quad (3.45)$$

A energia de ligação é definida como a diferença de energia total entre as configurações acopladas e desacopladas, refletindo o quão forte é a interação do sistema:

$$\Delta E = E_T(\text{SWCN} + A) - E_T(\text{SWCN}) - E_T(A), \quad (3.46)$$

sendo esta a tradicional fórmula para a energia de ligação, ou variação de energia, onde  $E_T$  é a energia total e  $A$  pode ser tanto um átomo quanto uma molécula adsorvida no SWCN.

Os valores  $\Delta E$  e  $\Delta c$  são obtidos do cálculo *ab initio*, e seu uso, juntamente com a simulação de Monte Carlo para representar verdadeiramente o ensemble estatístico, possibilita o estudo das propriedades de transporte eletrônico dos nanotubos na presença de um real meio desordenado (ROCHA et al., 2007), sem faltar as importantes contribuições devido à transferência de carga.

### 3.2.2 Formalismo de Kubo

Para sistemas condutores de dimensões macroscópicas, a condutância  $\Gamma$  é relacionada à condutividade  $\sigma$  através da lei ôhmica  $\Gamma = \sigma W/L$ , onde  $W$  é o diâmetro do condutor,  $L$  é o comprimento e a condutividade  $\sigma$  é uma grandeza intrínseca. Quando o sistema de condução é dito como sendo balístico, que é o caso dos nanotubos de carbono, cada modo transversal ou canal de condução contribui para a condutância total  $\Gamma$  com uma unidade de condutância quântica,  $\Gamma_0 = \frac{2e^2}{h} = (12,9k\Omega)^{-1}$ . Sendo assim, a condutância de um contato balístico é dada por

$$\Gamma = M\Gamma_0, \quad (3.47)$$

onde  $M$  é o número de canais de condução.

A partir da relação de dispersão de energia de nanotubos *armchair* (metálicos), verifica-se que duas sub-bandas não degeneradas se cruzam em  $k_F = \pm \frac{2\pi}{3a}$ . No caso de nanotubos *zigzag* metálicos, duas sub-bandas, duplamente degeneradas, se tocam em  $k_F = 0$ . Portanto, nanotubos metálicos possuem dois canais de condução no nível de Fermi, de modo que  $\Gamma = 2\Gamma_0$ . A condutância permanece constante até que uma segunda sub-banda contribua com mais um canal de condução. Logo, aumentando ou diminuindo a energia de Fermi, diferentes sub-bandas passam a contribuir para o transporte eletrônico, modificando a condutância que é proporcional ao número de canais disponíveis. Dessa forma, as curvas de condutância apresentam degraus bem definidos, cuja largura pode ser alterada através da modificação da temperatura do sistema (DATTA et al., 1998).

No formalismo de Kubo (KUBO, 1957), assume-se a aplicação de um campo externo suficientemente fraco, onde este campo é tratado como uma pequena perturbação no estado de equilíbrio do sistema, suscitando uma resposta linear cuja magnitude mede o correspondente coeficiente de transporte. Em outras palavras, a condutância é definida como a resposta linear do sistema diante da atuação de um campo externo fraco. Muitos experimentos em física da matéria condensada medem a resposta linear de um material sob a ação de uma perturbação externa, onde resposta linear significa que o sinal é diretamente proporcional à intensidade da

perturbação. Usualmente, considerar uma resposta linear é válido a baixas magnitudes do campo perturbador.

As fórmulas de Kubo são aplicadas na função correlação que descreve a resposta do sistema. Existem muitas delas, uma vez que existem muitas perturbações possíveis e muitas respostas lineares para cada perturbação. Fórmulas para este tipo de cálculo foram primeiro propostas por Green para transporte de líquidos, mas foi Kubo que derivou as primeiras equações para a condutividade elétrica em sólidos. A fórmula de Kubo para a condutividade e, conseqüentemente, para a condutância, pode ser escrita em termos das funções de Green (ECONOMOU, 1983), pela fórmula de Green-Kubo (MATSUBARA & TOYOZAWA, 1961), dada por

$$\hat{\Gamma} = -\frac{2e^2}{h} \sum_{m \neq n} \sum_{k \neq l} \vec{R}_{mn} \hat{t}_{mn} \text{Im}\{\hat{G}_{nk}(E_F)\} \vec{R}_{kl} \hat{t}_{kl} \text{Im}\{\hat{G}_{lm}(E_F)\}, \quad (3.48)$$

sendo que todas as quantidades são avaliadas no nível de Fermi onde a temperatura é nula.  $\vec{R}_{ij}$  descreve o vetor posição e  $\text{Im}\{\hat{G}_{ij}(E_F)\}$  refere-se à parte imaginária da função de Green.

Para calcular a condutância de um nanotubo de carbono infinito, pode-se aplicar uma diferença de potencial infinitesimal. Supõe-se a queda de potencial homogênea ao longo do tubo, de modo que a corrente através de cada anel do tubo é devido à mesma diferença de potencial. Assim, devido à conservação de corrente, podemos então, arbitrariamente, supor um plano de corte imaginário dividindo o nanotubo em duas partes semi-infinitas (de esquerda e de direita), ambas conectadas à fonte de potencial no infinito, servindo de contato metálico. Definimos o anel vizinho ao plano de corte à esquerda por  $j = 0$  e à direita por  $j = 1$ , conforme a Figura 3.3.

A condutância dada pela equação (3.48) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \hat{\Gamma} = & -\frac{2e^2}{h} [\vec{R}_{01} \hat{t}_{01} \text{Im}\{\hat{G}_{10}\} \vec{R}_{01} \hat{t}_{01} \text{Im}\{\hat{G}_{10}\} + \vec{R}_{10} \hat{t}_{10} \text{Im}\{\hat{G}_{01}\} \vec{R}_{10} \hat{t}_{10} \text{Im}\{\hat{G}_{01}\} \\ & + \vec{R}_{01} \hat{t}_{01} \text{Im}\{\hat{G}_{11}\} \vec{R}_{10} \hat{t}_{10} \text{Im}\{\hat{G}_{00}\} + \vec{R}_{10} \hat{t}_{10} \text{Im}\{\hat{G}_{00}\} \vec{R}_{01} \hat{t}_{01} \text{Im}\{\hat{G}_{11}\}] \end{aligned}$$

Sem perda de generalidade, podemos definir o operador posição  $\vec{R}_{01} = 1 = -\vec{R}_{10}$ :

$$\begin{aligned} \hat{\Gamma} = & -\frac{2e^2}{h} [\hat{t}_{01} \text{Im}\{\hat{G}_{10}\} \hat{t}_{01} \text{Im}\{\hat{G}_{10}\} + \hat{t}_{10} \text{Im}\{\hat{G}_{01}\} \hat{t}_{10} \text{Im}\{\hat{G}_{01}\} \\ & - \hat{t}_{01} \text{Im}\{\hat{G}_{11}\} \hat{t}_{10} \text{Im}\{\hat{G}_{00}\} - \hat{t}_{10} \text{Im}\{\hat{G}_{00}\} \hat{t}_{01} \text{Im}\{\hat{G}_{11}\}] \end{aligned}, \quad (3.49)$$

onde as funções de Green do sistema conectado,  $\hat{G}_{10}$ ,  $\hat{G}_{01}$ ,  $\hat{G}_{00}$  e  $\hat{G}_{11}$ , podem ser obtidas a partir da equação de Dyson (3.35):

$$\hat{G}_{00} = (1 - \hat{g}_0 \hat{t}_{01} \hat{g}_1 \hat{t}_{10})^{-1} \hat{g}_0, \quad (3.50)$$

$$\hat{G}_{11} = (1 - \hat{g}_1 \hat{t}_{10} \hat{g}_0 \hat{t}_{01})^{-1} \hat{g}_1, \quad (3.51)$$

$$\hat{G}_{01} = \hat{g}_0 \hat{t}_{01} \hat{G}_{11}, \quad (3.52)$$

$$\hat{G}_{10} = \hat{g}_1 \hat{t}_{10} \hat{G}_{00}, \quad (3.53)$$

onde  $\hat{g}_0$  e  $\hat{g}_1$ , neste caso, são as funções de Green renormalizadas de superfície que contêm toda a informação dos sistemas semi-infinitos e as matrizes de *hopping*  $\hat{t}_{ij}$  devem ser construídas respeitando a simetria particular dos nanotubos considerados. Os detalhes microscópicos, tais como impurezas e defeitos topológicos podem ser incorporados nas funções de Green de superfície.

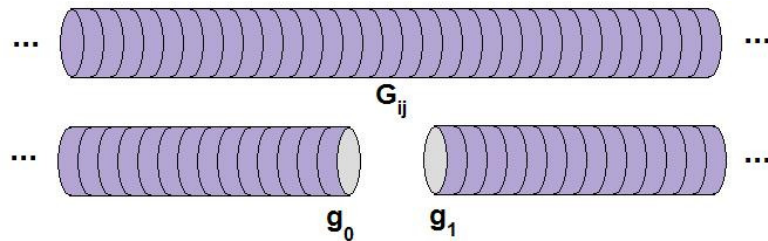


Figura 3.3 - Representação esquemática do plano de corte que divide um nanotubo infinito em duas partes semi-infinitas.

## **4 NANOTUBOS DE CARBONO FECHADOS PUROS E FUNCIONALIZADOS SOB A AÇÃO DE CAMPOS ELÉTRICOS**

Os nanotubos de carbono são conhecidos por serem estruturas quimicamente inertes, ou seja, altamente estáveis (NIYOGI et al., 2002). Contudo, esta estabilidade tão bem estabelecida pode causar alguns inconvenientes para a inserção destes materiais nas novas tecnologias. Uma maneira de contornar este problema é provocar alterações mecânicas e/ou estruturais nos nanotubos, de modo a modificar suas propriedades eletrônicas. Um método bastante utilizado para este fim é a funcionalização destes nanotubos (SUN et al., 2002), que consiste em alterar estruturalmente suas paredes por meio da adsorção química de átomos, moléculas, ou grupos funcionais, por exemplo. Isto implica, muitas vezes, em alterações na solubilidade e poderia facilitar a dispersão dos nanotubos em um dado meio aquoso (HAMON et al., 1999), além de modificar a biocompatibilidade destes materiais (SINGH et al., 2006), possibilitando outras aplicações. A funcionalização química dos nanotubos também pode facilitar a interação destes com outros grupos químicos.

Mas estudos relatam que existem outras formas de alterar eletronicamente as propriedades dos nanotubos (FAGAN et al., 2003; SILVA et al., 2009). Uma delas, que será estudada aqui, é a aplicação de campos elétricos que podem polarizar o sistema (KIM et al., 2003), resultando em um momento de dipolo induzido no tubo na direção do campo incidente. O nanotubo polarizado, que antes apresentava caráter apolar, pode, então, se ligar quimicamente a uma molécula polar (como a água, por exemplo (GRUJICIC et al., 2003; MAITI et al., 2001)), interação esta, que na ausência do campo externo, ocorreria num regime de adsorção física. A polarização de nanotubos por meio de campos externos poderia, então, permitir a manipulação de propriedades intrínsecas dos nanotubos.

Outro fator que altera a reatividade de um nanotubo é a curvatura deste. Nanotubos de pontas fechadas tendem a ser mais reativos que nanotubos de pontas abertas. Isto porque a curvatura na extremidade do tubo conduz a uma modificação dos orbitais moleculares dos átomos de carbono e de um deslocamento da densidade eletrônica. As pontas são as partes mais reativas dos nanotubos porque

são os lugares onde as tensões mais elevadas são encontradas e onde os átomos de carbono têm o caráter mais próximo a  $sp^3$  (LOISEAU et al., 2006). Os pentágonos presentes nas pontas também conferem maior reatividade a estes materiais (SMALLEY, 1992; PETRIE & BOHME, 1993).

Além do fato de as pontas fechadas possuírem uma reatividade realçada, na presença de um campo elétrico externo, os elétrons ao longo do tubo são redistribuídos, tendendo a se polarizar com o aumento da densidade de carga nas pontas. Surge então uma polarização que pode ser atribuída à redistribuição dos elétrons  $\pi$  ao longo do eixo do tubo (KIM et al., 2001; KIM et al., 2002).

Neste contexto, neste trabalho estudaremos o comportamento de nanotubos de carbono de extremidades fechadas, puros e funcionalizados, sob a ação de campos elétricos e interagindo com moléculas biológicas. A aplicação de campos elétricos na interação de nanotubos de carbono com outras moléculas é bastante interessante no sentido em que a liberação e/ou adsorção química destas moléculas poderia ser manipulada pela ação do campo externo (LI & WANG, 2006). Para isto, executamos cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (HOHENBERG & KOHN, 1964; KOHN & SHAM, 1965) por meio do código SIESTA (SOLER et al., 2002). Foram utilizadas bases do tipo DZP, aproximação LDA para o termo de troca e correlação (PERDEW & ZUNGER, 1981), *energy shift* de 0,05 eV, *cutoff* de 200 Ry e otimizações estruturais até que as forças residuais fossem menores que 0,05 eV/Å (SOLER et al., 2002). O funcional LDA foi escolhido, pois pretendemos, ao longo do trabalho, interagir os nanotubos de carbono com outros sistemas que serão mais bem descritos por LDA, conforme será melhor justificado para cada tipo de interação no próximo capítulo.

Para estudar a influência que um campo elétrico aplicado pode ter nas propriedades de um nanotubo de carbono fechado, levamos em conta o fato de que as pontas fechadas introduzem uma nova simetria ao tubo com relação a um tubo aberto (e infinito), sendo agora possível a aplicação de um campo elétrico ao longo do comprimento do nanotubo, onde, no caso de um nanotubo aberto infinito, isto não era possível. Neste contexto, aplicamos um campo elétrico relativamente fraco (0,05 V/Å) e um campo forte (1,50 V/Å, apenas para verificar se a tendência é a mesma), ambos uniformes nos três eixos do sistema cartesiano e observamos qual sistema seria o mais estável. Nossa célula unitária continha 120 átomos de carbono, e o tubo estudado era do tipo (10,0), com diâmetro de pouco mais de 8 Å. A escolha deste

tipo de tubo não foi ao acaso, pois fez-se necessário uma dimensão suficientemente adequada para fechar as pontas do nanotubo com um fragmento de um fulereno  $C_{60}$ . Os cálculos desta seção levaram pouco mais de um ano para serem realizados em série, por um processador Intel Itanium2 do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP<sup>↓</sup>).

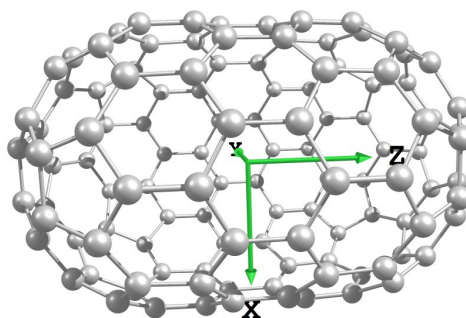


Figura 4.1 - Ilustração da disposição dos eixos de coordenadas com relação ao nanotubo de carbono.

Foram encontrados os valores da Tabela 4.1 para a energia relativa dos sistemas sob a influência do campo externo.

Tabela 4.1 - Valores da energia relativa de nanotubos de carbono puros sob ação de campos elétricos nas três direções do sistema de coordenadas.

Configuração do nanotubo de carbono	Energia relativa (eV) (para o campo = 0,05 V/Å)	Energia relativa (eV) (para o campo = 1,50 V/Å <sup>α</sup> )
com campo elétrico na direção x	-0,01	-13,73
com campo elétrico na direção y	-0,01	-13,69
com campo elétrico na direção z	-0,03	-22,04

<sup>↓</sup> Mais detalhes sobre o cluster utilizado estão disponíveis no site do CENAPAD: [http://www.cenapad.unicamp.br/parque/SGI\\_div.shtml](http://www.cenapad.unicamp.br/parque/SGI_div.shtml).

<sup>α</sup> O campo elétrico de 1,50 V/Å não vai ser utilizado nos nossos estudos. Ele serve apenas para comprovar a tendência obtida com o campo de 0,05 V/Å, uma vez que este resultou em valores dentro da margem de erro do cálculo (para o SIESTA é da ordem de  $10^{-2}$  eV).



A energia relativa é a energia do sistema com campo elétrico aplicado relativa ao sistema sem campo elétrico, dada pela equação:

$$\text{Energia relativa} = \text{Energ. do sist. com campo elétrico} - \text{Energ. do sist. sem campo elétrico} \quad (4.1)$$

Com base nos valores da Tabela 4.1, nota-se que seria mais estável a configuração onde os campos elétricos de 0,05 V/Å e 1,50 V/Å são aplicados na direção z, ou seja, ao longo do eixo do tubo. Convém lembrar que as pontas dos nanotubos de carbono fechadas conferem um aumento de reatividade nas mesmas. Sendo assim, além de o campo elétrico na direção axial favorecer a estabilidade do nanotubo, também é mais favorável para o nanotubo que suas pontas sejam utilizadas como sítios de interação quando há interesse de se avaliar como o nanotubo reage devido à presença de adsorbantes.

Uma vez que ficou estabelecido que é energeticamente mais favorável aplicar o campo elétrico na direção z (eixo principal) do tubo, foram aplicados campos elétricos de intensidades variadas, para que pudéssemos analisar o comportamento das propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas.

Tabela 4.2 - Valores da energia relativa e do *gap* de energia de nanotubos de carbono puros sob ação de campos elétricos na direção z (axial).

Intensidade do campo elétrico (V/Å)	Energia relativa (eV)	Gap (eV)
0,00	---	0,46
0,05	-0,03	0,50
0,10	-0,10	0,45
0,20	-0,42	0,45
0,40	-1,65	0,44

Pode-se observar que a energia relativa decresce acentuadamente à medida que o campo elétrico vai dobrando sua intensidade, sugerindo que quanto maior o campo elétrico aplicado, mais energeticamente favorável seria a interação do nanotubo com o campo. Porém, não se pode aumentar o campo elétrico

<sup>J</sup> Lembre-se que no caso de níveis de energia, o que definimos como *gap* é a diferença de energia entre o mais alto orbital molecular ocupado e o mais baixo desocupado.

indefinidamente, uma vez que a injeção de carga aumentaria, alterando as interações coulombianas entre os átomos de carbono, o que poderia desestabilizar a estrutura do nanotubo, causando, até mesmo, o rompimento de suas ligações químicas. Além do mais, outros efeitos, como o aquecimento Joule, podem fazer com que haja a degradação do nanotubo, quando este está sujeito a altas correntes (LIM et al., 2009; DOYTCHEVA et al., 2006; LEE et al., 1997). No caso desta tese, trabalharemos com campos elétricos dentro de uma faixa considerada aceitável, para que nosso trabalho possa ser factível<sup>2</sup>.

Foi observado que, para os diferentes campos elétricos aplicados, encontram-se diferentes comprimentos de ligação. Ocorrem pequenas mudanças no comprimento das ligações, de modo que nas estruturas otimizadas finais, poderiam ser encontrados comprimentos de nanotubos que diferem de 0,01 Å para mais ou para menos, dependendo do campo elétrico aplicado.

Analisando as propriedades eletrônicas da Figura 4.2, observa-se a ocorrência de um deslocamento dos níveis dos elétrons de valência para energias um pouco maiores, sendo que os níveis de condução permanecem praticamente inalterados, como era de se esperar, já que a injeção de elétrons altera os níveis preenchidos, e não os vazios. O deslocamento dos níveis de energia faz com que o *gap* tenha valores variados, conforme a Tabela 4.2.

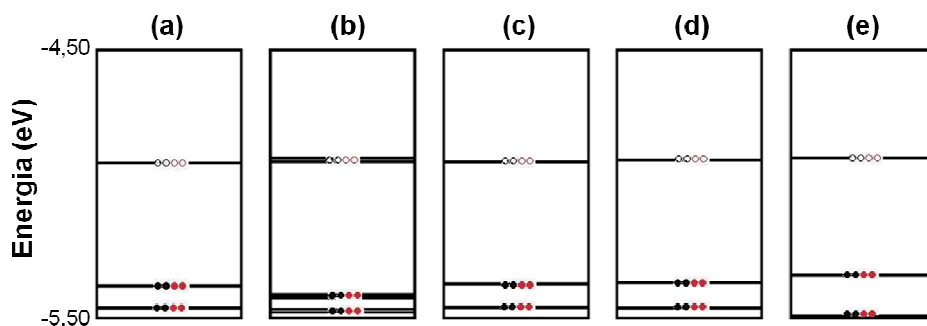


Figura 4.2 - Níveis de energia dos nanotubos de carbono fechados puros sob a ação de campos elétricos da intensidade de (a) 0, (b) 0,05 V/Å, (c) 0,10 V/Å, (d) 0,20 V/Å e (e) 0,40 V/Å. Em preto, representação dos elétrons com spin *up*, em vermelho, *down*. Bola cheia representa elétrons de valência (em analogia aos níveis preenchidos) e bola vazia, elétrons de condução (níveis vazios).

<sup>2</sup> O campo elétrico utilizado em estudos teóricos de dispositivos de transistores de efeito de campo é da ordem de 1 V/Å (MAITI et al., 2001; GRUJICIC et al., 2003; LI & WANG, 2006).

A Tabela 4.3 mostra os valores encontrados para os momentos de dipolo elétrico em função do campo elétrico aplicado. Conforme o esperado, o momento de dipolo na direção axial cresce com o campo elétrico, o que significa que quanto maior o campo, maior a polarização das cargas. Apesar disto, para todos os casos não foi encontrada polarização de spin (ou os valores encontrados não eram significativos), de modo que as cargas nestes sistemas são bastante delocalizadas. Testes e estudos com campos elétricos mais intensos mostram que as cargas têm a tendência de se localizar numa extremidade do tubo (KIM et al., 2001), mas não foi observado este comportamento para as intensidades de campo elétrico aqui estudadas.

Tabela 4.3 - Momentos de dipolo elétrico (na direção z) para nanotubos de carbono fechados sob a ação de diferentes campos elétricos. Os momentos nas outras direções são nulos.

Campo Elétrico (V/Å)	0	0,05	0,10	0,20	0,40
Momento de Dipolo Elétrico (a.u.)	0,00	1,92	3,87	7,72	15,30

Feitos estes estudos com campos elétricos aplicados em nanotubos de carbono puros, o próximo passo foi estudar os efeitos do campo elétrico em nanotubos de carbono funcionalizados. Consideramos quatro grupos funcionais distintos, carboxila (COOH), hidroxila (OH), amina (NH<sub>2</sub>) e amida (CONH<sub>2</sub>), de modo a analisar como se comportam as propriedades destes nanotubos funcionalizados, para uma possível utilização em interações com outros sistemas, como moléculas biológicas, por exemplo. Os grupos funcionais foram ligados às pontas dos nanotubos (átomos de um pentágono), uma vez que estas são mais reativas, e o campo elétrico é aplicado na direção paralela aos grupos adsorvidos. A funcionalização de nanotubos de carbono por meio de carboxilas é considerada a mais comum de todas, sendo que o ácido carboxílico pode ser utilizado como ancoradouro para interações com outras moléculas, ou até mesmo ser originário de outros tipos de funcionalizações através de reações químicas (MALI et al., 2011; VELOSO et al., 2006; ZHAO et al., 2004).

Analisando a interação dos nanotubos de carbono com os grupos funcionais, primeiramente, precisamos definir em qual sentido será aplicado o campo elétrico, uma vez que suas extremidades não são mais simétricas. Para isto, testamos se o sistema seria mais estável com o campo elétrico ( $0,05 \text{ V/\text{Å}}$ ) aplicado paralela (que consideraremos positivo) ou antiparalelamente (negativo) ao eixo do tubo, conforme Figura 4.3.

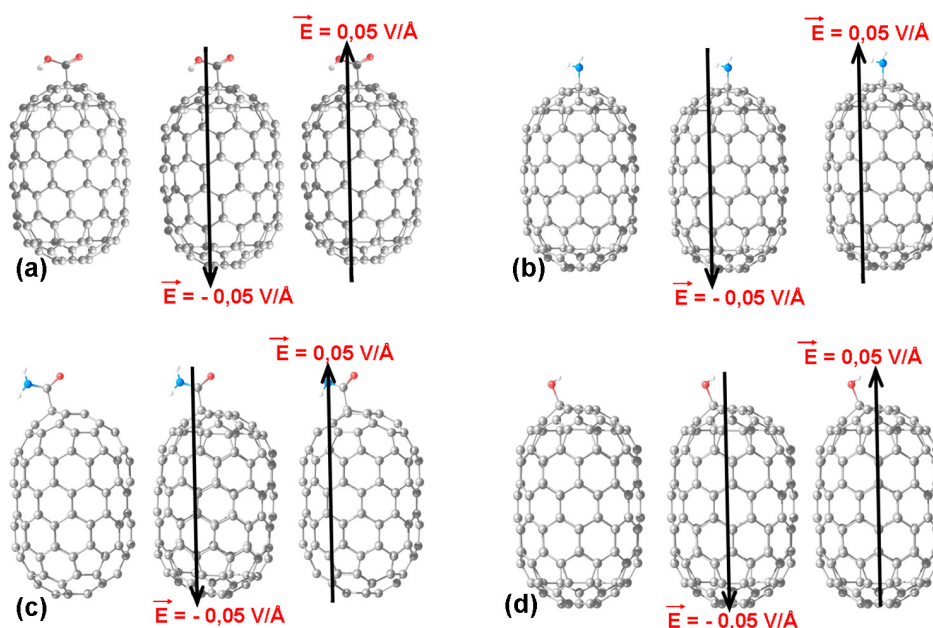


Figura 4.3 - Ilustração do campo elétrico aplicado a nanotubos fechados funcionalizados por (a) carboxila, (b) amina, (c) amida e (d) hidroxila. Cinza: carbono; vermelho: oxigênio; branco: hidrogênio; azul: nitrogênio.

Os resultados obtidos para as energias relativas destes sistemas estão na Tabela 4.4, bem como, alguns outros parâmetros analisados.

No caso do tubo carboxilado, nota-se que o campo elétrico aplicado na direção antiparalela ao sistema propicia a maior estabilidade deste, mas sem alterar significativamente o comprimento da ligação, e aumentando a transferência de carga do tubo para a carboxila. Para todos os outros casos, é mais favorável aplicar um campo elétrico na direção paralela ao eixo do nanotubo, onde somente no caso da amina funcionalizando o nanotubo, esta configuração tem uma transferência de carga aumentada.

Uma vez estabelecido o sentido do campo elétrico a se aplicar, pode-se variar o mesmo, com a finalidade de se observar o comportamento estrutural e eletrônico do sistema à medida que o campo varia. As Tabelas 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam os resultados obtidos para o estudo de campos elétricos de diferentes intensidades aplicados a nanotubos funcionalizados por carboxila, amina, amida e hidroxila, respectivamente.

Tabela 4.4 - Valores de energia relativa de nanotubos funcionalizados, distância de ligação grupo funcional-nanotubo e transferência de carga para os sistemas sob ação de campos elétricos uniformes. A transferência de carga negativa [positiva] representa que a carga é transferida do nanotubo para o grupo funcional [do grupo funcional para o tubo].

Grupo que funcionaliza o tubo	Campo elétrico aplicado (V/Å)	Energia relativa (eV)	Distância de ligação (Å)	Transferência de carga (e)
Carboxila	0,05	0,00	1,58	-0,22
	0	-----	1,57	-0,23
	-0,05	-0,04	1,57	-0,25
Amina	0,05	-0,06	1,46	0,02
	0	-----	1,46	0,01
	-0,05	0,00	1,46	0,01
Amida	0,05	-0,05	1,57	-0,08
	0	----	1,56	-0,10
	-0,05	0,00	1,56	-0,12
Hidroxila	0,05	-0,04	1,41	-0,10
	0	----	1,42	-0,12
	-0,05	0,00	1,42	-0,12

Com base nos resultados da Tabela 4.5, podemos ver que a energia relativa e o tamanho da ligação química diminuem e a transferência de carga do tubo para a carboxila aumenta com a diminuição do campo elétrico. Porém, a energia de ligação\*

\* A descrição de como é calculada a energia de ligação está na página 150.

dos sistemas sofre um aumento (em módulo) até o campo elétrico de  $-0,10 \text{ V/\AA}$  e depois passa a diminuir novamente. Isto demonstra que o fato de aumentar a intensidade do campo elétrico não, necessariamente, levará à configuração mais estável, podendo esta estar presente quando é aplicado um campo elétrico intermediário. Isto, de certo modo, justifica o fato de existir um campo crítico que possa ser aplicado a nanotubos de carbono, para que não haja sobrecarga dos nanotubos, evitando o rompimento das ligações devido à repulsão eletrônica. Mesmo que a distância de ligação entre a carboxila e o nanotubo diminua com a diminuição do campo elétrico, as ligações carbono-carbono do nanotubo vão aumentando.

Tabela 4.5 - Parâmetros analisados dos nanotubos de carbono carboxilados sob ação de diferentes campos elétricos uniformes. O campo elétrico aplicado a estes sistemas é negativo, mas na tabela apresentamos os valores de intensidade (módulo). Transferência de carga negativa: do tubo para o grupo funcional.

Intensidade do campo elétrico (V/Å)	Energia relativa (eV)	Energia de ligação (eV)	Distância de ligação (Å)	Transferência de carga (e)	Gap (eV)
0	----	-3,34	1,57	-0,23	0,45
0,05	-0,04	-3,38	1,57	-0,25	0,43
0,10	-0,13	-3,40	1,56	-0,27	0,40
0,20	-0,47	-3,37	1,56	-0,30	0,36
0,40	-1,72	-3,36	1,55	-0,38	0,25

Baseando-se nos resultados das Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8, podemos ver que a energia relativa diminuiu com o aumento do campo elétrico, em todos os casos. Somente nos casos da amida e hidroxila funcionalizando o nanotubo a energia de ligação diminui à medida que o campo aumenta, porém apenas nos casos da hidroxila e da amina as distâncias de ligação diminuem com o aumento do campo. No caso da amida, os comprimentos das ligações aumentam com o campo e a transferência de carga só aumenta com o campo para os casos da amina funcionalizando o nanotubo de carbono.

Tabela 4.6 - Parâmetros analisados dos nanotubos de carbono funcionalizados por amina sob ação de diferentes campos elétricos uniformes. Transferência de carga positiva: do grupo funcional para o tubo.

Intensidade do campo elétrico (V/Å)	Energia relativa (eV)	Energia de ligação (eV)	Distância de ligação (Å)	Transferência de carga (e)	Gap (eV)
0	----	-3,87	1,46	0,01	0,46
0,05	-0,06	-4,48	1,46	0,02	0,49
0,10	-0,18	-3,91	1,46	0,03	0,48
0,20	-0,54	-3,97	1,45	0,07	0,49
0,40	-1,96	-4,09	1,44	0,16	0,45

Tabela 4.7 - Parâmetros analisados dos nanotubos de carbono funcionalizados por amida sob ação de diferentes campos elétricos uniformes. Transferência de carga negativa: do tubo para o grupo funcional.

Intensidade do campo elétrico (V/Å)	Energia relativa (eV)	Energia de ligação (eV)	Distância de ligação (Å)	Transferência de carga (e)	Gap (eV)
0	----	-3,34	1,56	-0,10	0,48
0,05	-0,05	-3,34	1,57	-0,08	0,50
0,10	-0,15	-3,36	1,57	-0,06	0,51
0,20	-0,53	-3,48	1,60	-0,01	0,49
0,40	-1,93	-3,60	1,61	-0,08	0,47

Para o caso de nanotubos funcionalizados por aminas, observa-se que a configuração mais estável (energia de ligação de -4,48 eV) é aquela em que o campo elétrico mais fraco é aplicado. Porém, a maior transferência de carga observada, é aquela onde o campo mais forte (0,40 V/Å) é aplicado, tendo também o menor comprimento de ligação. Pelo comportamento da transferência de carga e distância de ligação, há um indicativo que campos elétricos mais fortes do que os estudados aqui deveriam estabilizar ainda mais as ligações entre a amina e o nanotubo. Além do mais, apesar de a energia de ligação mais forte ter sido

encontrada para o caso do campo mais fraco, o valor da energia tem um decréscimo (em módulo) para o próximo campo aplicado, mas vai tendendo a estabilizar novamente à medida que o campo vai aumentando. Isto merece ser mais bem investigado, para se verificar se o caso do valor mais estável aqui encontrado não corresponde a um mínimo local.

Já no caso de tubos funcionalizados por amida, a menor energia de ligação foi encontrada para o maior valor de campo aplicado, tendo esta configuração o maior comprimento de ligação em relação às demais. Como neste caso a energia de ligação diminui com o crescimento do campo, seria espontânea a suposição de que para campos elétricos ainda maiores, teríamos outras configurações ainda mais estáveis. Mas isto não necessariamente é verdade, ao passo que é demonstrado que os comprimentos das ligações entre o grupo funcional e o nanotubo estão aumentando, o que poderia aumentar ao ponto de romper a ligação. No caso dos tubos hidroxilados, a energia de ligação também diminui com o aumento do campo, mas neste caso sim, as distâncias de ligação também diminuíram. Além das ligações grupo funcional-nanotubo variarem com o campo elétrico, as ligações carbono-carbono também sofreram pequenas alterações para mais ou para menos.

Tabela 4.8 - Parâmetros analisados dos nanotubos de carbono funcionalizados por hidroxila sob ação de diferentes campos elétricos uniformes. Transferência de carga negativa: do tubo para o grupo funcional.

Intensidade do campo elétrico (V/Å)	Energia relativa (eV)	Energia de ligação (eV)	Distância de ligação (Å)	Transferência de carga (e)	Gap (eV)
0	----	-4,15	1,42	-0,12	0,46
0,05	-0,04	-4,15	1,42	-0,10	0,47
0,10	-0,14	-4,15	1,42	-0,09	0,48
0,20	-0,47	-4,20	1,41	0,00	0,49
0,40	-1,77	-4,25	1,40	-0,02	0,48

Analisando-se as propriedades eletrônicas através dos níveis de energia da Figura 4.4 para o nanotubo carboxilado, observa-se que a partir de campos abaixo de  $-0,10$  V/Å, os níveis sobem abruptamente para valores de energia maiores,



assim, diminuindo o *gap*. Já no caso das propriedades eletrônicas dos nanotubos funcionalizados pelo grupo amida, à medida que o campo elétrico externo vai sendo aplicado, ocorre um deslocamento dos níveis de energia para energias inferiores. Ao contrário dos tubos carboxilados, quando ligados quimicamente aos grupos funcionais amina, amida e hidroxila, o *gap* de energia entre os níveis de valência e de condução não sofre tantas variações, oscilando em torno dos mesmos valores que tinham antes do campo ser aplicado (0,47 eV em média). Apesar de as variações dos *gaps* estarem dentro da ordem de erro da metodologia utilizada ( $10^{-2}$ ), os valores encontrados são validados pelas análises das distribuições dos níveis de energia e das cargas para todos os casos.

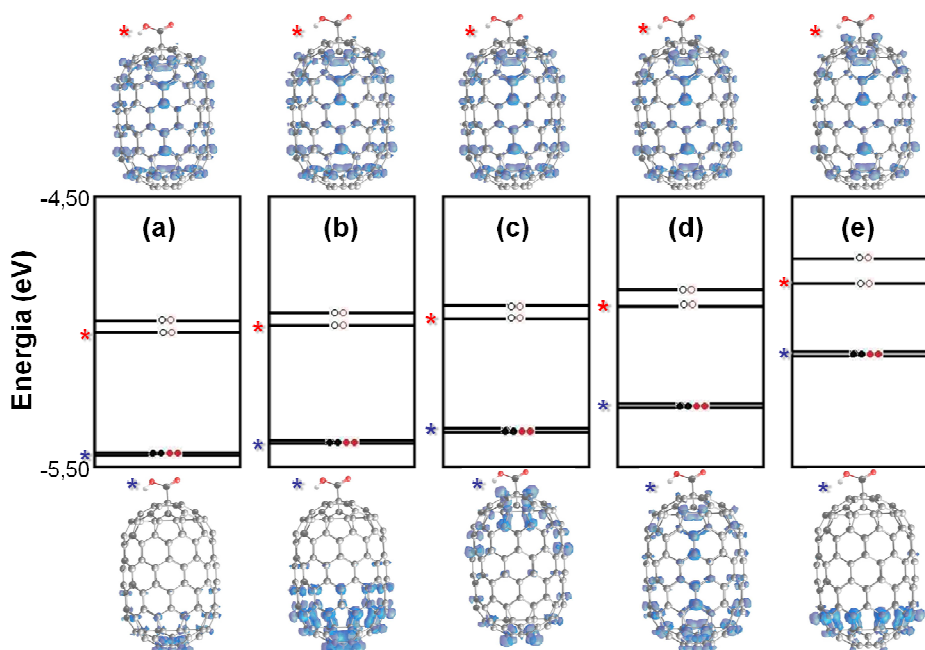


Figura 4.4 - Níveis de energia dos nanotubos de carbono fechados carboxilados sob a ação de campos elétricos de intensidade (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20 e (e) 0,40 V/Å. Também estão ilustrados os respectivos *plots* de spin para os níveis HOMO (assinalados pelos asteriscos em azul) e LUMO (assinalados em vermelho). A carga *up* está ilustrada em azul e a carga *down*, em vermelho, porém é visualizado apenas um tom de azul mais escuro, devido às cargas não apresentarem polarização de spin e coincidirem espacialmente. A isodensidade utilizada foi de 0,0005 e/Bohr<sup>3</sup> para todos os casos.

Através da análise dos *plots* do spin das cargas para o último nível de

valência (HOMO) do nanotubo carboxilado mais estável (para  $-0,10 \text{ V/\text{Å}}$ ), Figura 4.4 (c), nota-se que a carga passa a ter um caráter mais delocalizado com relação ao tubo sem a aplicação de campo elétrico, concentrando-se nas duas extremidades do nanotubo. Se continuarmos diminuindo o campo aplicado, a carga volta a concentrar-se apenas na extremidade oposta à funcionalização do nanotubo.

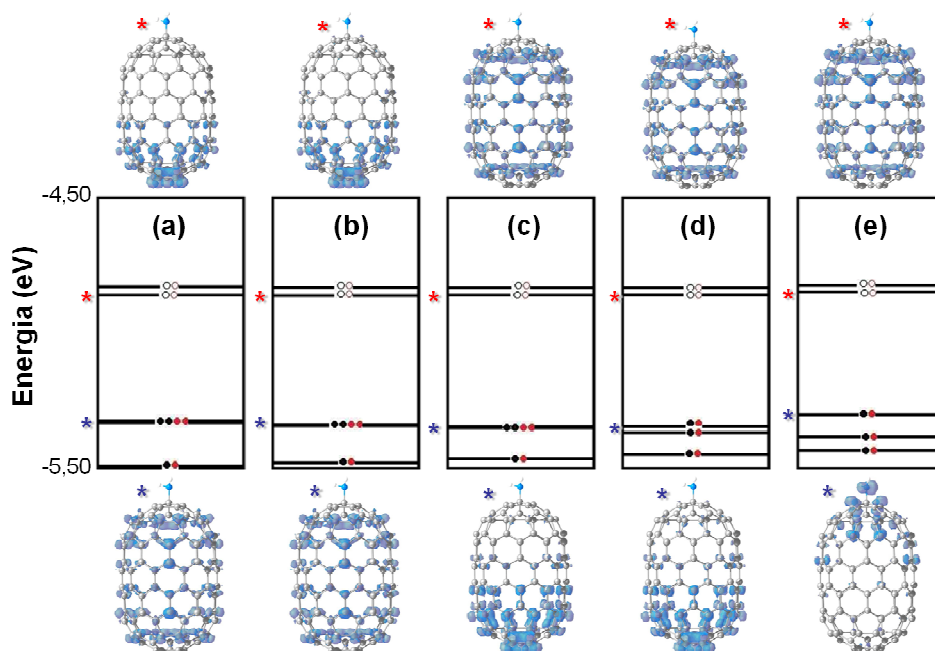


Figura 4.5 - Níveis de energia dos nanotubos de carbono com amina sob a ação de campos elétricos de intensidade (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20 e (e) 0,40  $\text{V/\text{Å}}$ . Também estão ilustrados os respectivos *plots* de spin para os níveis HOMO (assinalados em azul) e LUMO (vermelho). A isodensidade utilizada foi de 0,0005  $\text{e/Bohr}^3$ .

Analisando os *plots* de spin das cargas para os níveis HOMO para nanotubos funcionalizados por amina, Figura 4.5, nota-se que a carga apresenta um caráter delocalizado na ausência do campo elétrico, e localiza-se na extremidade oposta ao grupo funcional para o campo intermediário aplicado aqui estudado, mas localiza-se na outra extremidade do tubo para o campo máximo. Já nos casos da amida, Figura 4.6 e hidroxila, Figura 4.7, ela inicialmente está localizada na extremidade oposta à funcionalização, e com o campo máximo aplicado passa a localizar-se na outra extremidade. No caso dos níveis LUMO, a carga inicialmente está na extremidade

oposta para tubos com amina ou hidroxila, mas a carga se torna delocalizada com a aplicação do campo elétrico, sendo que para a amida, a carga delocalizada sem campo não sofre alterações na presença do campo. Com isso, nota-se que a polarização da carga se torna evidente no último nível de valência quando o campo é aplicado, não tendo o mesmo comportamento diante do campo no primeiro nível de condução.

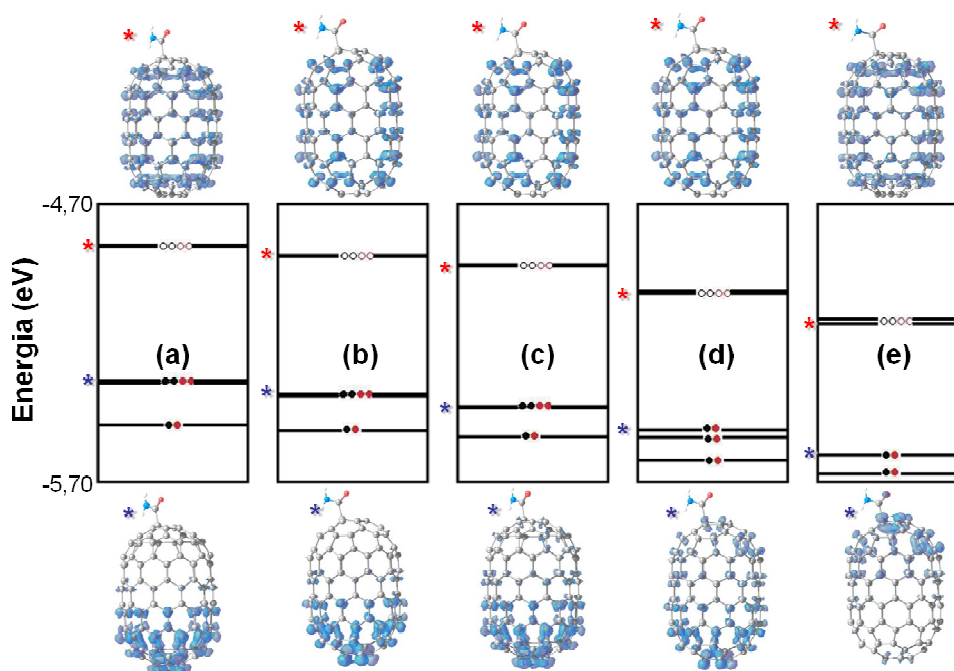


Figura 4.6 - Níveis de energia dos nanotubos de carbono com amida sob a ação de campos elétricos de intensidade (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20 e (e) 0,40 V/Å. Também estão ilustrados os respectivos *plots* de spin para os níveis HOMO (assinalados em azul) e LUMO (vermelho). A isodensidade utilizada foi de 0,0005 e/Bohr<sup>3</sup>.

Em todos os casos, ocorre um rearranjo nos níveis de energia para estabilizar o sistema após a injeção de carga. Ainda, nota-se que na ausência de campo elétrico, a carga é localizada na extremidade oposta ao grupo funcional no HOMO dos sistemas nanotubo/carboxila (Figura 4.4 (a)), nanotubo/amida (Figura 4.6 (a)) e nanotubo/hidroxila (Figura 4.7 (a)), sendo que estes grupos funcionais tendem a retirar elétrons do nanotubo e o HOMO é o nível “doador de elétrons” de um sistema. No caso do sistema nanotubo/amina (Figura 4.5 (a)), onde a amina tende a doar

carga para o nanotubo, a carga originalmente se localiza na extremidade oposta no LUMO, que é o nível “aceitador de elétrons” de um sistema.

A aplicação do campo elétrico externo faz com que ocorra o efeito Stark<sup>⊕</sup> que vai tornando-se mais evidente à medida que a intensidade do campo aumenta para todos os casos.

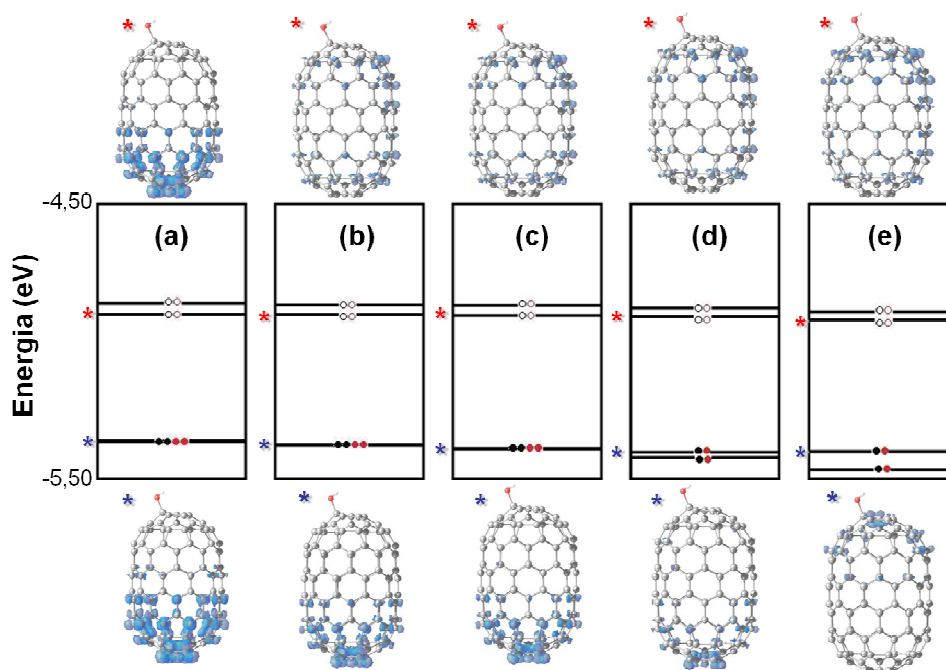


Figura 4.7: Níveis de energia dos nanotubos de carbono com hidroxila sob a ação de campos elétricos de intensidade (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20 e (e) 0,40 V/Å. Na figura também estão ilustrados os respectivos *plots* de spin para os níveis HOMO (assinalados em azul) e LUMO (assinalados em vermelho). A isodensidade utilizada foi de 0,0005 e/Bohr<sup>3</sup>.

Os momentos de dipolo elétrico obtidos para os sistemas estudados estão expostos na Tabela 4.9, onde seus respectivos módulos estão expostos graficamente na Figura 4.8.

Em todos os casos nota-se que a adsorção química dos grupos funcionais na extremidade do nanotubo polariza o mesmo, principalmente na direção do campo

<sup>⊕</sup> O efeito Stark consiste no desdobramento e/ou deslocamento das linhas espectrais de átomos ou moléculas devido à presença de um campo elétrico (GASIOROWICZ, 2003).

elétrico, como pode ser visto pelos valores da componente z da Tabela 4.9. Mesmo na ausência do campo, são observados valores não nulos para as componentes do momento de dipolo elétrico, indicando a polarização dos tubos pela simples presença dos grupos funcionais. Observa-se que no caso de nanotubos funcionalizados pelo grupo amida, não há componente na direção x do momento de dipolo.

Tabela 4.9 - Momentos de dipolo elétrico (nas três direções do sistema de coordenadas) para nanotubos de carbono fechados funcionalizados sob a ação de diferentes campos elétricos.

Intensidade do Campo Elétr. (V/Å)	0			0,05			0,10			0,20			0,40		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Momento Dip. Elétrico (a.u.) tubo + carboxila	0,35	-0,74	0,64	0,33	-0,83	2,51	0,29	-0,91	4,38	0,23	-0,87	8,12	0,11	-1,43	15,52
Momento Dip. Elétrico (a.u.) tubo + amina	-0,27	-0,09	1,31	-0,28	-0,08	3,21	-0,29	-0,06	5,17	-0,30	0,00	9,05	-0,31	0,15	17,25
Momento Dip. Elétrico (a.u.) tubo + amida	0,00	0,98	0,97	0,00	1,00	2,91	0,00	1,02	4,87	0,00	1,06	8,89	0,00	1,19	17,40
Momento Dip. Elétrico (a.u.) tubo + hidroxila	0,27	0,22	0,76	0,25	0,23	2,62	0,24	0,23	4,48	0,20	0,23	8,25	0,13	0,24	16,02

O gráfico da Figura 4.8 nos mostra a relação linear entre o momento de dipolo elétrico e o campo elétrico aplicado, para todos os casos. A relação entre estas duas grandezas poderia nos fornecer a susceptibilidade elétrica do material estudado (JACKSON, 1962), onde aqui não a definimos, devido ao fato de o momento de dipolo ser dado em unidades arbitrárias.

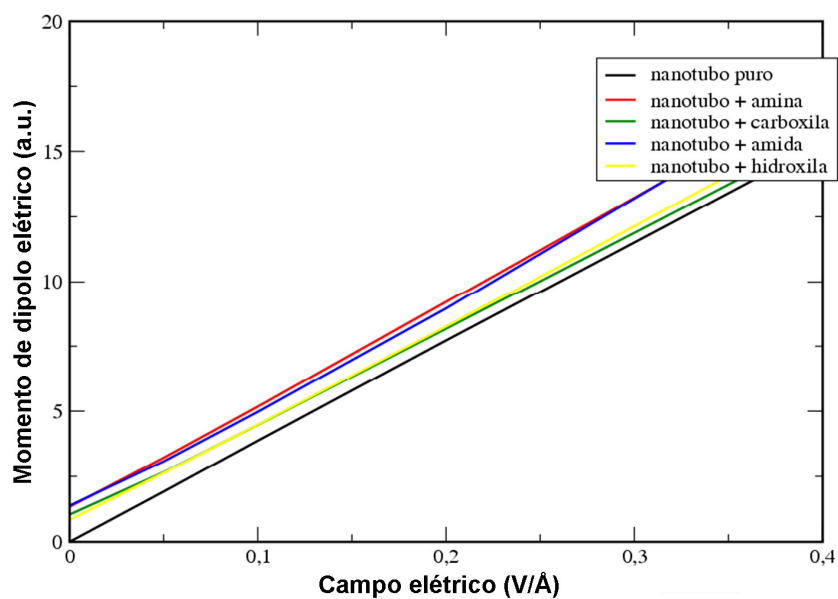


Figura 4.8 - Gráfico para os módulos do momento de dipolo versus campos elétricos para nanotubos de carbono funcionalizados.

Diante dos resultados aqui apresentados, pode-se concluir que os nanotubos funcionalizados pelo grupo carboxila são os que possuem as maiores alterações nas propriedades eletrônicas e transferência de carga quando campos elétricos são aplicados, porém é com o grupo amina que o nanotubo sofre as maiores variações em termos de energia.



## **5 INTERAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO COM MOLÉCULAS BIOLÓGICAS**

Neste capítulo, estudaremos a interação de algumas nanoestruturas de carbono, tais como nanotubos fechados, nanotubos abertos e grafeno, com moléculas interessantes do ponto de vista biológico. Dentre as moléculas estudadas, estão um anti-inflamatório, um antimalárico e algumas vitaminas. Veremos aqui que as nanoestruturas de carbono são sensíveis à presença de algumas das moléculas estudadas, mostrando alterações em suas propriedades eletrônicas originais, podendo ser utilizadas como nanosensores dessas moléculas. Em outros casos, veremos que as nanoestruturas podem servir, ainda, como carreadoras de moléculas de fármacos.

### **5.1 Nanotubos de carbono fechados carboxilados interagindo com moléculas de nimesulida**

A nimesulida é um fármaco anti-inflamatório não esteróide pertencente à classe das sulfonamidas com efeito anti-inflamatório, antipirético e analgésico. Apesar de uma vasta gama de aplicações, esta droga pode causar alguns distúrbios gastrointestinais (FAMAHEY, 1997). Em estudos de toxicidade, ela apresenta essencialmente toxicidade hepática, renal e gastrointestinal. Na Suíça (MERLANI et al., 2001), baseando-se no número de casos reportados à OMS, foi considerado o anti-inflamatório mais hepatotóxico. Devido a estudos como estes, teve seu uso suspenso em alguns países, tais como Irlanda e muitos outros países da Europa (VENEGONI et al., 2010). Sendo assim, a entrega desta droga num ponto específico da área inflamatória é uma situação muito interessante para reduzir os danos ao organismo. A nimesulida pode ainda causar outros efeitos quando em concentrações superiores à concentração terapêutica, que podem ocorrer em tecidos onde o fármaco é absorvido, como, por exemplo, atividade antioxidante.

A entrega direta de moléculas de nimesulida a tecidos específicos poderia



maximizar e potencializar os efeitos positivos que a molécula tem ao organismo humano, bem como evitar os indesejáveis efeitos colaterais. Uma opção proposta aqui é a interação de moléculas de nimesulida puras e funcionalizadas com nanotubos de carbono fechados carboxilados, uma vez que os nanotubos podem proporcionar uma rota alternativa de entrega de fármacos a um órgão específico, além do que a carboxila pode representar uma maneira de contornar o problema de insolubilidade e incompatibilidade dos nanotubos de carbono. Para os cálculos desta seção utilizamos os mesmo parâmetros utilizados para os nanotubos de carbono fechados sob a ação de campos elétricos do capítulo anterior, e o tempo de processamento em série foi de quase um ano, por um processador Intel Itanium2 do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP). A nimesulida já havia sido estudada anteriormente por LDA adsorvida em nanotubos de carbono (10,0) fechados (ZANELLA et al., 2007) pelo nosso grupo (LASIMON/UNIFRA), porém o entendimento teórico da nimesulida adsorvida nesses nanotubos carboxilados, é um estudo ainda não explorado.

Em nosso estudo, devido à conformação da nimesulida, consideramos três configurações a serem estudadas: a nimesulida aproximada da carboxila do tubo por um oxigênio do grupo  $-NO_2$  (mesma configuração estudada por ZANELLA et al., 2007, Figura 5.1 (c)), aproximada pelo grupo  $-SO_2$  (Figura 5.1 (d)) e aproximada pelo grupo  $-CH_3$  funcionalizado (Figura 5.1 (e)).

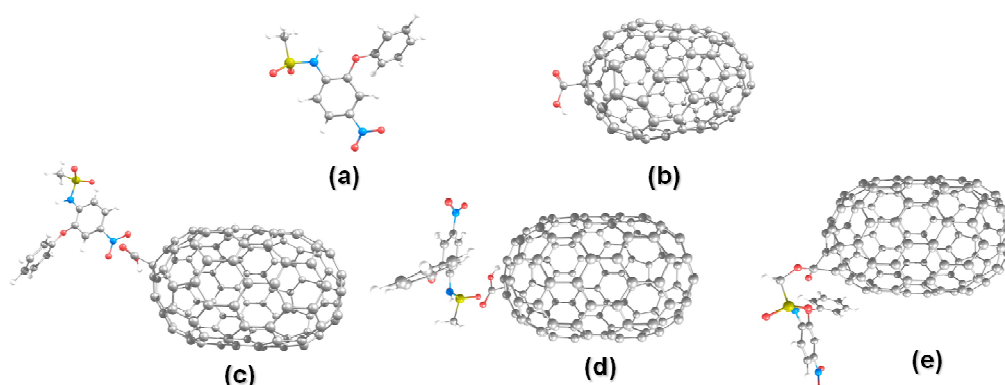


Figura 5.1 - Geometrias otimizadas para (a) nimesulida isolada, (b) nanotubo fechado carboxilado isolado, (c) nimesulida interagindo com o nanotubo pelo  $-NO_2$ , (d) nimesulida interagindo com o nanotubo pelo  $-SO_2$  e (e) nimesulida funcionalizada interagindo com o nanotubo pelo  $-CH_2$ . Cinza: carbono, branco: hidrogênio, azul: nitrogênio, vermelho: oxigênio e amarelo: enxofre.

Para as configurações acima os valores de energia de ligação e de menor distância entre as moléculas encontrados estão na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Distâncias e energias de ligação para as configurações da Figura 5.1.

Sistema	Distância de ligação (Å)	Energia de ligação (eV)
(c)	1,99 (O-O <sub>tubo</sub> )	2,09
(d)	2,15 (O-O <sub>tubo</sub> )	0,62
(e)	1,36 (C-O <sub>tubo</sub> )	-3,85

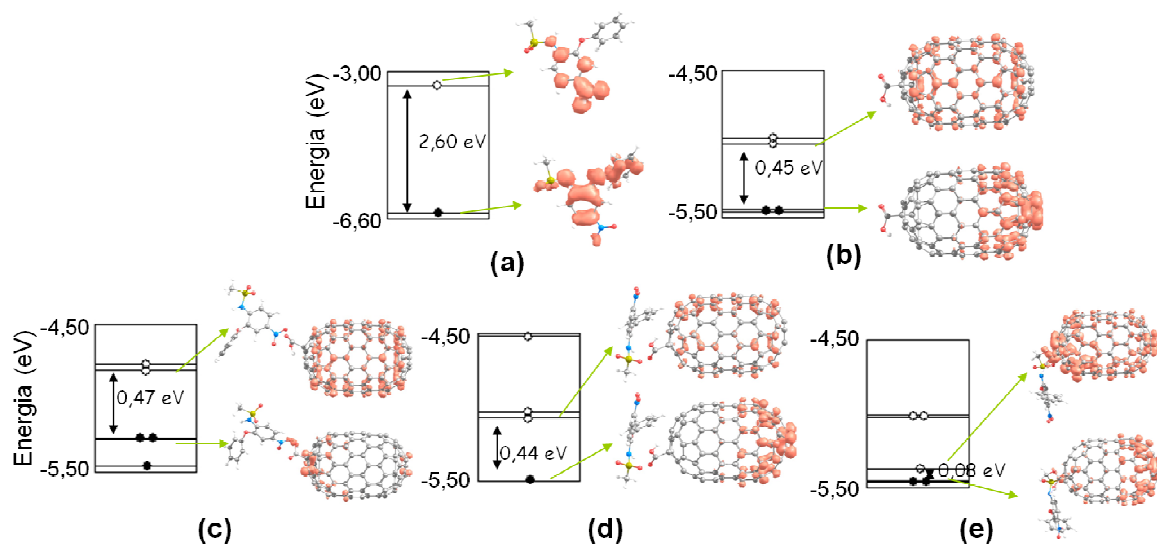


Figura 5.2 - Níveis de energia e *plots* de carga para o HOMO e LUMO para (a) nimesulida isolada, (b) nanotubo fechado carboxilado isolado, (c) nimesulida interagindo com o nanotubo pelo -NO<sub>2</sub>, (d) nimesulida interagindo com o nanotubo pelo -SO<sub>2</sub> e (e) nimesulida funcionalizada interagindo com o nanotubo pelo -CH<sub>2</sub>. Bola cheia: elétrons de valência, bola vazia: elétrons de condução. A isodensidade utilizada foi de 0,0005 e/Bohr<sup>3</sup> para todos os.

Observa-se que os oxigênios da molécula e da carboxila do tubo tendem a se repelir, resultando em uma energia de ligação positiva. Já para o caso em que o grupo CH<sub>3</sub> é funcionalizado pela retirada de um hidrogênio, ocorre a formação de uma ligação covalente. Justamente nessa configuração, o *gap* de energia quase se

fecha totalmente (Figura 5.2 (e)), havendo uma pequena contribuição de carga da região de interação no HOMO (a maior contribuição está no lado oposto à região de interação, como no tubo carboxilado sem a nimesulida), e uma grande contribuição desta região no LUMO. No caso em que a nimesulida é aproximada pelo  $\text{-NO}_2$  da carboxila do nanotubo ocorre uma contribuição de carga principalmente proveniente da região de interação no HOMO (Figura 5.2 (c)).

Considerando-se o fato de a nimesulida apenas interagir covalentemente quando funcionalizada, vamos tentar solucionar o fato de a energia ser repulsiva, para os casos das configurações (c) e (d) da Figura 5.1, pela aplicação de um campo elétrico externo uniforme na direção do eixo (a aplicação nesta direção já foi definida no capítulo anterior). Precisamos, primeiramente, definir em qual sentido o campo faz com que a energia diminua, e a partir daí, vamos aplicar diferentes campos elétricos. O esquema da Figura 5.3 ilustra como os campos de  $0,05 \text{ V/\AA}$  foram aplicados nos sistemas com a nimesulida pura. Cálculos com polarização de spin foram testados, mas as configurações mais estáveis não apresentavam polarização.

Foram encontrados os valores da Tabela 5.2 para a energia dos sistemas sob a ação do campo elétrico relativa à energia dos sistemas sem a aplicação do campo elétrico. As distâncias de ligação não variaram significativamente, e observa-se que os sentidos dos campos elétricos que estabilizam os sistemas não serão os mesmos a serem aplicados para cada sistema.

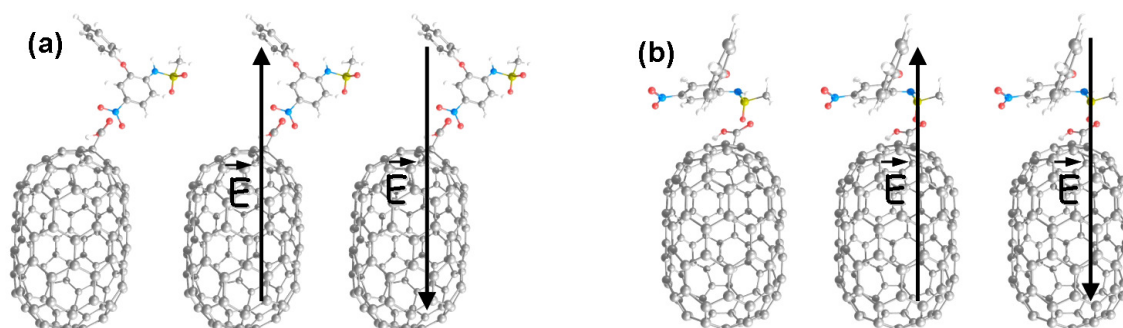


Figura 5.3 - Ilustração do campo elétrico aplicado aos sistemas onde a nimesulida foi aproximada pelo (a)  $\text{-NO}_2$  (Figura 5.1 (c)) e (b) pelo  $\text{-SO}_2$  (Figura 5.1 (d)).

Quando a nimesulida é aproximada da carboxila do nanotubo pelo  $-\text{NO}_2$ , chamaremos este sistema de nime-N (configuração (c) da Figura 5.1), e quando aproximada pelo  $-\text{SO}_2$ , chamaremos de nime-S (configuração (d) da Figura 5.1). Para nime-N, o campo elétrico a ser aplicado será positivo (paralelo ao eixo do nanotubo) e para nime-S, o campo será negativo (antiparalelo), com os resultados apresentados nas Tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente.

Tabela 5.2 - Valores de energia relativa de nanotubos de carbono carboxilados interagindo com a nimesulida sob a ação de campos elétricos.

Sistema	Campo elétrico aplicado ao nanotubo carboxilado (V/Å)	Energia relativa (eV)
Nime-N	0,05	-0,14
	0	-----
	-0,05	0,08
Nime-S	0,05	0,00
	0	-----
	-0,05	-0,07

Tabela 5.3 - Parâmetros analisados dos nanotubos de carbono carboxilados interagindo com o sistema nime-N sob a ação de campos elétricos aplicados.

Intensidade do campo elétrico (V/Å)	Energia relativa (eV)	Energia de ligação (eV)	Gap (eV)
0	----	2,09	0,46
0,05	-0,14	2,06	0,48
0,10	-0,41	1,94	0,48
0,20	-1,40	1,41	0,49
0,40	-5,38	-1,02	0,29

No caso do sistema nime-N, sob a ação do campo elétrico aplicado, ocorre um aumento no *gap* de energia dos sistemas até o campo de 0,20 V/Å, e a energia de ligação é reduzida significativamente. Quando o campo elétrico aplicado tem

intensidade de  $0,40 \text{ V/\AA}$ , a energia de ligação do sistema passa a ser atrativa, da ordem de  $3 \text{ eV}$  abaixo da energia de ligação para o sistema sem a ação do campo elétrico, onde o *gap* sofre um decréscimo brusco e os níveis de condução baixam para energias inferiores também bruscamente. Isso pode ser visto na Figura 5.4, mas estruturalmente, as distâncias de ligação não variaram significativamente, tanto na molécula, como no nanotubo. Ainda, no mesmo caso onde o *gap* sofre uma redução significativa ( $0,40 \text{ V/\AA}$ ), observa-se uma mudança bastante acentuada na distribuição das cargas para os níveis HOMO e LUMO, onde no LUMO, a carga que antes era localizada no nanotubo de carbono passa a se localizar na molécula de nimesulida, principalmente na região oposta à região de interação. Já no caso do HOMO, para este mesmo campo elétrico, a carga localiza-se na região da interação entre a nimesulida e o nanotubo.

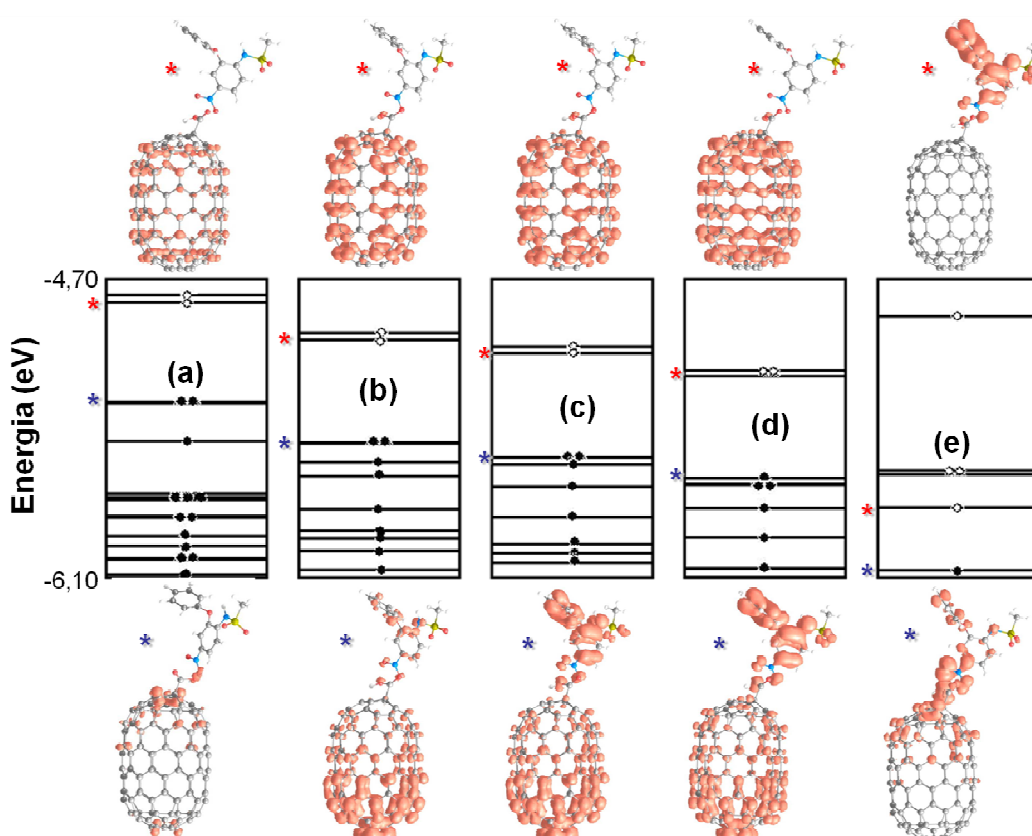


Figura 5.4 - Níveis de energia e *plots* de carga para o HOMO (assinalado em azul) e LUMO (vermelho) para os sistemas nime-N sob a ação de campos elétricos de (a) 0, (b)  $0,05 \text{ V/\AA}$ , (c)  $0,10 \text{ V/\AA}$ , (d)  $0,20 \text{ V/\AA}$  e (e)  $0,40 \text{ V/\AA}$ . A isodensidade utilizada foi de  $0,0005 \text{ e/Bohr}^3$  para todos os casos.

Tabela 5.4 - Parâmetros analisados dos nanotubos de carbono carboxilados interagindo com o sistema nime-S sob a ação de campos elétricos aplicados.

Intensidade do campo elétrico (V/Å)	Energia relativa (eV)	Energia de ligação (eV)	Gap (eV)
0	---	0,62	0,44
0,05	-0,07	0,61	0,42
0,10	-0,20	0,58	0,40
0,20	-0,66	0,49	0,35
0,40	-2,34	0,19	0,09

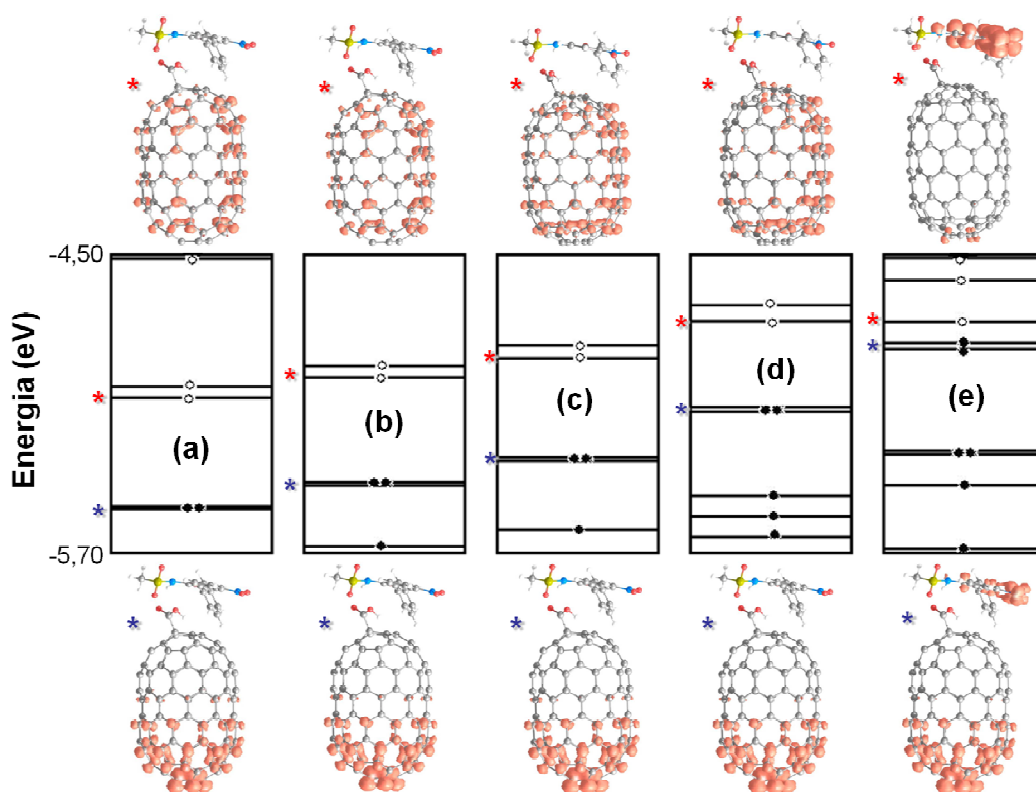


Figura 5.5 - Níveis de energia e *plots* de carga para o HOMO (assinalado em azul) e LUMO (vermelho) para os sistemas nime-S sob a ação de campos elétricos de (a) 0, (b) -0,05 V/Å, (c) -0,10 V/Å, (d) -0,20 V/Å e (e) -0,40 V/Å. A isodensidade utilizada foi de 0,0005 e/Bohr<sup>3</sup>.

A injeção de carga pela atuação do campo elétrico nas configurações nime-S faz com que a energia de ligação dos sistemas também diminua como no caso da

nime-N, porém esta diminuição, até a intensidade de campo aplicada aqui, não é suficiente para que a energia de ligação deixe de ser repulsiva para ser atrativa. Embora a energia de ligação não mude de sinal, é observada uma tendência de a energia de ligação se estabilizar com o campo elétrico externo. Este comportamento pode ser estendido para a aplicação de campos elétricos nas interações de nanotubos de carbono com outros tipos de moléculas. Observa-se que, sob a ação de um campo de  $-0,40 \text{ V/\AA}$ , ocorre a mesma tendência observada para a distribuição de carga do nível LUMO para o sistema nime-N, e o nível HOMO apresenta carga nas regiões opostas à interação, tanto no nanotubo quanto na molécula.

Diante dos resultados apresentados nessa seção, é evidenciada a importância da aplicação do campo elétrico para facilitar determinadas interações entre sistemas moleculares. Adicionalmente, observa-se, nas Figuras 5.4 e 5.5, alterações significativas nos níveis de energia dos sistemas nanotubos/nimesulida, bem como mudanças no comportamento de distribuição das cargas nesses sistemas, dependendo da intensidade do campo elétrico aplicado. As mudanças nas propriedades eletrônicas destes sistemas sugerem possíveis aplicações destes como sensores.

## **5.2 Nanoestruturas de carbono interagindo com moléculas de vitaminas**

### **5.2.1 Grafeno e nanotubos de carbono interagindo com moléculas de vitaminas A, B3 e C**

A vitamina A (retinol ou axeroftol) é uma vitamina lipossolúvel essencial para a visão, sistema reprodutor, para o crescimento adequado e para a diferenciação dos tecidos. Seu precursor é o  $\beta$ -caroteno, e ela pode agir como antioxidante, combatendo os radicais livres associados ao envelhecimento da pele e algumas doenças (NICOLAIDOU & KATSAMBAS, 2000). A vitamina B3 (niacina ou nicotinamida) é uma vitamina hidrossolúvel necessária para uma circulação adequada e pele saudável. Participa nos mecanismos de oxidação celular, tem sido

usada como agente farmacológico possibilitando o metabolismo de gorduras, carboidratos e proteínas, processo de cicatrização e vem sendo estudada no combate de algumas doenças (GEHRING, 2004). A vitamina C (ácido ascórbico) é uma molécula hidrossolúvel que tem como principal função a hidroxilação do colágeno, ajudando as células do organismo a crescer e permanecerem saudáveis. É um poderoso antioxidante e está envolvida em processos de cicatrização, resistência a infecções e redução de inflamações (DRAELOS, 2000). As três vitaminas apresentam propriedades antioxidantes, cosméticas e terapêuticas, porém baixa estabilidade (fotossensibilidade), de modo que combinar estas moléculas com materiais estáveis poderia representar uma alternativa de controle da instabilidade físico-química do princípio ativo (KELLER & FRENSKE, 1998). Desse modo, sugerimos estudar a interação destas vitaminas com grafenos e nanotubos de carbono, que são estruturas altamente estáveis. Além do mais, estas nanoestruturas poderiam exercer o papel de um novo veículo de entrega de moléculas de vitaminas.

Para desempenhar este estudo, realizamos cálculos *ab initio* (código SIESTA) (HOHENBERG & KOHN, 1964; KOHN & SHAM, 1965; SOLER et al., 2002), com bases DZP (SOLER et al., 2002), aproximação LDA (PERDEW & ZUNGER, 1981) para o termo de troca e correlação, 0,05 eV de *energy shift* e critério de convergência de forças de 0,05 eV/Å (SOLER et al., 2002). Foi adotado um nanotubo semicondutor do tipo (8,0) com 128 átomos de carbono e o grafeno com 144 átomos na supercélula. Estes cálculos levaram cerca de dois meses em computadores Intel Core 2 Duo do Laboratório de Simulação e Modelagem de Nanomateriais da UNIFRA. Esta subseção corresponde em partes ao artigo de referência: MENEZES, V. M. de et al. Carbon nanostructures interacting with vitamins A, B3 and C: ab initio simulations. Aceito para publicação no Journal of Biomedical Nanotechnology (2012).

Primeiramente, foram otimizadas as geometrias para as estruturas isoladas utilizadas nos cálculos desta subseção, e estas encontram-se ilustradas na Figura 5.6.

A referência (MENEZES et al., 2011), por nós publicada anteriormente, mostra que é energeticamente mais favorável posicionar as vitaminas B3 e C com suas partes cíclicas paralelas aos anéis do nanotubo (8,0). Com base nisso, utilizamos esta indicativa para posicionar as vitaminas com relação ao grafeno também. A vitamina A foi posicionada paralelamente às nanoestruturas de carbono,



de modo que todas as vitaminas tiveram seus “comprimentos” perpendiculares ao eixo principal do nanotubo (o grafeno como é periódico em duas direções não possui eixo principal). Em nossos estudos preliminares de interações de vitaminas com nanoestruturas, a aproximação LDA já vinha sendo adotada. Sendo assim, mantivemos a mesma aproximação, dando continuidade aos nossos estudos.

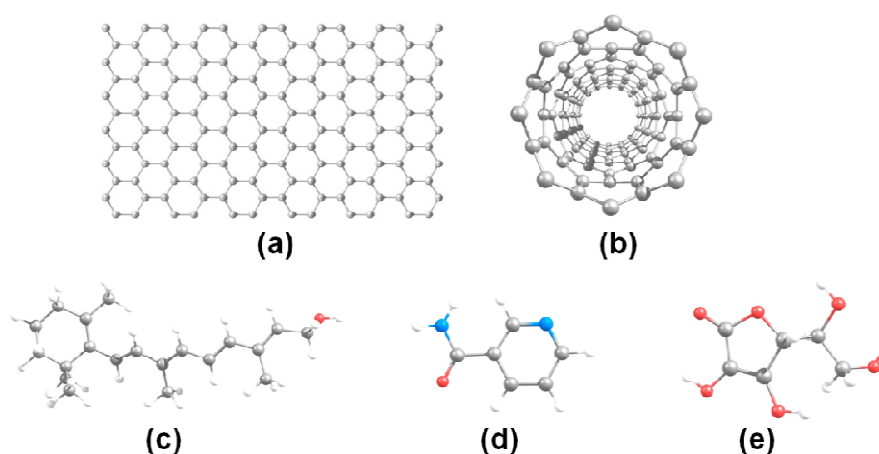


Figura 5.6 – Geometrias otimizadas para (a) grafeno, (b) nanotubo (8,0) e vitaminas (c) A, (d) B3 e (e) C.

A Figura 5.7 ilustra as geometrias relaxadas para as vitaminas interagindo com a superfície do grafeno e do nanotubo de carbono, e a Tabela 5.5 mostra os valores encontrados para alguns parâmetros estudados nessas interações.

Tabela 5.5 - Distâncias e energias de ligação para as configurações da Figura 5.7.

Sistema	Distância de ligação (Å)	Energia de ligação (eV)
(a)	2,39 (H-C <sub>grafeno</sub> )	-0,93
(b)	2,91 (H- C <sub>grafeno</sub> )	-0,34
(c)	2,12 (H- C <sub>grafeno</sub> )	-0,35
(d)	2,57 (H-C <sub>tubo</sub> )	-0,53
(e)	2,70 (O-C <sub>tubo</sub> )	-0,24
(f)	2,37 (H-C <sub>tubo</sub> )	-0,29

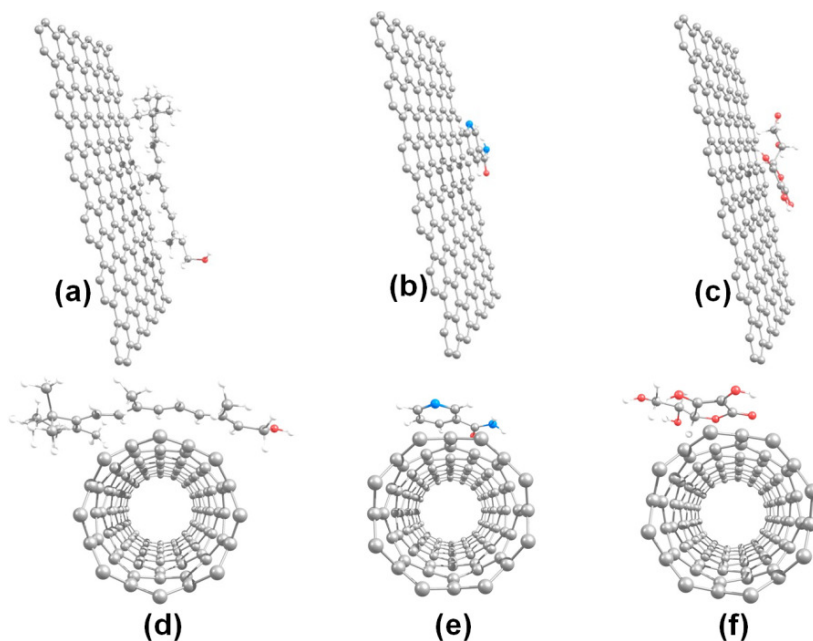


Figura 5.7 – Geometrias otimizadas para o grafeno interagindo com (a) vitamina A, (b) vitamina B3 e (c) vitamina C; e para o nanotubo (8,0) interagindo com (c) vitamina A, (d) vitamina B3 e (e) vitamina C.

Observa-se, pelos resultados da Tabela 5.5, que as interações das vitaminas com as nanoestruturas ocorrem em um regime de adsorção física, para todos os casos, com energias de ligação que variam entre -0,24 e -0,93 eV. As energias de ligação para as vitaminas interagindo com o grafeno têm intensidades maiores quando comparadas com as energias de ligação para o caso do nanotubo de carbono. Isto poderia ser explicado pelo fato de as duas nanoestruturas possuírem diferentes curvaturas, resultando em configurações finais otimizadas que não são exatamente as mesmas. Para o caso da configuração (d) da Figura 5.7, a vitamina A apresenta-se levemente curvada em torno do tubo após a otimização estrutural, efeito este que não é visualizado para a interação desta vitamina com o grafeno. O fato de o grafeno ser planar faz com que este tenha mais átomos em sua superfície próximos aos átomos das moléculas de vitaminas, tendo, como consequência, um aumento na energia de ligação com relação ao nanotubo de carbono.

Baseando-se nos valores das distâncias de ligação encontrados, vemos que todos são superiores a 2,12 Å, valores grandes o suficiente para que não haja uma ligação química entre as estruturas. As geometrias estruturais permanecem praticamente inalteradas, com pequenas variações nas distâncias interatômicas das

moléculas dentro da ordem de erro do cálculo. Isto é um importante indicativo de que estes sistemas poderiam ser aplicados como entrega de fármacos, uma vez que o princípio ativo de interesse permanece inalterado, além do fato de as nanoestruturas interagirem com as vitaminas com energias de ligação com valores suficientes para estabilizar estes sistemas, mas não forte demais a ponto de que não se consiga desconectar a molécula na hora da liberação do fármaco.

As estruturas de bandas para o grafeno e nanotubo de carbono interagindo com as moléculas de vitaminas A, B3 e C, Figuras 5.8 e 5.9, corroboram o resultado da interação fraca entre os sistemas, onde se observa que não há níveis hibridizados, permanecendo a estrutura de bandas original do grafeno ou do nanotubo inalterada. Nas bandas de energias, apenas níveis localizados da molécula aparecem nas proximidades do nível de Fermi, para alguns casos, mesmo fato que ocorre na referência (MENEZES, 2008).

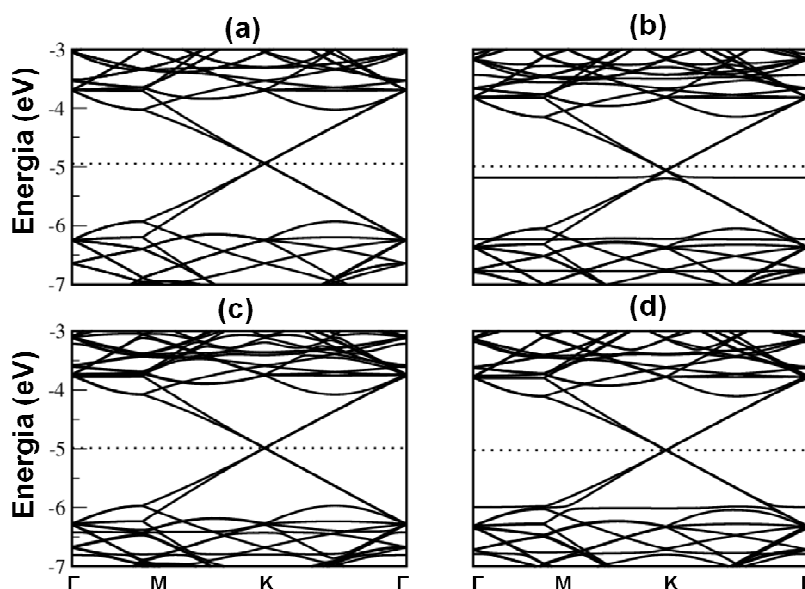


Figura 5.8 – Estrutura de bandas para (a) grafeno e grafenos interagindo com (b) vitamina A, (c) vitamina B3 e (d) vitamina C. O pontilhado representa a energia de Fermi.

A Figura 5.10 ilustra a isosuperfície da densidade de carga total para os sistemas mais estáveis de cada nanoestrutura interagindo com as vitaminas, que no caso é para o grafeno e nanotubo interagindo com a vitamina A. Pela análise do *plot*,

para a isodensidade considerada, é possível de se observar mais uma evidência da interação física entre os sistemas, uma vez que não há cargas interceptando as moléculas e as nanoestruturas de carbono, nem uma concentração de cargas na região de interação. Se isto é verdade para os sistemas com as mais fortes interações, o mesmo é de se esperar para os sistemas que interagem mais fracamente, sendo, então, demonstrada a fraca interação entre as moléculas e as nanoestruturas estudadas.

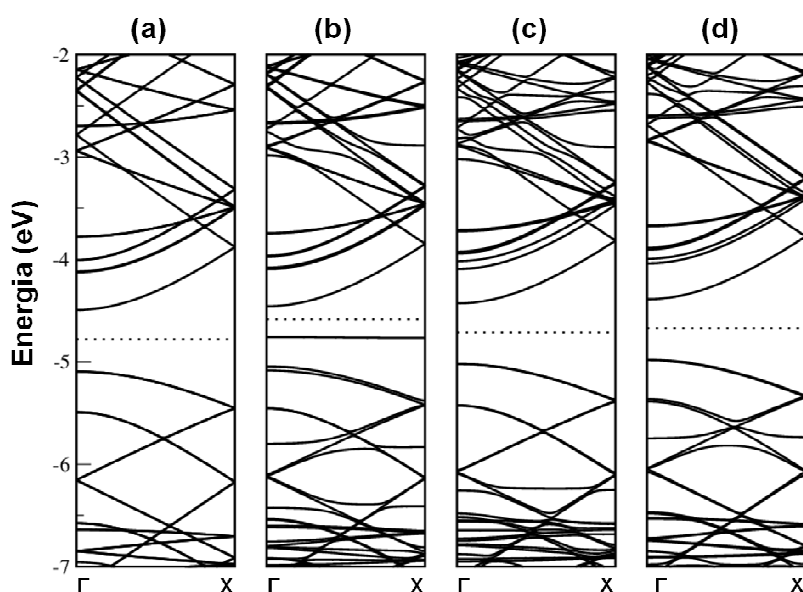


Figura 5.9 – Estrutura de bandas para (a) nanotubo de carbono (8,0) e nanotubos interagindo com (b) vitamina A, (c) vitamina B3 e (d) vitamina C.

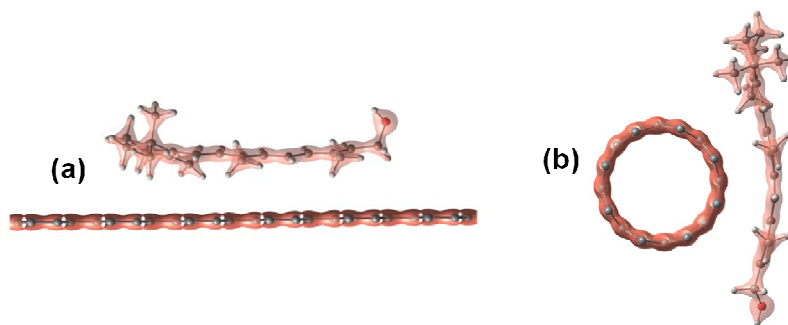


Figura 5.10 – *Plots* de carga total para (a) nanotubo de carbono (8,0) interagindo com a vitamina A e (b) grafeno interagindo com a vitamina A. A isodensidade utilizada foi de  $0,2 e/\text{Bohr}^3$ .

### 5.2.2 Nanotubos de carbono interagindo com moléculas de vitamina A e vitamina A ácida

A vitamina A (ou retinol) é facilmente transformada no corpo humano em vitamina A ácida (ácido retinóico). O ácido retinóico (também conhecido como tretinoína) consiste num excelente tratamento para o fotoenvelhecimento da pele. Derivado da vitamina A, com certa fotoinstabilidade inerente, promove a esfoliação e estimula a produção de colágeno, substância que é responsável pela firmeza e elasticidade da pele. Além de acelerar a renovação celular, clareia manchas relacionadas à exposição solar crônica (melanoses), combate a acne, facilita a retirada de cravos, dá viço e brilho à pele e suaviza rugas finas (KELLER & FENSKE, 1998). Também é eficiente em diminuir a oleosidade da pele e no tratamento de estrias, considerado como um agente cicatrizante dérmico (KELLER & FENSKE, 1998). Cosméticos tópicos a base de ácido retinóico têm efeito comprovado e são de fácil aplicação (sob orientação médica), porém, apesar de deixarem a pele mais bonita e jovem, vários graus de eritema e dermatites são comuns no início do tratamento, sendo até que algumas pessoas podem não se adaptar ao tratamento. Outras aplicações para o ácido retinóico vêm sendo sugeridas e testes *in vivo* vêm sendo realizados, salientando a importância do nosso estudo, em buscar novas rotas de associação deste fármaco com nanotubos de carbono. Devido à importância do estudo tanto para as interações dos nanotubos com a vitamina A, como com a vitamina A ácida, fizemos um comparativo entre as interações dos nanotubos com as duas moléculas.

Para a realização dos cálculos, os mesmos procedimentos e parâmetros da subseção anterior foram adotados. Porém, desta vez, tomamos um nanotubo semicondutor do tipo (8,0) com 192 átomos de carbono, relativamente maior que o tubo da subseção anterior, devido às configurações estudadas. Os cálculos levaram cerca de 8 meses em máquinas em paralelo (4 processadores Intel Itanium2), do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP).

Primeiramente, foram otimizadas as geometrias para as estruturas isoladas utilizadas nos cálculos desta subseção, Figura 5.11.

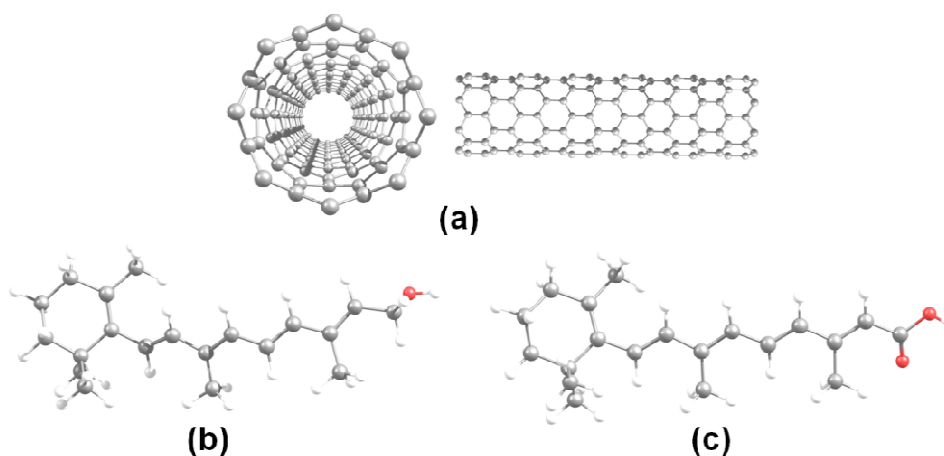


Figura 5.11 – Geometrias otimizadas para o (a) nanotubo de carbono (8,0) (sob dois pontos de vista), (b) vitamina A e (c) vitamina A ácida.

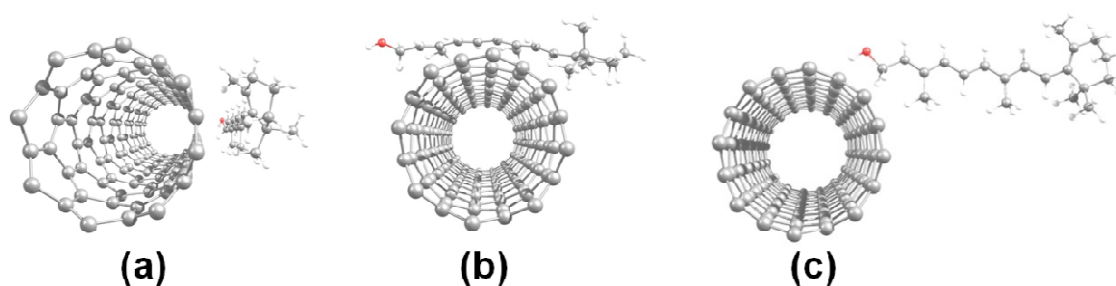


Figura 5.12 – Geometrias otimizadas para as interações dos nanotubos de carbono com a vitamina A nas posições (a) paralela, (b) transversal e (c) perpendicular.

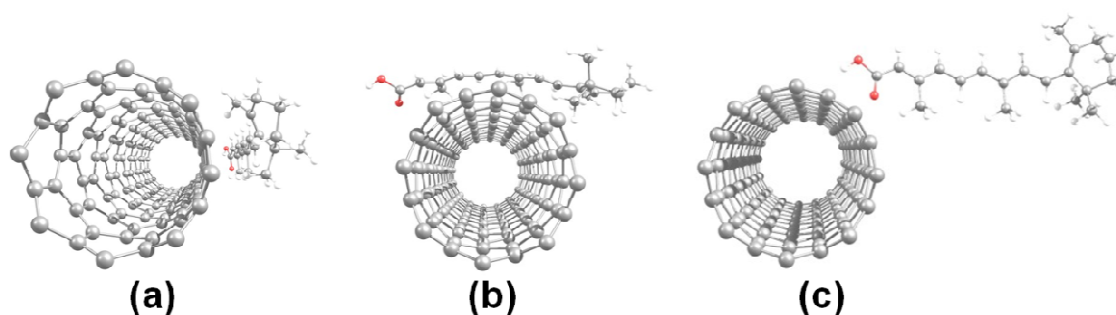


Figura 5.13 – Geometrias otimizadas para as interações dos nanotubos de carbono com a vitamina A ácida, nas mesmas posições da Figura 5.12.

Nós estudamos diversas possíveis configurações de interação, onde a Figura

5.12 ilustra as geometrias relaxadas para a vitamina A interagindo com a superfície do nanotubo de carbono, a Figura 5.13 as geometrias relaxadas para a vitamina A ácida interagindo com o nanotubo de carbono, e a Tabela 5.6 mostra os valores encontrados para alguns parâmetros estudados nessas interações.

Pela análise dos resultados da Tabela 5.6, vemos que as interações das vitaminas com as nanotubos, assim como para o caso da subseção anterior, ocorrem em um regime de adsorção física, para todos os casos, com energias de ligação que variam entre -0,19 e -0,82 eV. As energias de ligação para as interações entre o nanotubo de carbono e a vitamina A tiveram intensidades maiores em comparação com as energias para o caso do ácido retinóico, porém, as distâncias de ligação para os casos das configurações (a) e (b) das Figuras 5.12 e 5.13 são da mesma ordem. Se observarmos as figuras, veremos que as partes das vitaminas que interagem são as mesmas, resultando em configurações otimizadas praticamente iguais. O que diferencia a vitamina A da vitamina A ácida, é o grupamento carboxila presente no fim da cadeia da vitamina A ácida, onde no caso da vitamina A, a terminação da cadeia é dada pelo grupo hidroxila. São estes grupos funcionais que fazem com que haja uma diferença na energia de ligação para as mesmas configurações destas moléculas interagindo com o nanotubo, onde no caso das configurações (c) das Figuras 5.12 e 5.13, fica mais evidente o efeito que o grupo funcional tem sobre a interação, onde este foi posicionado diretamente para interagir com o nanotubo.

Tabela 5.6 - Distâncias e energias de ligação para as configurações da Figuras 5.12 e 5.13.

Sistema	Distância de ligação (Å)	Energia de ligação (eV)
Vitamina A (a)	2,39 (H-C <sub>tubo</sub> )	-0,82
Vitamina A (b)	2,57 (H-C <sub>tubo</sub> )	-0,53
Vitamina A (c)	2,62 (H- C <sub>tubo</sub> )	-0,27
Vitamina A ácida (a)	2,38 (H-C <sub>tubo</sub> )	-0,75
Vitamina A ácida (b)	2,56 (H-C <sub>tubo</sub> )	-0,50
Vitamina A ácida (c)	2,54 (O-C <sub>tubo</sub> )	-0,19

Assim como para o caso do grafeno, na subseção anterior, que por sua planaridade apresentou maiores energias de ligação para as mesmas vitaminas interagindo com os nanotubos, é mostrado aqui, que quanto maior a área de interação entre os sistemas, maior a energia de ligação, onde observamos que a energia sofre um decréscimo à medida que cada vitamina tem menos átomos posicionados para interagir com o nanotubo. De qualquer maneira, não há ligação química entre os sistemas, que pode ser comprovada pelas estruturas de bandas das Figuras 5.14 e 5.15, que apresenta os níveis dos nanotubos de carbono sem alterações, apenas com a contribuição dos níveis localizados provenientes das moléculas.

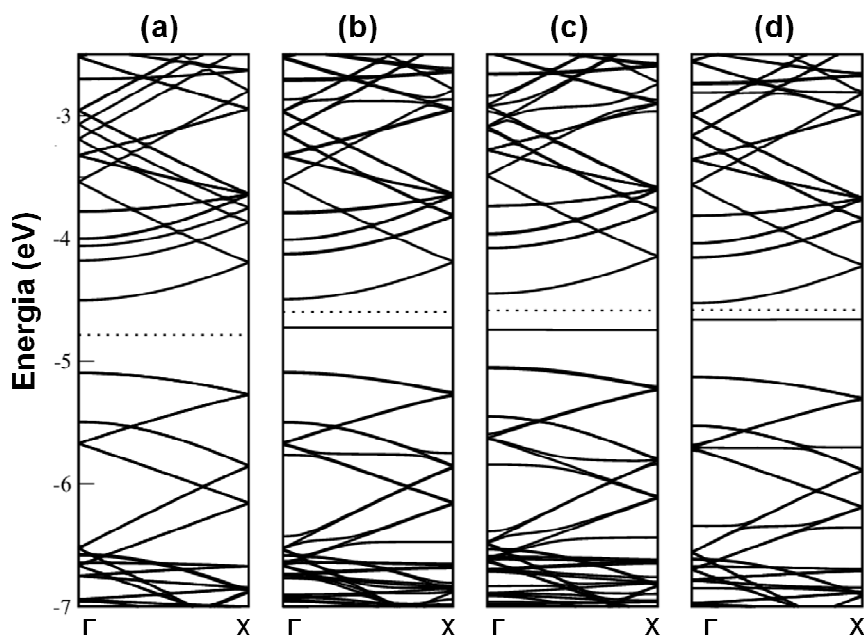


Figura 5.14 – Estrutura de bandas para (a) nanotubo de carbono (8,0) e nanotubos interagindo com a vitamina A nas posições (b) paralela, (c) transversal e (d) perpendicular.

Como resultado geral da seção 5.2, podemos dizer que os nanotubos de carbono e o grafeno não podem ser utilizados para sensores das moléculas de vitaminas estudadas, não havendo evidências de interações em suas estruturas de bandas de energia que provocariam alterações na resposta elétrica destes sistemas. Porém, podemos sugerir, com este trabalho, novos carreadores de moléculas de



vitaminas à base de nanotubos de carbono, onde estes materiais poderiam, ainda, controlar a instabilidade inerente destas moléculas.

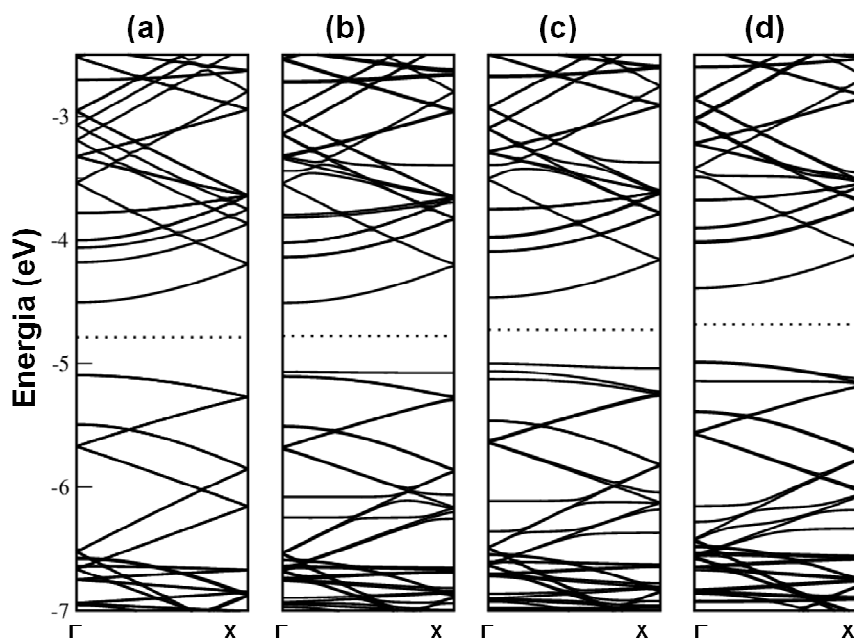


Figura 5.15 – Estrutura de bandas para (a) nanotubo de carbono (8,0) e nanotubos interagindo com a vitamina A ácida nas posições (b) paralela, (c) transversal e (d) perpendicular.

### 5.3 Nanotubos de carbono interagindo com moléculas do antimalárico primaquina

A primaquina (ou primaquina fosfato) é um fármaco indicado principalmente para o tratamento e prevenção da malária. Ela elimina o parasita (plasmodium) no início da infecção, quando este se desenvolve no fígado, agindo, assim, na prevenção do aparecimento da doença clínica (BAIRD & RIECKMANN, 2003). Apesar de sua boa administração oral, esta molécula tem meia-vida plasmática baixa e necessita administração diária. Sua toxicidade pode ser o principal problema em pacientes com deficiência em glicose-6-fosfato desidrogenase (LALOO et al., 2007). Além do mais, outros efeitos colaterais e adversos ocorrem ocasionalmente da administração da primaquina, que incluem anemias e perturbações

gastrointestinais (VALE et al., 2009). Interagir esta molécula com nanotubos de carbono pode representar uma forma de contornar os efeitos indesejáveis, além de permitir o controle da liberação da entrega do medicamento.

Para estudar a interação da molécula de primaquina com nanotubos de carbono através de simulações de primeiros princípios, utilizamos nanotubos (5,5) metálicos e (8,0) semicondutores, onde três configurações foram analisadas para cada tipo de nanotubo. Estes nanotubos foram escolhidos devido à suas dimensões (o (5,5) tinha diâmetro de aproximadamente 7 Å e comprimento de 14,76 Å, e o (8,0), aproximadamente 6,4 Å de diâmetro e 17,04 Å de comprimento) e número de átomos ((5,5) com 120 átomos de carbono e (8,0) com 128 átomos). Nossos cálculos foram baseados na teoria do funcional da densidade (HOHENBERG & KOHN, 1964; KOHN & SHAM, 1965) executados no código SIESTA (SOLER et al., 2002), onde foram utilizadas bases do tipo DZP, aproximação LDA para o termo de troca e correlação (PERDEW & ZUNGER, 1961), *energy shift* de 0,05 eV e otimizações estruturais até que as forças residuais fossem menores que 0,05 eV/Å (SOLER et al., 2002). Numa primeira configuração, aproximamos a parte cíclica (anéis) da molécula de primaquina paralelamente aos anéis do nanotubo, e estudamos outras duas configurações cujo nanotubo era funcionalizado pelo grupo carboxila e a molécula era funcionalizada pela retirada de um hidrogênio do grupo amina. Foram retirados os grupamentos hidroxila das carboxilas dos nanotubos de carbono e a molécula foi aproximada do carbono da carboxila do tubo através de seu nitrogênio funcionalizado. Desta interação da molécula funcionalizada interagindo com o nanotubo também funcionalizado, analisamos duas situações: a molécula com os anéis paralelos aos anéis do tubo e a molécula com os anéis afastados do nanotubo. As configurações estudadas, bem como os nanotubos utilizados, foram sugeridas pelo grupo experimental do Instituto de Física da Universidade Federal do Ceará, consistindo o trabalho desta seção em um trabalho teórico-experimental. A Figura 5.16 ilustra as estruturas otimizadas dessas interações sob dois ângulos diferentes, a fim de facilitar a visualização, e a Figura 5.17 mostra a molécula de primaquina fosfato isolada. Os cálculos desta seção levaram cerca de nove meses, por um processador Intel Itanium2 do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP).

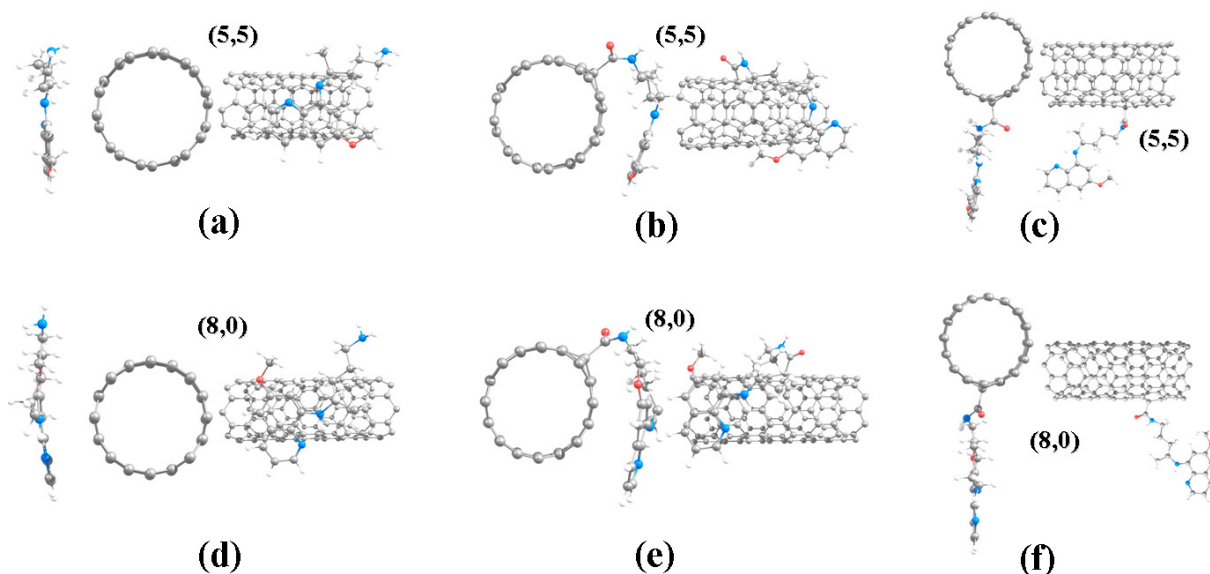


Figura 5.16 - Geometrias otimizadas para (a) nanotubo (5,5) puro interagindo com o antimalárico puro; (b) e (c) nanotubo (5,5) funcionalizado interagindo com o antimalárico funcionalizado; (d) nanotubo (8,0) puro interagindo com o antimalárico puro; (e) e (f) nanotubo (8,0) funcionalizado interagindo com o antimalárico funcionalizado. Em cinza: átomos de carbono, vermelho: oxigênio, azul: nitrogênio e branco: hidrogênio.

Para estas configurações foram encontrados os valores de energia de ligação e de menor distância atômica que estão na Tabela 5.7. Foi analisada também a transferência de carga para estes sistemas, onde foi verificado que é praticamente nula.

Tabela 5.7 - Distâncias e energias de ligação para as configurações da Figura 5.16.

Sistema	Distância de ligação (Å)	Energia de ligação (eV)
(a)	2,21 (H-C <sub>tubo</sub> )	-0,55
(b)	1,36 (N-C <sub>tubo</sub> )	-5,49
(c)	1,37 (N-C <sub>tubo</sub> )	-5,16
(d)	2,33 (H-C <sub>tubo</sub> )	-0,46
(e)	1,36 (N-C <sub>tubo</sub> )	-5,07
(f)	1,38 (N-C <sub>tubo</sub> )	-4,45

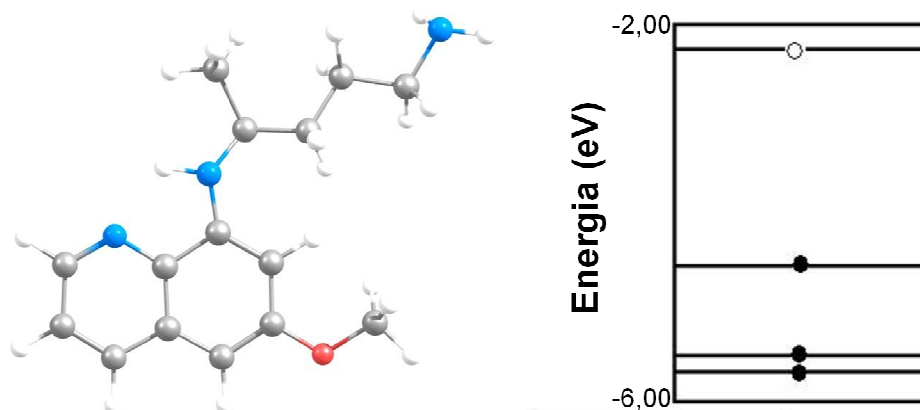


Figura 5.17 - Estrutura otimizada da molécula de primaquina (à esquerda) e níveis de energia da molécula (direita), tendo os níveis preenchidos e vazios representados por bolas cheias e vazias, respectivamente. Os níveis estão entre -6 e -2 eV.

Nota-se que a diferença entre as configurações em que o antimalárico funcionalizado é adsorvido quimicamente no nanotubo funcionalizado com os anéis paralelos ao tubo e afastados do tubo é a interação física que ocorre quando os anéis estão paralelos ao tubo. Sendo assim, espera-se que a interação da configuração (b) (ou (e)) seja mais forte, já que ela é aproximadamente equivalente as contribuições das configurações (a) (ou (d)) e (c) (ou (f)). Analisando os resultados da Tabela 5.7, pode-se observar que esta previsão se confirma. Os resultados das configurações (b) e (e) são da ordem da soma de (a) com (c) e (d) com (f). Eles não são exatamente iguais porque as distâncias entre os anéis das configurações puras e funcionalizadas diferem de aproximadamente 0,15 Å, até porque nas configurações em que a molécula funcionalizada interage com o nanotubo funcionalizado, a molécula precisa se acomodar para fazer a ligação química com o carbono da carboxila do tubo, ficando um pouco mais afastada do que nas configurações em que há apenas a adsorção física. As distâncias entre os anéis da molécula e do tubo foram encontradas com valores entre 3,27 e 3,72 Å, da ordem da distância interplanar do grafite que é de 3,35 Å, e da ordem da distância encontrada para o benzeno interagindo com nanotubo de carbono de, aproximadamente, 3,23 Å (TOURNUS & CHARLIER, 2005).

Entre LDA e GGA, a aproximação LDA foi escolhida por ser a que melhor descreve interação do tipo  $\pi$  proveniente dos anéis da molécula quando posicionados paralelamente com os anéis do nanotubo (configurações (a), (b), (d) e

(e) da Figura 5.16) e interações do tipo de van der Waals (TOURNUS & CHARLIER, 2005).

A primaquina ao interagir com o nanotubo de carbono metálico altera suas propriedades eletrônicas fazendo com que haja a abertura de um *gap* indireto de aproximadamente 0,10 eV (Figura 5.18 (b)). Observa-se que o nanotubo puro interagindo com a primaquina apresenta preferencialmente um caráter semicondutor, sendo que para o caso do nanotubo (8,0), a estrutura de bandas permanece praticamente inalterada, mantendo seu comportamento (Figura 5.18 (d)).

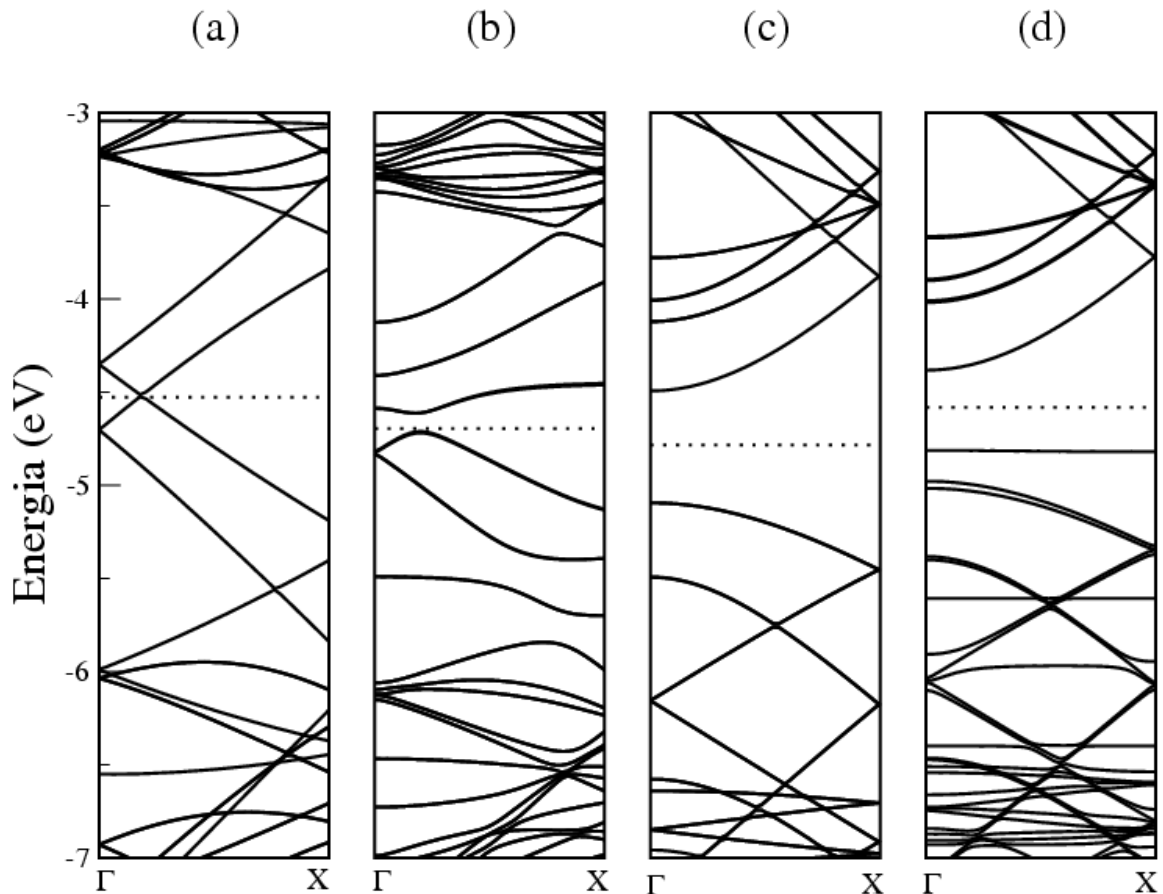


Figura 5.18 - Estrutura de bandas para (a) nanotubo (5,5); (b) nanotubo (5,5) interagindo com a primaquina, equivalente a configuração (a) da Figura 5.16; (c) nanotubo (8,0); (d) nanotubo (8,0) interagindo com a primaquina, configuração (d) Figura 5.16. As linhas pontilhadas representam a energia de Fermi.

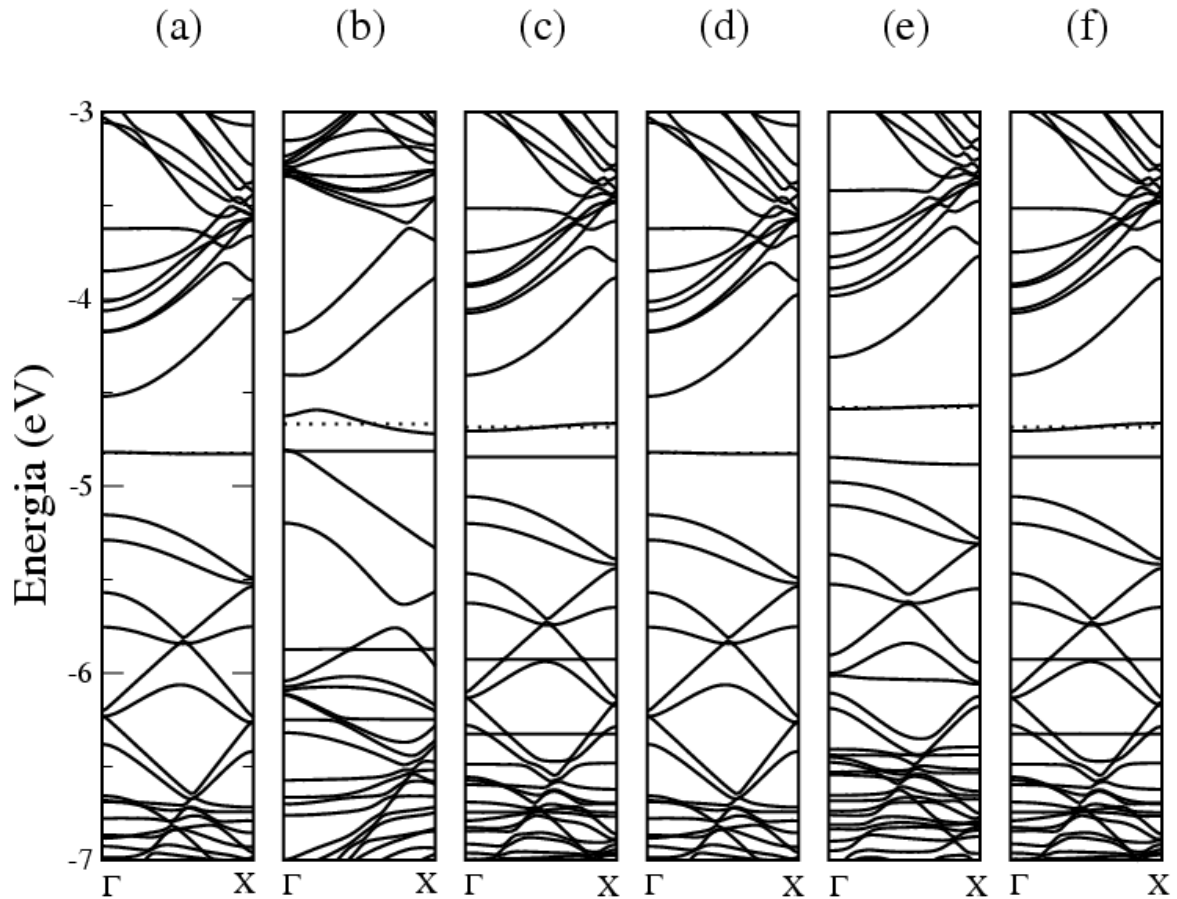


Figura 5.19 - Estrutura de bandas para (a) nanotubo (5,5) carboxilado; (b) nanotubo (5,5) funcionalizado interagindo com a primaquina funcionalizada, equivalente a configuração (b) da Figura 5.16; (c) nanotubo (5,5) funcionalizado interagindo com a primaquina funcionalizada, configuração (c) da Figura 5.16; (d) nanotubo (8,0) carboxilado; (e) nanotubo (8,0) funcionalizado interagindo com a primaquina funcionalizada, Figura 5.16 (e); e (f) nanotubo (8,0) funcionalizado interagindo com a primaquina funcionalizada, Figura 5.16 (f).

Analisando a estrutura de bandas da Figura 5.19, observa-se que quando a carboxila é incorporada à estrutura do nanotubo de carbono (Figuras 5.19 (a) e (d)), ocorre a formação de um estado semi-preenchido na região do nível de Fermi, que é um nível característico da reibridização  $sp^3$  do carbono do nanotubo com o grupo funcional adsorvido, mais especificamente com o carbono da carboxila (VELOSO et al., 2006). Mesmo após a retirada do grupo hidroxila da carboxila que funcionaliza o nanotubo, e após a ligação do antimalárico funcionalizado com o nanotubo, o nível semi-preenchido de defeito  $sp^3$  permanece presente, porém sofre uma pequena dispersão, com relação ao nanotubo carboxilado original. Observa-se que a maior

dispersão ocorre no caso da configuração de energia de ligação mais estável, que é o caso da Figura 5.19 (b). Na Figura 5.20 (b), pode-se ver que, nesse caso, a carga do sistema localiza-se principalmente na região da ligação da carboxila com o nanotubo. Ainda, observa-se o aparecimento de um nível *flat* (localizado) característico da presença da molécula do antimalárico, cuja pouca dispersão justifica a transferência de carga entre os sistemas ser praticamente nula. Na Figura 5.20 (c), pode-se verificar a contribuição vinda da molécula para o nível *flat* semi-preenchido, no caso da interação desta com um tubo (5,5). Nota-se que não há *gap* de energia em nenhuma das configurações.

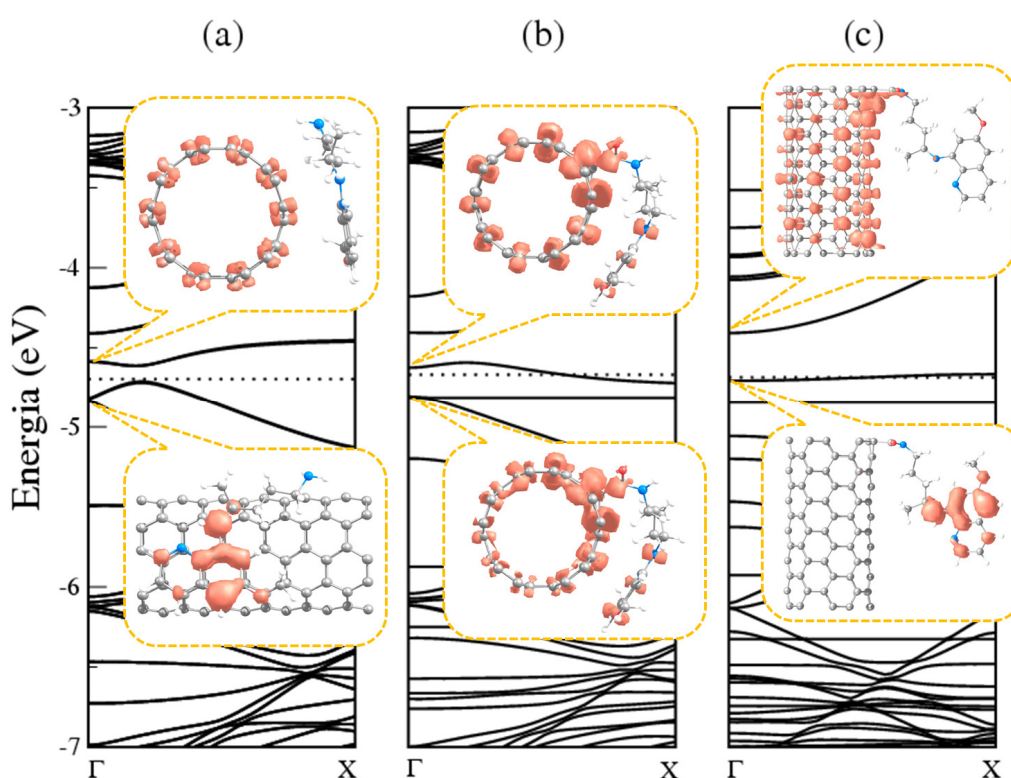


Figura 5.20 - Plots de carga para o HOMO e LUMO de cada banda de energia para as seguintes configurações: (a) nanotubo (5,5) interagindo com a primaquina, configuração (a) da Figura 5.16; (b) nanotubo (5,5) funcionalizado interagindo com a primaquina funcionalizada, configuração (b) da Figura 5.16; e (c) nanotubo (5,5) funcionalizado interagindo com a primaquina funcionalizada, configuração (c) da Figura 5.16. A isodensidade utilizada foi de  $0,0005 \text{ e/Bohr}^3$ .

Diante das propriedades eletrônicas para a interação da primaquina com

nanotubos de carbono, conclui-se que quando o nanotubo puro interage com a primaquina pura, há a tendência de ele apresentar caráter semicondutor, e quando é funcionalizado e interage com a primaquina funcionalizada, a tendência é a formação de um nível semi-preenchido. Nota-se ainda, que o nanotubo (5,5) metálico é mais sensível à presença da molécula do antimalárico, apresentando as maiores alterações na sua estrutura de bandas, resultando, porém, em sistemas com energias de ligação substancialmente mais estáveis que para os casos de nanotubos (8,0), e com distâncias de ligação ligeiramente menores. Isto é uma propriedade interessante para a aplicação destes nanotubos como sensores das moléculas de primaquina, uma vez que as alterações nas propriedades eletrônicas poderiam ser reflexo de alterações nas propriedades de transporte elétrico destes sistemas, pensando neles como um dispositivo eletrônico. O simples fato de a presença da primaquina abrir um *gap* de energia para o caso do tubo (5,5) puro, que é metálico, já é um indicativo de que haveria uma queda brusca na condutância deste sistema, já que os canais de condução foram totalmente fechados em torno do nível de Fermi.





## 6 DOPAGEM QUÍMICA DE NANOFITAS DE CARBONO

Diferentemente dos nanotubos de carbono, as nanofitas apresentam novos efeitos devido à sua largura e geometria de suas bordas. Neste trabalho, investigamos teoricamente a dependência da energia, das propriedades eletrônicas (incluindo transporte eletrônico) e magnéticas de nanofitas dopadas por impurezas e com defeitos localizados em determinadas posições ao longo da largura da fita. Esta dependência com a posição é um grau de liberdade adicional não presente nos nanotubos, uma vez que os sítios atômicos ao longo da largura não são mais equivalentes como eram nos nanotubos. Parte dos resultados deste capítulo foram publicados na referência (POWER et al., 2009) e outra parte em (POWER et al., 2011).

Nosso objeto de estudo será nanofitas de borda *zigzag* que podem ser pensadas como nanotubos *armchair* desenrolados.

Primeiramente, estudamos (via cálculo de primeiros princípios (SOLER et al., 2002; HOHENBERG & KOHN, 1964)) o comportamento da variação de energia para um átomo de titânio substitucional em diferentes sítios analisados ao longo da largura da nanofita (as diferentes posições estão indicadas na Figura 6.1), e comparamos o resultado obtido através do método da fórmula de Lloyd (*tight-binding*) (LLOYD, 1967) para uma impureza qualquer (não-magnética) dopando a nanofita (Figura 6.2) (POWER et al., 2009). Para a realização dos cálculos *ab initio* foram utilizadas bases DZP. O potencial de troca e correlação foi dado pela aproximação de gradientes generalizados (GGA), de acordo com a parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW et al., 1996). A aproximação GGA é a melhor escolha quando se quer tratar de interações com metais de transição, como será o caso dos dopantes deste capítulo. A célula unitária utilizada possuía 84 átomos de carbono, sendo que a nanofita utilizada tinha suas bordas saturadas por 14 átomos de hidrogênio (um hidrogênio por átomo de carbono da borda para completar as ligações químicas), consistindo esta numa nanofita 6-ZGNR de pouco mais de 17 Å de comprimento de célula unitária. Esta nomenclatura segue a seguinte regra: 6 é o número de cadeias *zigzag* de carbono ao longo da largura da fita (conforme esquema da Figura 6.3), Z pela borda *zigzag* e GNR é a sigla para

*graphene nanoribbon* ou nanofita de grafeno (ou de carbono). Os cálculos da dopagem de nanofitas por titânio levaram cerca de oito meses para serem realizados, em máquinas em paralelo (10 processadores AMD Opteron<sup>3</sup>) do Trinity Centre for High Performance Computing, do Trinity College Dublin, na Irlanda. Para fim de comparação entre as duas metodologias, estes cálculos não levaram em conta a polarização de spin.

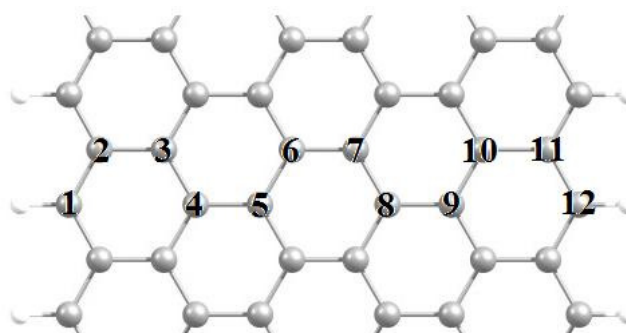


Figura 6.1 - Representação dos pontos de dopagem da nanofita ao longo da largura. Cinza: átomo de carbono. Branco: hidrogênio.

Na Figura 6.2,  $\beta \equiv \frac{\Delta E - \Delta E_c}{\Delta E_c}$ , onde  $\beta$  pode ser considerada a função segregação de energia, sendo  $\Delta E$  a variação de energia (análoga à energia de formação<sup>∅</sup>) para a nanofita de carbono dopada com a impureza em cada ponto específico da Figura 6.1 e  $\Delta E_c$  a variação de energia para uma impureza localizada no centro da nanofita. Esta função segregação é um recurso para avaliar o desvio da variação de energia com relação a um ponto de referência, facilitando a comparação com os resultados obtidos pelas duas metodologias distintas (POWER et al., 2009).

Pode-se observar que os gráficos apresentam um comportamento “dente-de-serra”, sendo simétricos em torno do centro da fita, o que é esperado devido à equivalência da disposição dos sítios atômicos em ambos os lados. Obtém-se o

<sup>3</sup> Mais detalhes sobre o cluster utilizado disponíveis em: <http://www.iitac.tchpc.tcd.ie/facilities/hpc/iitac/>

<sup>∅</sup> A energia de formação para um átomo substituindo um carbono de uma nanofita é dada pela equação  $E_f = E_T(GNR + A) - E_T(GNR) + \mu(C) - \mu(A)$ , sendo  $E_T$  a energia total,  $\mu$  o potencial químico de um átomo na sua forma mais estável na natureza, e  $A$  um átomo dopante.

mínimo de energia quando a impureza substitui um átomo de carbono da borda da nanofita, sendo que à medida que a localização da impureza aproxima-se do centro (onde os efeitos de borda vão diminuindo), espera-se que os valores de variação de energia se aproximem dos valores obtidos para um átomo substituído em um sítio de uma folha de grafeno infinita. Isto demonstra que a variação de energia de uma nanofita dopada é sensível à distância da impureza com relação à borda.

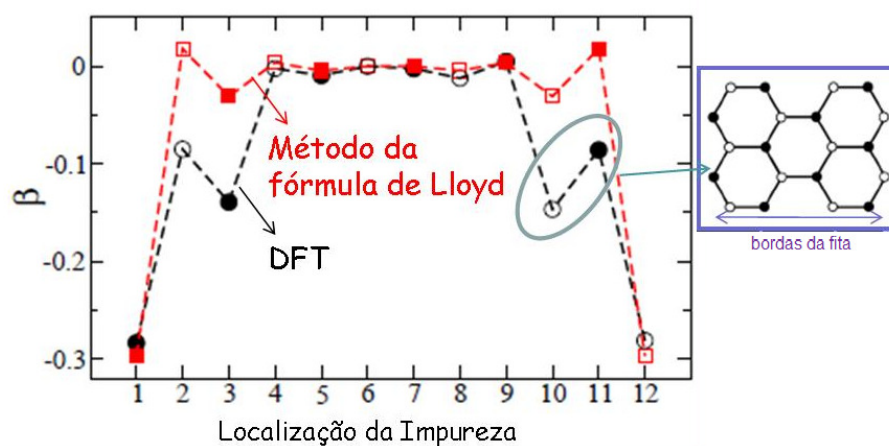


Figura 6.2 - Função segregação por impurezas substitucionais em 12 diferentes posições, onde os quadrados vermelhos são resultados obtidos pelo método da fórmula de Lloyd e os círculos pretos são obtidos através de cálculos com DFT para átomos de  $Ti^\beta$  (POWER et al., 2009). Os símbolos cheios e vazios (em cada ponto dos gráficos) representam as duas diferentes sub-redes da nanofita.

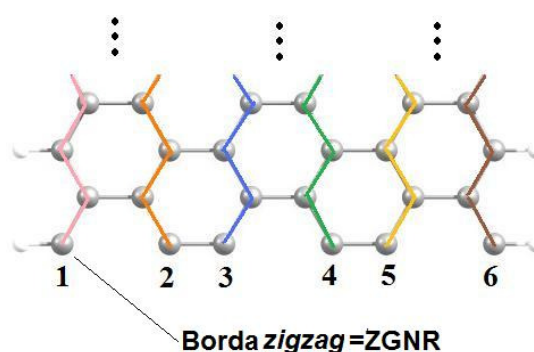


Figura 6.3 - Esquema para saber a nomenclatura das nanofitas de carbono.

<sup>$\beta$</sup>  A energia de formação DFT para o Ti substituindo um carbono da nanofita foi calculada para a estrutura *bulk* do Ti na fase  $\alpha$ -Ti, que é uma estrutura do tipo com HCP, com parâmetros de rede  $a = b = 0,29597$  nm e  $c = 0,46818$  nm (POOLE JR., 2004). A estrutura *bulk* do C utilizada foi o grafeno.

Qualitativamente, o comportamento obtido por cálculo *ab initio* para um Ti substitucional numa nanofita é semelhante ao comportamento esperado para uma impureza substitucional não-magnética hipotética calculada pelo método *tight-binding*. Ainda, analisando o gráfico *tight-binding* da Figura 6.2, pode-se notar que os mínimos de energia estão localizados nos átomos das bordas pertencentes à sub-redes diferentes. Se avaliarmos apenas para as impurezas localizadas em posições pertencentes à mesma sub-rede, observamos um crescimento contínuo da variação de energia (ou da função segregação) de um lado da fita a outro (POWER et al., 2009). Este comportamento sugere que quando é adsorvido um átomo de impureza de um lado da nanofita *zigzag*, é energeticamente mais favorável esta impureza ficar em cima de um átomo pertencente à mesma sub-rede a que pertence a borda. Do outro lado da nanofita *zigzag*, o átomo tende a ficar em cima de um átomo pertencente à outra sub-rede, uma vez que as bordas pertencem à sub-redes diferentes (no caso *amchair* isto não é observado, porque cada átomo da borda é equivalente ao da borda oposta) (POWER et al., 2009).

Quando é feito cálculo *ab initio* para o Ti adsorvido na posição *top* (em cima) dos átomos de carbono ao longo da largura da fita e é permitido otimizar a geometria do sistema, comprova-se esta previsão do efeito de sub-rede. A Figura 6.4 ilustra algumas posições das estruturas relaxadas para o Ti adsorvido em nanofitas, onde nota-se que se posicionamos um átomo de Ti acima de um carbono nas posições 10 e 12, o Ti migra para as posições 9 e 11, respectivamente.

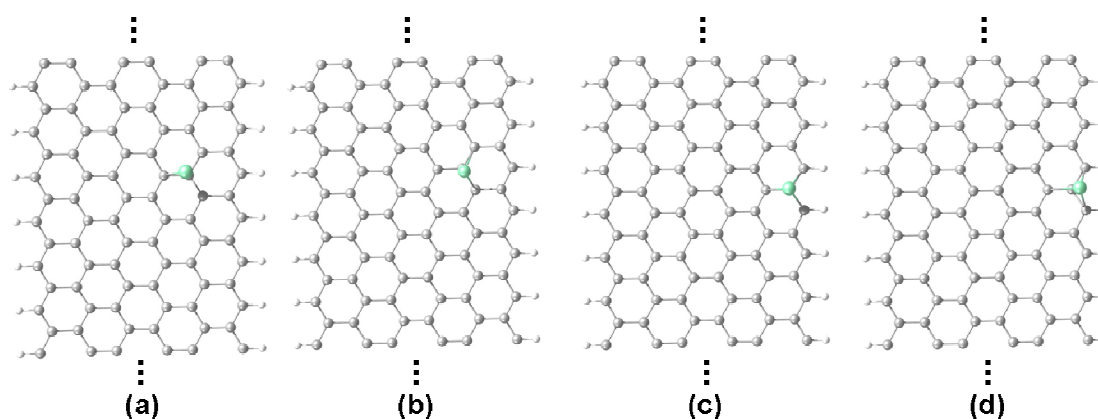


Figura 6.4 - Estrutura relaxada para o Ti adsorvido inicialmente nas posições (a) 9; (b) 10; (c) 11 e (d) 12. Cinza: carbono; branco: hidrogênio; azul: titânio.

Aplicando um campo elétrico perpendicular às nanofitas observa-se que o efeito de sub-rede permanece em termos de energia para o cálculo *ab initio*. Porém, é observado um *shift* (deslocamento) para baixo na energia de Fermi, menos pronunciado nas bordas da fita, Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - *Shift* no nível de Fermi na presença de campo elétrico de 0,50 V/Å para o Ti substituindo um átomo de carbono nas 12 diferentes posições da nanofita. Resultado obtido por cálculo *ab initio*. O sinal de menos significa *downshift*.

Ponto de localização da impureza	<i>Shift</i> no nível de Fermi (eV)
1	-0,30
2	-0,55
3	-0,54
4	-0,60
5	-0,60
6	-0,60
7	-0,61
8	-0,60
9	-0,64
10	-0,55
11	-0,56
12	-0,20

A Figura 6.5 mostra as curvas de condutância obtidas pelo formalismo de Kubo (KUBO, 1957) através do método das Funções de Green (ECONOMOU, 1983) para impurezas substitucionais nas 12 diferentes posições das nanofitas. Para isso, modelamos um programa em linguagem Octave, que é bastante similar ao Matlab.

De acordo com o esperado, as propriedades de transporte eletrônico também demonstram sensibilidade com relação à localização das impurezas. Uma das principais características dos gráficos de transporte é o aparecimento de “saliências” na condutância em certas regiões, que dependem da posição do defeito. Corroborando com os resultados anteriores, os pontos mais próximos da borda (e

pertencentes à sub-rede do átomo de cada borda, de cada lado da fita) são os que mais sofrem alterações (decréscimo) na condutância. Isto se deve a estados quase localizados formados pela inserção da impureza. Tomando-se apenas metade da fita, a fim de simplificar a visualização, observa-se que a densidade de estados (Figura 6.6) para o átomo da borda apresenta um deslocamento com relação aos outros átomos, tendo um pico localizado justamente na região da “saliência” da condutância da Figura 6.5. No caso dos pontos que não pertencem à mesma sub-rede da borda (em cada metade da fita) não são observadas alterações na condutância nas proximidades do nível de Fermi.

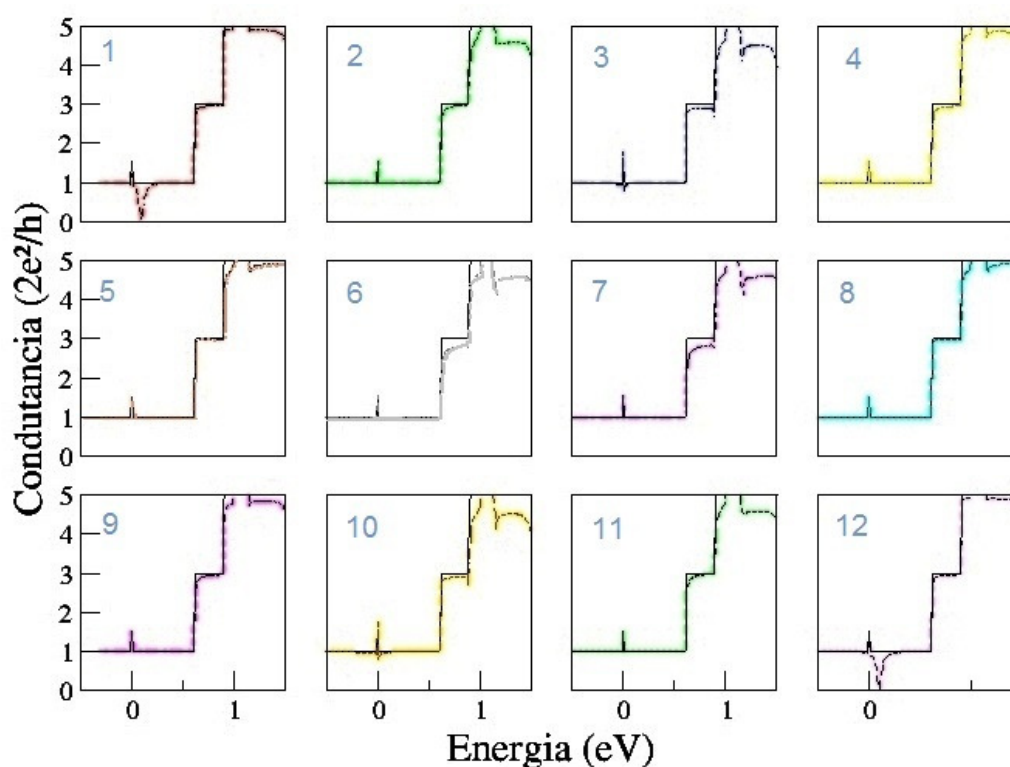


Figura 6.5 - Curvas de condutância para o Ti substitucional nos 12 pontos ao longo da largura da nanofita de borda *zigzag*. O valor zero da energia representa a energia de Fermi, linha cheia (em preto), nanotubo puro, linhas tracejadas (em cores), as curvas para as diferentes posições de substituição.

Com estes resultados, em colaboração com o trabalho de POWER et al. (2009), é demonstrada uma sensibilidade química das propriedades eletrônicas em nanofitas de carbono sob a adsorção (ou substituição) química de impurezas não-

magnéticas, onde um comportamento não-monotônico da variação de energia com respeito à posição da impureza é observado. Adicionalmente, pensando nas nanofitas como sensores químicos, temos indícios que dependendo das alterações das propriedades eletrônicas do sistema, poderíamos saber em que sítio de adsorção estaria um dado adsorbante ou dopante, exceto pela região central das nanofitas, onde elas são praticamente “cegas” à presença das impurezas.

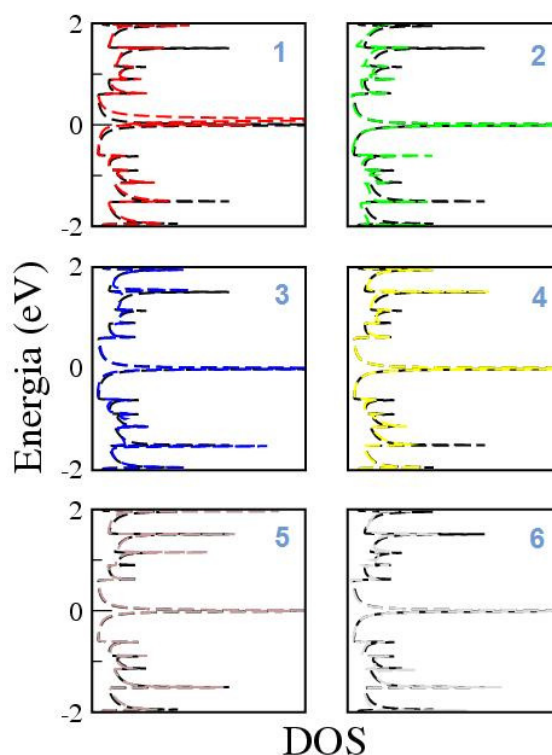


Figura 6.6 - Densidade de estados para metade (na largura) das posições na nanofita. A outra metade da fita é simétrica; portanto a densidade de estados apresenta o mesmo comportamento para os pontos simétricos do outro lado da fita. As cores para cada ponto são as mesmas da legenda da Figura 6.5: vermelho, posição 1; verde, 2; azul, 3; amarelo, 4; marrom, 5 e cinza, 6. Em preto, a densidade de estados para a nanofita pura.

Testamos também o que ocorre com as propriedades de transporte eletrônico para diferentes concentrações de impurezas ao longo da largura, onde observamos que para uma impureza substitucional (na borda) há uma queda na condutância nas proximidades do nível de Fermi, como já havíamos comentado, e, à medida que vamos adicionando átomos substitucionais na fita, vai ocorrendo um decréscimo na



condutância, tanto nas bandas de condução quanto nas bandas de valência, Figura 6.7. Isto se deve ao efeito de espalhamento que os níveis dos átomos de impureza provocam na condutância.

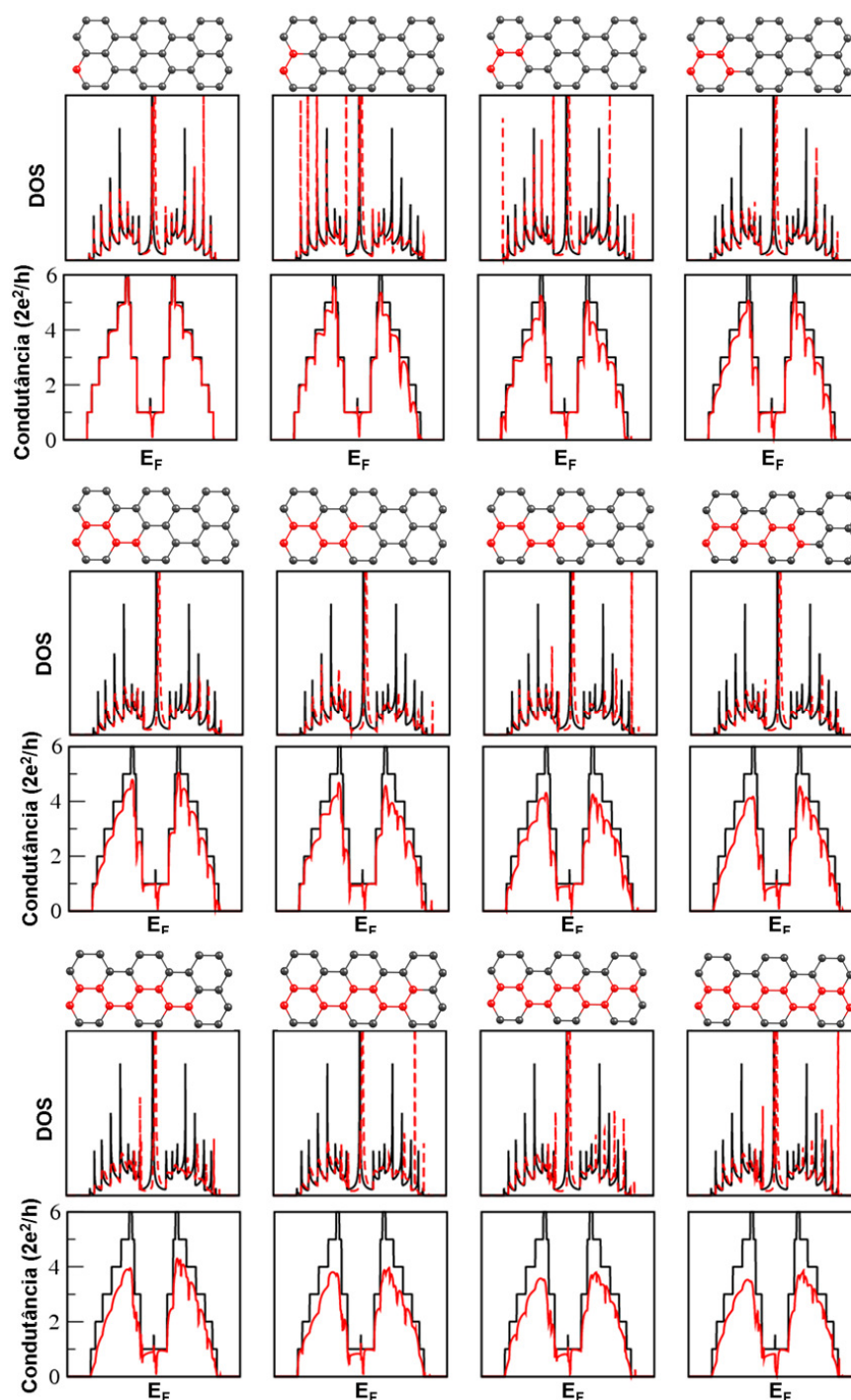


Figura 6.7 - Propriedades eletrônicas das nanofitas para diferentes concentrações de impurezas. As impurezas estão representadas pelos átomos em vermelho.

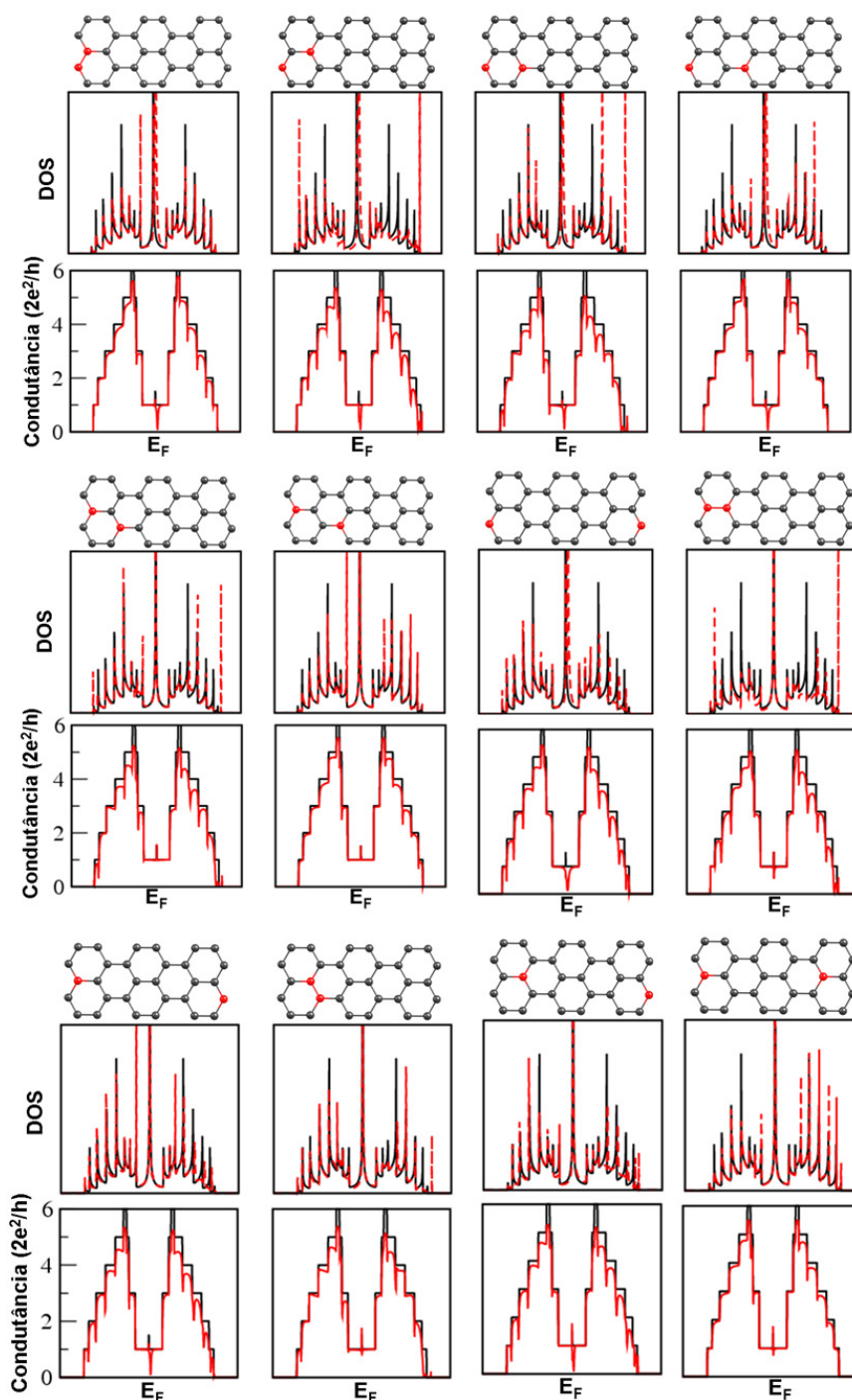


Figura 6.8 - Propriedades eletrônicas das nanofitas para diferentes combinações (na largura da fita) de dois átomos substitucionais. As impurezas estão representadas pelos átomos em vermelho.

Também consideramos a possibilidade de diferentes combinações de duas impurezas em sítios diferentes ao longo da largura. Observamos que o decréscimo

acentuado da condutância no nível de Fermi só ocorre se pelo menos um átomo da borda é substituído. Se um átomo no segundo sítio da mesma sub-rede da borda (posições 3 e/ou 10) é substituído, ocorre um pequeno decréscimo na condutância no nível de Fermi, mas o efeito de borda na condutância não parece ser cumulativo para o caso de haver mais de uma impureza nos sítios energeticamente favoráveis. Caso não haja nem um átomo substitucional nesses sítios de interação, apenas nas bandas de valência e de condução a condutância varia, permanecendo o nível de Fermi inalterado. Mostramos apenas algumas configurações que exemplifiquem estas constatações, por questão de simplicidade, Figura 6.8, mas todas as possíveis combinações de duas impurezas ao longo da largura da nanofita foram consideradas e calculadas.

Um detalhe importante a se mencionar, é o fato de as nanofitas de borda *zigzag* possuírem polarização de spin na sua forma mais estável, tendo preferencialmente o ordenamento antiferromagnético quando a borda é monohidrogenada (LEE et al., 2005; JIANG et al., 2007). Ainda, o acoplamento magnético (diferenças entre as energias ferromagnética e antiferromagnética) entre as bordas decresce com o aumento da largura da fita (SON et al., 2006). Apesar de o tipo de sistema estudado ter configuração preferencialmente antiferromagnética, a diferença de energia total entre os ordenamentos ferro e antiferromagnético reportada na literatura é da ordem entre 0 a 5 meV para o caso de bordas hidrogenadas (LEE et al., 2005). Estes valores estão dentro da margem de erro da metodologia utilizada, portanto o sistema poderia ser tanto ferro como antiferromagnético.

Sendo assim, retomando os cálculos DFT para o caso do Ti substitucional em nanofitas de grafeno 6-ZGNR, vamos passar a considerar a polarização de spin do sistema, a fim de se obter sistemas mais realísticos no que se refere à estrutura de bandas e polarização de spin das cargas. Os resultados que seguem mostram os resultados para os sistemas otimizados sem fixarmos inicialmente qualquer ordenamento de spin.

A Figura 6.9 mostra as estruturas otimizadas para o caso do Ti substitucional nas 12 posições da nanofita. É observado na estrutura otimizada para estes sistemas, que a configuração em que o Ti substitui um átomo de carbono da borda da nanofita faz com que ocorra uma deformação desta, não sendo esta uma configuração energeticamente favorável para o sistema (Tabela 6.2). A Figura 6.10

ilustra a diferença entre as estruturas otimizadas para o Ti substitucional na borda com e sem a polarização de spin.

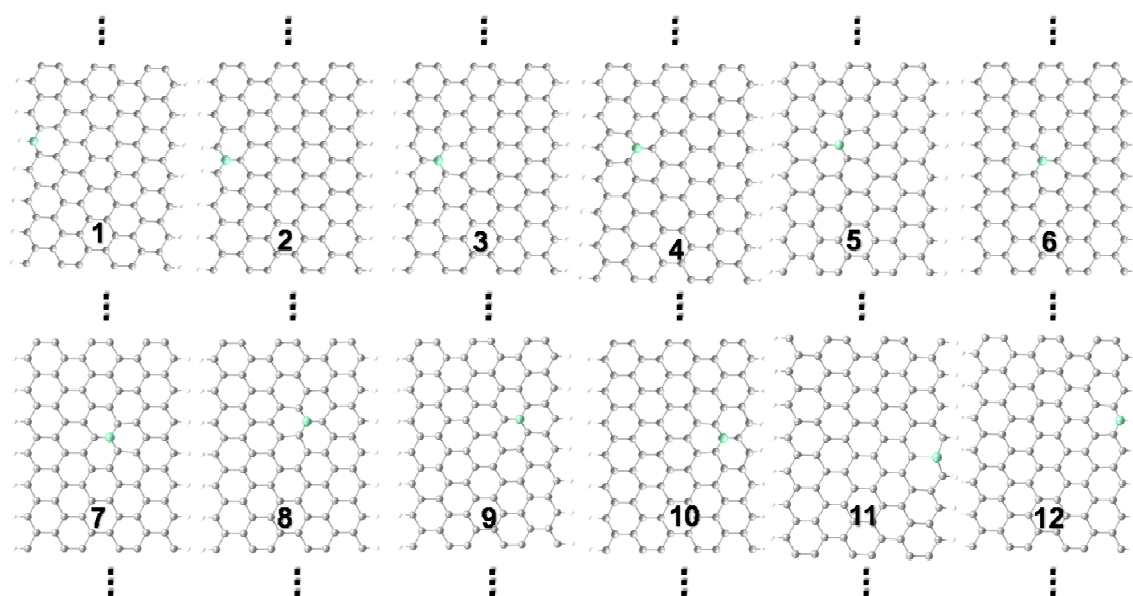


Figura 6.9 – Estruturas otimizadas para o Ti substituído nas 12 posições. Cinza: carbono; branco: hidrogênio; azul: titânio.

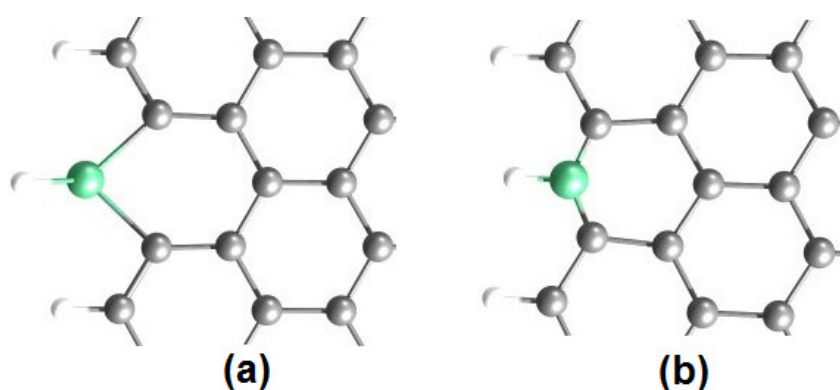


Figura 6.10 – Fragmento da estrutura da nanofita onde o átomo de Ti está substituindo um átomo de carbono da borda (a) sem polarização e (b) com polarização de spin.

Pode-se observar que no caso sem polarização de spin, o átomo de Ti relaxa para fora da nanoestrutura, empurrando o átomo de hidrogênio onde o comprimento de ligação entre eles é de 1,73 Å, e a distância Ti-C é de 1,95 Å. Já no caso em que há polarização de spin, o Ti relaxa para o centro da nanoestrutura, ocorrendo um encurtamento da ligação com o hidrogênio e com os carbonos adjacentes, (no caso da fita pura, a ligação C-H tem 1,11 Å) sendo a distância Ti-H de 1,03 Å e Ti-C de 1,18 Å. De acordo com os valores encontrados para a energia de formação destes sistemas, esta situação, ao contrário do cálculo sem polarização de spin, não seria a configuração mais favorável, devido à geometria de relaxação do sistema.

Tabela 6.2 - Energias de formação relativas para o Ti substituindo um átomo de carbono da nanofita, nas posições da Figura 6.9, e polarização total de spin do átomo de Ti e do sistema.

Ponto de localização da impureza	Energia de formação relativa (eV)	Momento magnético do Ti: polarização total de spin ( $\mu_B$ )	Polarização total de spin do sistema ( $\mu_B$ )
1	2,75	0,03	2,46
2	-0,76	0,00	2,92
3	-0,25	0,01	2,67
4	-0,05	0,00	2,93
5	-0,05	0,00	2,94
6	0	0,00	2,97
7	0	0,00	2,97
8	-0,02	0,00	2,90
9	-0,02	0,00	2,91
10	-0,25	0,01	2,67
11	-0,58	0,00	2,97
12	2,75	0,03	2,46

Desconsiderando as posições substitucionais nas bordas da nanofita (posições 1 e 12), a energia de formação é mais baixa nas proximidades das bordas, e vai se tornando crescente, à medida que a posição substitucional se aproxima do

centro, Tabela 6.2. Para facilitar a visualização dos sítios energeticamente favoráveis, expressamos as energias de formação em termos de uma energia de formação relativa ao valor encontrado para o ponto 6, que é um ponto central da nanofita, onde espera-se uma maior energia de formação.

A energia de formação relativa é dada pela seguinte expressão:

$$\text{Energ. de form. relativa} = \text{Energ. de form. de um ponto qualquer} - \text{Energ. de form. do ponto 6} \quad (6.1)$$

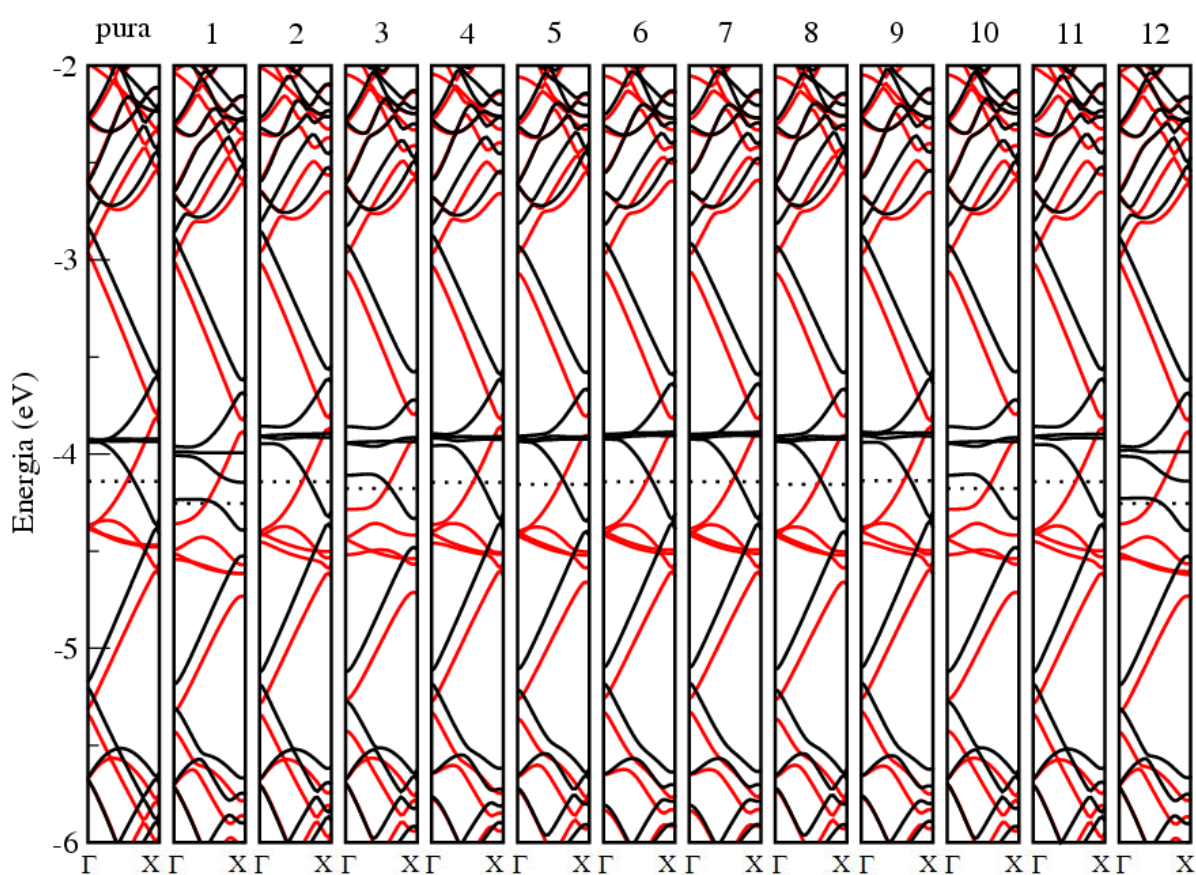


Figura 6.11 - Estrutura de bandas para a nanofita pura e para as 12 diferentes posições do Ti substituindo um átomo de carbono. Em vermelho: *spin up*; preto: *spin down*. A linha pontilhada representa a energia de Fermi.

A análise da estrutura de bandas da Figura 6.11 mostra que a nanofita pura apresenta caráter metálico, e diante da inserção de um átomo de Ti em sua rede, este comportamento se mantém para qualquer posição substitucional. É observado

que as estruturas de bandas das posições 1 e 12 são as que apresentam as maiores alterações em comparação com a nanofita original, posições estas que apresentam os menores valores para a polarização do sistema, Tabela 6.2. As próximas configurações a apresentarem valores mais baixos para a polarização total são as posições substitucionais 3 e 10. Estas mesmas configurações apresentam uma estrutura de bandas levemente modificada com relação à estrutura original. Lembramos que as posições 1,3; 10,12 pertencem à mesma sub-rede em cada metade da fita. No centro da nanofita, a substituição de um carbono por um titânio não produz alterações nas estruturas de bandas, onde estas configurações apresentam comportamento praticamente idêntico à nanofita não dopada. Em todos os casos, há uma transferência de elétrons da nanofita para o Ti, apresentando este um comportamento de dopante tipo  $p$ .

Analisando-se os *plots* de spin *up* – *down* (da carga total), Figura 6.12, observa-se que a nanofita pura apresentou comportamento ferromagnético, e o mesmo aconteceu para todos os casos, quando a fita foi dopada por Ti, o que era de se esperar, uma vez que o Ti não tem contribuição para a magnetização do sistema.

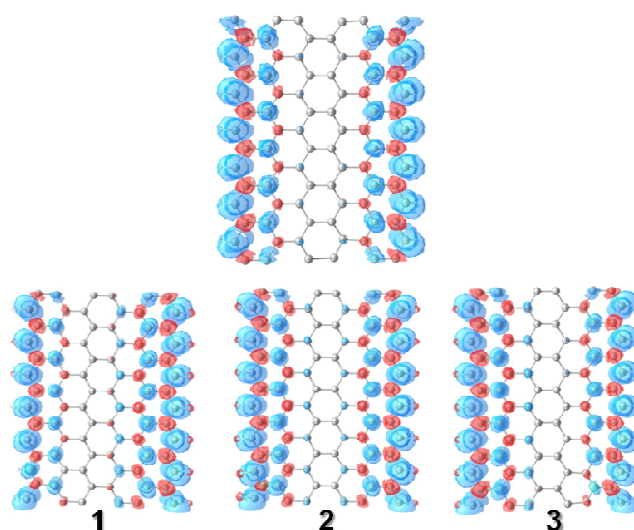


Figura 6.12 - *Plot* dos spins *up* (azul) menos os *down* (vermelho) da carga total para a nanofita de carbono pura (acima) e para 3 diferentes posições de dopagem substitucional por Ti (metade da nanofita). Devido ao fato de todas as configurações apresentarem o mesmo comportamento, mostramos aqui apenas algumas delas. A isodensidade utilizada foi de  $0,001 \text{ e/Bohr}^3$ .

Levando-se em conta que a nanofita *zigzag* de borda hidrogenada tem preferência pelo ordenamento antiferromagnético, testamos o que aconteceria com nossos resultados se fixássemos inicialmente o alinhamento de spin antiparalelo entre as bordas.

Primeiramente, observamos que a nanofita pura com ordenamento antiparalelo entre bordas apresentou energia total 0,04 eV abaixo do valor encontrado para a nanofita ferromagnética. Isto demonstra que a nanofita ferromagnética de fato também é estável, sendo a diferença de energia entre as duas configurações da ordem do erro do cálculo, ou a fita ferromagnética poderia ser considerada como um “mínimo local” para o sistema. Mas, ainda fixando o spin antiparalelo, deixamos o sistema relaxar para todas as configurações de Ti substitucional ao longo da largura da fita, onde apresentaremos aqui os resultados apenas para a metade desta, uma vez demonstrada a simetria dos resultados para as duas metades da nanofita dopada com Ti.

Para o caso da configuração otimizada com o átomo de Ti substituindo um carbono da borda da fita, os comprimentos de ligação observados são exatamente os mesmos encontrados para o caso dos cálculos sem polarização de spin, onde o átomo de Ti é relaxado para fora da nanoestrutura, empurrando o átomo de H. O comportamento oscilatório da energia de formação também é observado (efeito de sub-rede), como mostra a Tabela 6.3, sendo a borda a configuração energeticamente mais favorável.

Tabela 6.3 - Energias de formação relativas para o Ti substituindo um átomo de carbono da nanofita e polarização total de spin do Ti e do sistema.

Ponto de localização da impureza	Energia de formação relativa (eV)	Momento magnético do Ti: polarização total de spin ( $\mu_B$ )	Polarização total de spin do sistema ( $\mu_B$ )
1	-1,51	0,60	-0,60
2	-0,44	0,15	-0,21
3	-0,67	0	-1,56
4	0,06	0,04	-0,07
5	0,02	0	-0,46
6	0	0,02	0,11



Com base nos valores da Tabela 6.3, observa-se que o Ti, que não apresentava momento magnético para nenhuma situação quando a nanofita era ferromagnética, agora passa a apresentar um momento que decresce à medida que se aproxima do centro (lembrando que os valores  $0,04$ ;  $0,02$  e  $0 \mu_B$  estão todos na margem de erro do cálculo). A polarização total de spin do sistema acompanha o comportamento da energia de formação relativa (comportamento oscilatório).

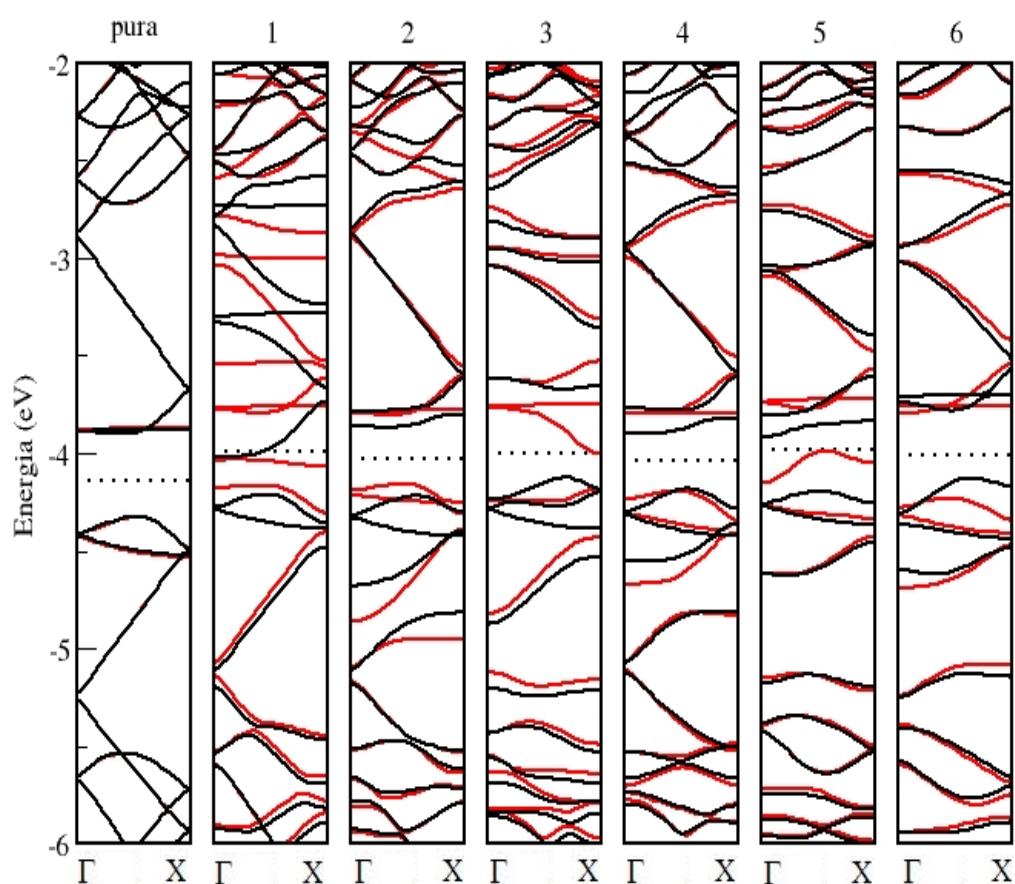


Figura 6.13 - Estrutura de bandas para a nanofita pura e para 6 diferentes posições do Ti substituindo um átomo de carbono. Em vermelho: *spin up*; preto: *spin down*.

Na estrutura de bandas, a nanofita pura agora apresenta um comportamento semicondutor com a abertura de um *gap* indireto, quando fixado o ordenamento antiferromagnético, Figura 6.13. Nota-se que para os casos em que o átomo de titânio substitui o carbono da borda ou algum carbono pertencente à sub-rede da

borda, uma banda toca ou cruza a energia de Fermi. Nesses casos, ocorre uma supressão do spin na borda onde foi introduzida a impureza, Figura 6.14 (no ponto 5 é menos evidente por estar mais ao centro da fita). Nos outros casos, o *gap* de energia e a distribuição de spins não sofrem tantas alterações, comprovando um efeito de sub-rede devido ao efeito de borda existente na nanofita de borda *zigzag*.

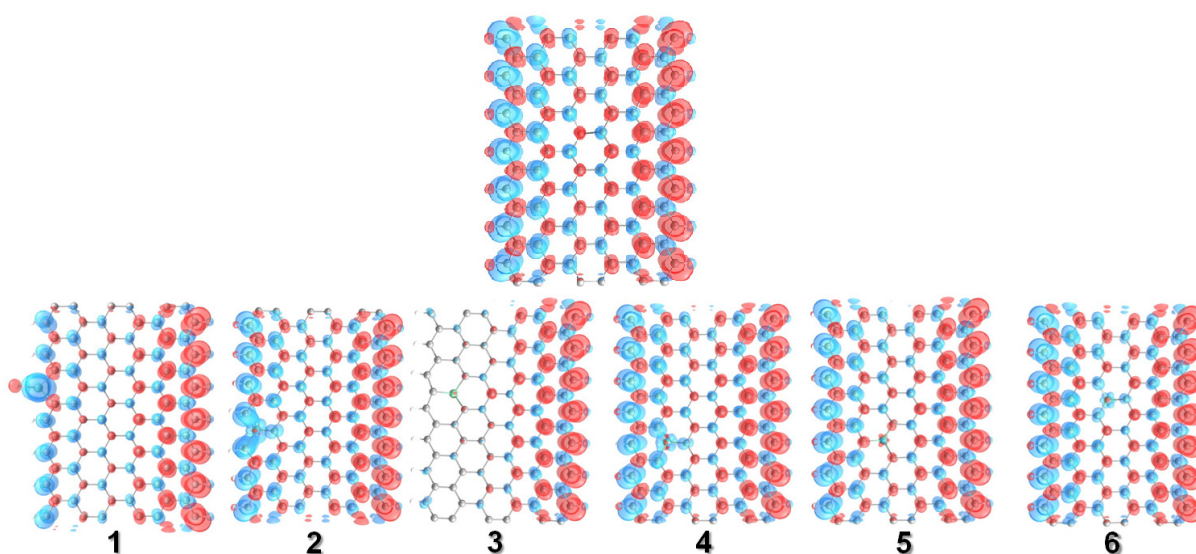


Figura 6.14 - *Plot* dos spins *up* (azul) menos os *down* (vermelho) da carga total para a nanofita de carbono pura antiferromagnética (acima) e para 6 diferentes posições de dopagem substitucional por Ti (metade da nanofita). A isodensidade utilizada foi de  $0,001 \text{ e/Bohr}^3$ .

Agora, vamos estudar o que ocorre quando a impureza substituída na fita é um átomo de manganês, nas mesmas posições estudadas para avaliar o comportamento do titânio (a célula unitária utilizada foi a mesma). Neste caso, o manganês possui propriedades magnéticas, onde levamos em conta a polarização de spin, mas esta foi deixada livre (não fixamos nenhum estado de ordenamento de spin). Os cálculos da dopagem de nanofitas por manganês levaram cerca de dez meses para serem realizados, em máquinas em paralelo (4 processadores Intel Itanium2), do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP).

A Figura 6.15 mostra as estruturas otimizadas para as 12 diferentes posições

do Mn substitucional em nanofitas, e a Tabela 6.4, os respectivos valores de energias de formação relativas ao centro e propriedades magnéticas, obtidos via cálculos de primeiros princípios.

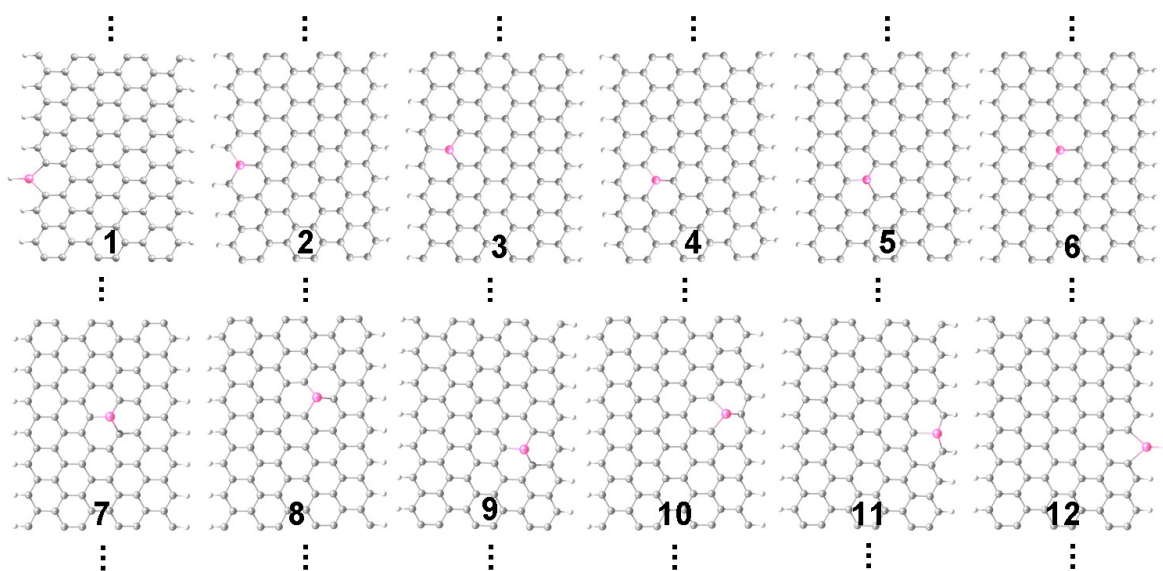


Figura 6.15 - Estrutura otimizada para o Mn substituído nas 12 posições. Cinza: carbono; branco: hidrogênio; rosa: manganês.

É observada uma relaxação da nanofita com o átomo de Mn na borda apresentando um comportamento similar ao do Ti desconsiderando a polarização de spin ou considerando um acoplamento antiferromagnético entre as bordas, onde o Mn relaxa para fora da nanofita, empurrando o H, sendo a ligação Mn-H de 1,69 Å.

Com base nos valores da Tabela 6.4, observa-se que, no caso de uma impureza magnética substituindo um átomo de carbono ao longo da nanofita, a energia de formação é crescente à medida que a impureza se aproxima do centro da fita (as bordas são os sítios energeticamente mais favoráveis), e a magnetização do sistema apresenta um comportamento de “dente-de-serra”, Figura 6.16. O momento magnético, por sua vez, acompanha a magnetização com um comportamento bastante similar. Este comportamento da magnetização do Mn foi também obtido pelo método *tight-binding*, e a comparação entre os resultados das duas metodologias foi publicado por Power et al., 2011.

Tabela 6.4 - Energias de formação relativas para o Mn<sup>≈</sup> substituindo um átomo de carbono da nanofita, nas posições da Figura 6.15, e seus respectivos valores de magnetização, momento magnético e momento magnético total do sistema.

Ponto de localização da impureza	Energia de formação relativa (eV)	Magnetização do Mn: ocupações do orbital d $n_d \uparrow - n_d \downarrow$ ( $\mu_B$ )	Momento magnético do Mn: polarização total de spin ( $\mu_B$ )	Polarização total de spin do sistema ( $\mu_B$ )
1	-2,40	3,80	4,17	5,55
2	-0,87	2,05	2,30	2,74
3	-0,61	2,81	3,01	4,52
4	-0,25	2,52	2,78	2,69
5	-0,05	2,72	2,96	5,36
6	0	2,69	2,93	5,39
7	0	2,69	2,93	5,41
8	0	2,73	2,96	5,39
9	-0,26	2,52	2,76	2,72
10	-0,54	2,82	3,01	4,54
11	-0,86	2,02	2,28	2,72
12	-2,45	3,80	4,17	5,57



Figura 6.16 – Variação da magnetização para Mn substitucional nas 12 posições distintas na largura da célula unitária.

≈ A energia de formação para o Mn substituindo um carbono da nanofita foi calculada para a estrutura *bulk* do Mn na fase  $\alpha$ -Mn, que é uma estrutura do tipo com BCC, com parâmetro de rede  $a = 0,8904$  nm (POOLE JR., 2004).

No caso em questão, para uma fita pura, foi encontrado um valor do momento magnético de  $2,73 \mu_B$ , sendo  $0,193 \mu_B$  o valor médio encontrado para cada átomo de carbono de ambas as bordas (para o Mn isolado o valor é de  $5,00 \mu_B$ ), revelando um ordenamento ferromagnético entre os átomos da borda, uma vez que o spin foi deixado livre para polarizar-se. A literatura reporta que o comportamento metálico é atribuído ao ordenamento ferromagnético das fitas, enquanto as nanofitas antiferromagnéticas são semicondutoras (SON et al., 2006). Sendo assim, nossos resultados estão de acordo com a literatura, como pode ser visto na estrutura de bandas da nanofita, Figura 6.17, onde as bandas *up* e *down* se cruzam no nível de Fermi, e no *plot* da carga (de spin) da Figura 6.18, onde a fita pura apresenta os spins das bordas ordenados paralelamente. No caso do estudo com átomos de titânio, também é observado que as fitas ferromagnéticas são metálicas e as antiferromagnéticas semicondutoras.

Analisando os pontos da tabela que não pertencem às sub-redes das bordas (2, 4, 9 e 11, com exceção dos pontos do centro), nota-se que os valores encontrados para o momento magnético são aproximadamente os mesmos da própria nanofita, resultando que a inserção do Mn nesses pontos faz com que o dopante tenha uma contribuição menor para a polarização de spin do sistema e há uma aparente supressão da polarização da nanofita, sendo a polarização dos sistemas como um todo, praticamente proveniente do Mn. Isto pode, mais uma vez, significar um efeito de borda, sendo que as sub-redes nas quais as bordas pertencem comandam o comportamento das propriedades magnéticas em cada metade da fita. Ainda, pela análise da estrutura de bandas da Figura 6.17, este efeito fica evidente, onde se observa que naqueles mesmos pontos onde há a supressão da polarização de spin do sistema, ocorre a abertura de um *gap* de energia, com relação à fita original, que é metálica. Também testamos a possibilidade de haver dois átomos de Mn nas bordas da nanofita a fim de ver se ocorria a abertura de *gap*, mas foi observado que o comportamento metálico da mesma foi mantido.

Os pontos mais ao centro da nanofita (pontos 5 a 8) são os que tendem a comportar-se como Mn num grafeno *bulk* (infinito), sendo que são os que possuem as alterações menos significativas nas estruturas de bandas, por possuírem a mais fraca interação entre a fita e o Mn. O momento magnético de spin encontrado para o

Mn nessas posições colabora com essa informação, uma vez que foi reportado recentemente o valor de  $2,91 \mu_B$  para o átomo de Mn em grafeno (SANTOS et al., 2010). Ainda, pela análise do *plot* de spin desses sistemas (Figura 6.18), observa-se que realmente a inserção do Mn não provoca alterações significativas na distribuição das cargas dos mesmos, tendo estes comportamentos similares à nanofita de carbono não dopada.

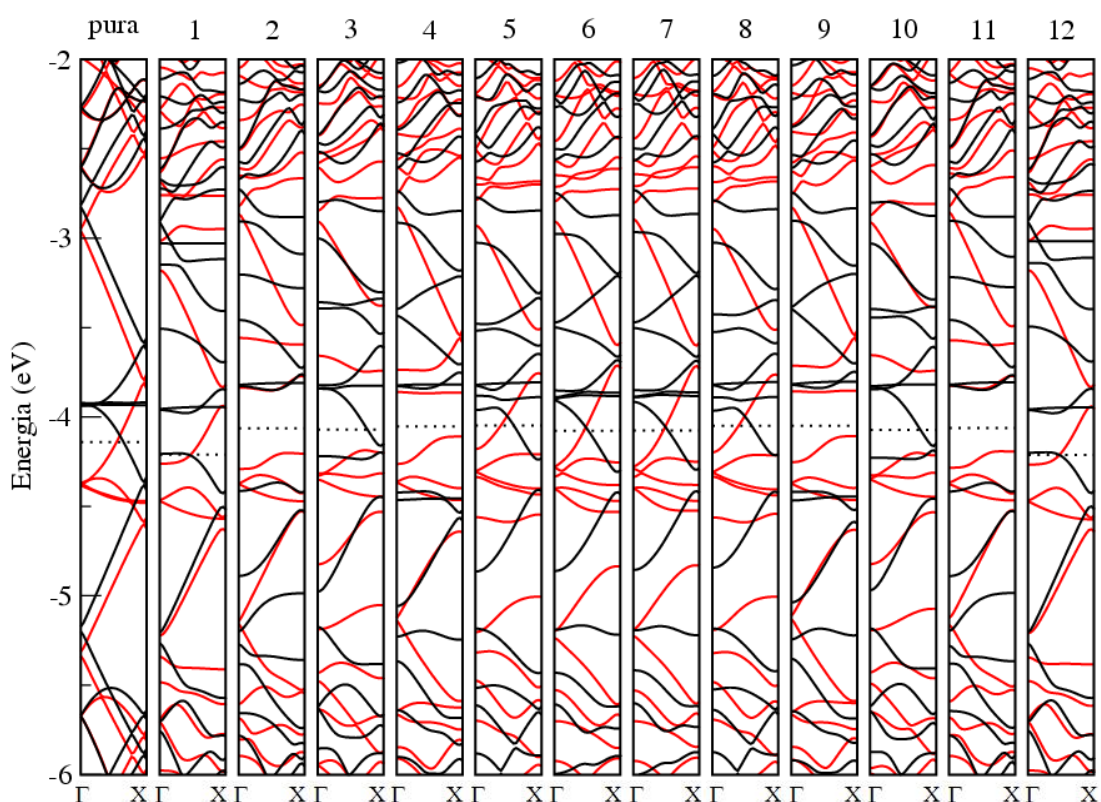


Figura 6.17 - Estrutura de bandas para a nanofita pura e para as 12 diferentes posições do Mn substituindo um átomo de carbono. Em vermelho: spin *up*; preto: spin *down*.

Em todos os casos, há uma transferência de elétrons do Mn para a nanofita, apresentando o Mn um comportamento de dopante tipo *n*. Ainda, verificamos que a inserção do Mn provoca uma quebra de simetria na estrutura de bandas. Este conhecimento poderia ser estendido a uma quebra de simetria nas propriedades de transporte eletrônico, prevendo-se uma diferença de transmissão entre os canais *up* e *down* do sistema nanofita/Mn.

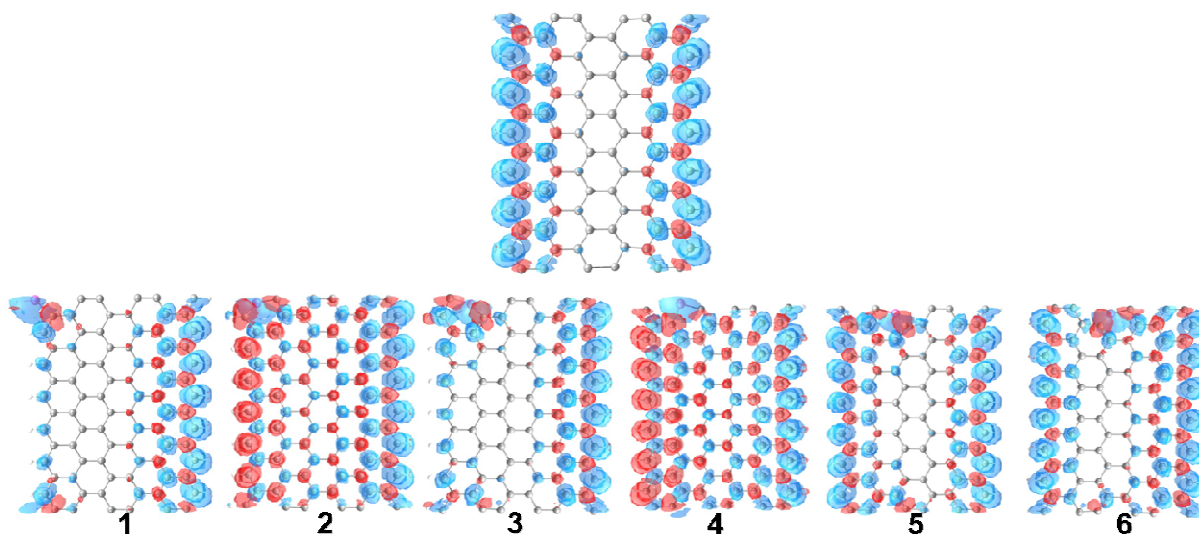


Figura 6.18 - *Plot* dos spins *up* (azul) menos os *down* (vermelho) da carga total para a nanofita de carbono pura (acima) e para 6 diferentes posições de dopagem substitucional por Mn (metade da nanofita). Por simetria, desconsideramos a outra metade da nanofita, para facilitar a visualização. A isodensidade utilizada foi de  $0,001 e/\text{Bohr}^3$ .

Mais uma vez podemos fazer analogia a um sensor químico, visto que as propriedades eletrônicas e magnéticas são sensíveis ao sítio de dopagem das nanofitas de carbono. Com a inserção de impurezas em diferentes pontos da fita, pode-se controlar a abertura do *gap* de energia e o alinhamento de spin desses sistemas, facilitando, assim, a inclusão destes materiais em dispositivos de eletrônica ou spintrônica.

No caso das configurações onde a dopagem substitucional foi feita na borda da nanofita, pode-se observar, pela Figura 6.18 (1, o mesmo vale para o ponto 12), que a inserção do átomo de impureza reduziu o momento magnético da borda de substituição, quebrando a simetria da borda (e entre as bordas).

É sabido que as fitas metálicas apresentam ordenamento ferro e as semicondutoras, ordenamento antiferromagnético (SON et al., 2006). Analisando-se os *plots* da Figura 6.18 (2 e 4), eles demonstram uma tendência de alinhamento antiparalelo com relação aos spins dos sistemas, e é justamente estas configurações em que a fita passou a ter um comportamento semicondutor.

Nos pontos de substituição no centro da fita, o comportamento da carga não sofre alterações significativas.

Para o caso do manganês substitucional também foi testado o que aconteceria com os resultados se inicialmente o ordenamento antiferromagnético entre as bordas fosse fixado. Neste caso também será apresentado apenas os resultados para a metade da nanofita, uma vez demonstrada a simetria dos resultados para as duas metades da nanofita dopada com Mn.

Para o caso da configuração otimizada com o átomo de Mn substituindo um carbono da borda da fita, os comprimentos de ligação observados têm exatamente os mesmos valores encontrados para o caso em que a fita foi deixada com o spin livre na otimização do sistema.

Como mostra a Tabela 6.5, a borda permanece sendo a configuração energeticamente mais favorável, mas o efeito de borda aqui não pode ser observado, uma vez que as configurações do Mn substituído nos sítios 3 e 5 não convergiram, sendo portanto considerados instáveis.

Tabela 6.5 - Energias de formação relativas para o Mn<sup>~</sup> substituindo um átomo de carbono da nanofita antiferromagnética, e seus respectivos valores de magnetização, momento magnético e momento magnético total do sistema.

Ponto de localização da impureza	Energia de formação relativa (eV)	Magnetização do Mn: ocupações do orbital d $n_d \uparrow - n_d \downarrow (\mu_B)$	Momento magnético do Mn: polarização total de spin ( $\mu_B$ )	Polarização total de spin do sistema ( $\mu_B$ )
1	-2,37	3,80	4,17	2,92
2	-0,73	-2,04	-2,31	-2,73
3	-	-	-	-
4	-0,15	-2,53	-2,78	-2,70
5	-	-	-	-
6	0	-2,70	-2,92	-2,71

Comparando-se os dados das Tabelas 6.4 e 6.5, é observado que os valores (em módulo) do momento magnético e da magnetização do Mn são os mesmos, independente da fita ser ferro ou antiferromagnética. Isto significa que as

<sup>~</sup> A energia de formação para o Mn substituindo um carbono da nanofita foi calculada para a estrutura *bulk* do Mn na fase  $\alpha$ -Mn, que é uma estrutura do tipo com BCC, com parâmetro de rede  $a = 0,8904$  nm (POOLE JR., 2004).



propriedades magnéticas do Mn são independentes da orientação dos spins da nanofita. Além do mais, para os pontos 2 e 4, onde a fita, ao relaxar sem ordenamento de spin fixo, tendia a ter um caráter semicondutor e orientação de spin antiparalela entre as bordas, os valores do momento magnético total do sistema também são os mesmos.

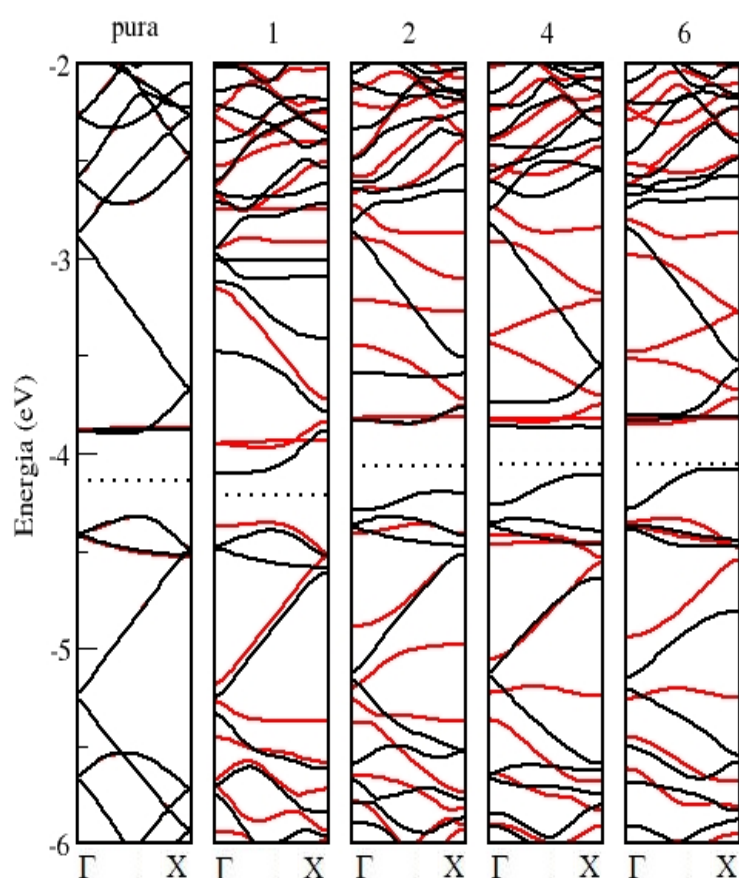


Figura 6.19 - Estrutura de bandas para a nanofita pura e para configurações de Mn substituindo átomos de carbono na nanofita. Em vermelho: spin *up*; preto: *spin down*.

Na estrutura de bandas, a nanofita pura e todas as configurações apresentam caráter semicondutor, Figura 6.19 e os spins orientados antiparalelamente nas bordas, Figura 6.20. Nota-se que os spins da nanofita não sofrem influência da presença do manganês, como no caso da fita ferromagnética.

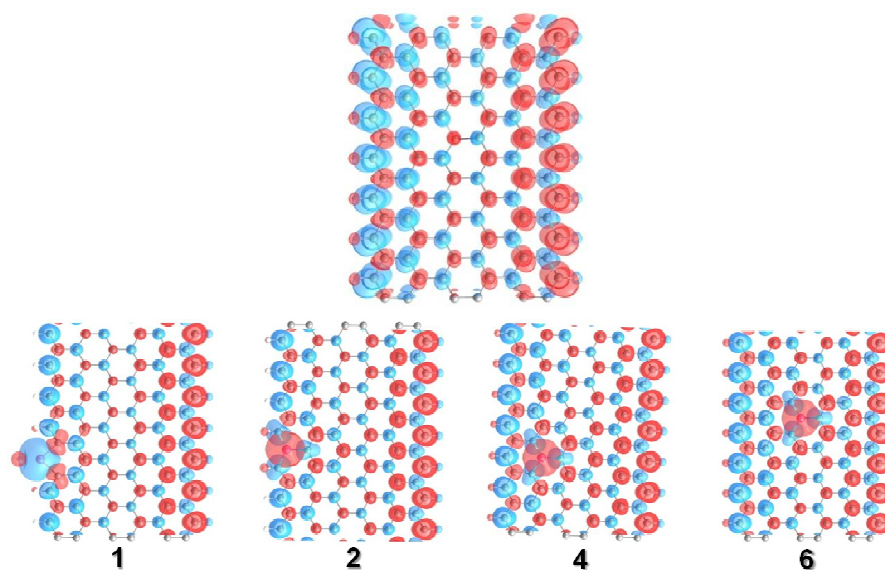


Figura 6.20 - *Plot* dos spins *up* (azul) menos os *down* (vermelho) da carga total para a nanofita de carbono pura antiferromagnética (acima) e para diferentes posições de dopagem substitucional por Mn. A isodensidade utilizada foi de  $0,001 \text{ e/Bohr}^3$ .

Dando continuidade aos nossos estudos, avaliamos as propriedades estruturais e eletrônicas de nanofitas sob a presença de defeitos na rede. Uma vez provada a simetria dos resultados entre as duas metades de uma nanofita, a partir de agora vamos considerar apenas metade de uma fita 8-ZGNR para analisar novas propriedades. Tomamos uma fita ligeiramente mais larga (a célula unitária consistia de 112 átomos de C, 14 de H e mesmo comprimento da 6-ZGNR estudada), uma vez que a introdução de vacâncias na fita requer um rearranjo atômico que envolve mais átomos vizinhos, e nos dois primeiros sítios, a contar pela borda, quando retirado um átomo de carbono, a estrutura resultante não é a mesma das demais. Os cálculos para nanofitas com defeitos levaram cerca de dez meses para serem realizados, em máquinas em paralelo (4 processadores Intel Itanium2), do CENAPAD-SP.

A Figura 6.21 ilustra os sítios de retirada inicial de um átomo de carbono, e a Figura 6.22 ilustra as nanofitas otimizadas após a retirada do carbono nas 8 posições. Na primeira parte dos resultados mostrados a seguir, o ordenamento de spin foi deixado livre.

Podemos observar, pela análise estrutural da Figura 6.22, que as configurações em que o carbono retirado estava na posição 1 e na posição 2, não só

não resultam nas mesmas configurações que para os outros casos, como também diferem entre si. No caso da configuração 1, houve a perda do átomo de hidrogênio que se desligou do sistema, e os átomos da borda remanescentes tenderam a formar um pentágono. Já no caso da configuração 2, houve a formação de um pentágono e uma tendência de formação de um heptágono adjacente, que não se formou devido à saturação dos carbonos da borda por átomos de hidrogênio. Nos casos das configurações 3 à 8, houve a formação de uma monovacância. Com isso, as configurações 1 e 2 tiveram energias de formação menores, devido ao seu rearranjo (Tabela 6.6).

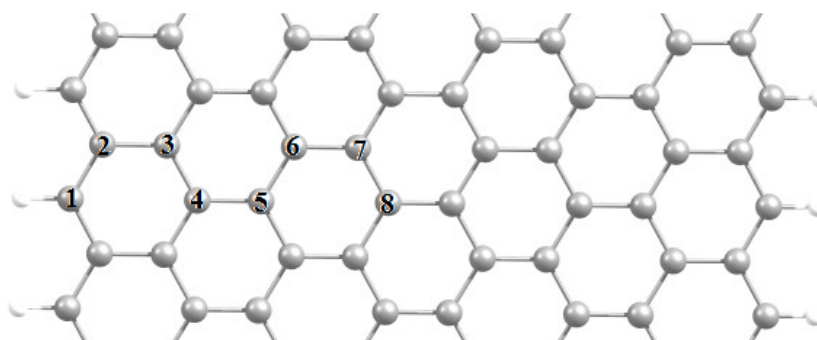


Figura 6.21 - Representação dos pontos de retirada de um átomo de carbono para inserir um defeito na nanofita ao longo da largura.

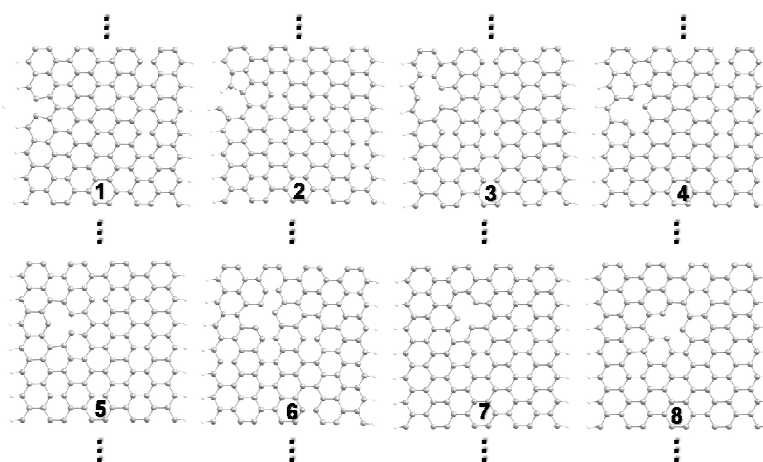


Figura 6.22 - Estrutura otimizada para a nanofita com defeitos onde inicialmente foram retirados os átomos de carbono marcados na Figura 6.21.

Tabela 6.6 - Energia de formação relativa para nanofitas com defeitos de acordo com as geometrias otimizadas da Figura 6.22 e polarização total do sistema.

Ponto de localização do defeito	Energia de formação relativa (eV)	Polarização total de spin do sistema ( $\mu_B$ )
1	-2,38	2,16
2	-2,37	3,65
3	-0,77	1,83
4	-0,53	4,15
5	-0,02	3,71
6	-0,10	4,36
7	-0,07	4,15
8	0	4,34

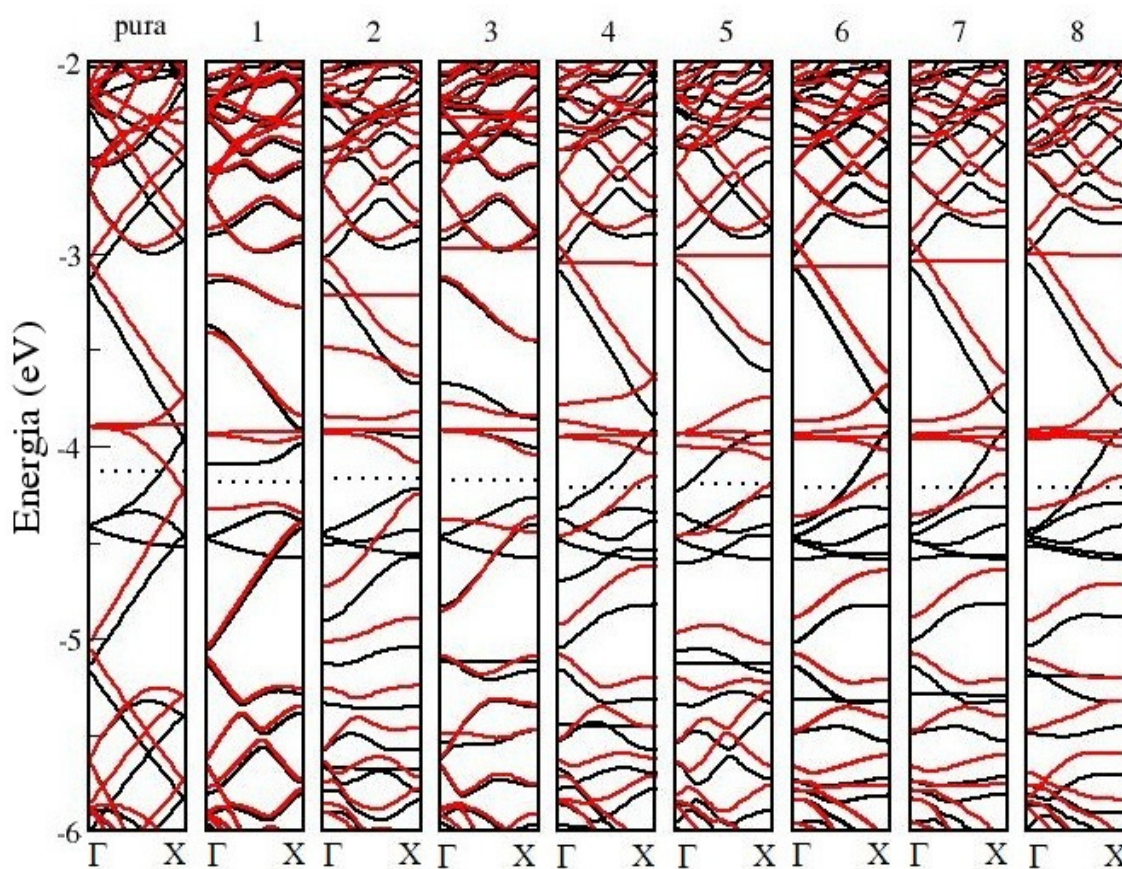


Figura 6.23 - Estrutura de bandas para a nanofita pura e para as 8 diferentes posições da retirada de um átomo de carbono. Em vermelho: spin *up*; preto: spin *down*.

Levando-se em consideração que as vacâncias são contadas a partir do ponto 3, observa-se que os comportamentos de energia para uma monovacância e para a dopagem por Mn ao longo da largura de nanofitas *zigzag* são bastante similares (com o spin livre), sendo as bordas mais estáveis, tendendo a aumentar de valor em direção ao centro da nanofita.

Já as propriedades eletrônicas não apresentam o mesmo comportamento, onde agora só ocorre a abertura de um *gap* de energia (Figura 6.23) para a vacância mais próxima da borda (e para os defeitos das posições 1 e 2), e nesse caso os spins das cargas tendem a se organizar com um alinhamento antiparalelo entre as bordas (Figura 6.24), com o menor valor encontrado para a polarização de spin (Tabela 6.6). Para os outros casos, a fita permanece com ordenamento paralelo entre as bordas, sem que ocorra abertura de *gap* na estrutura de bandas.

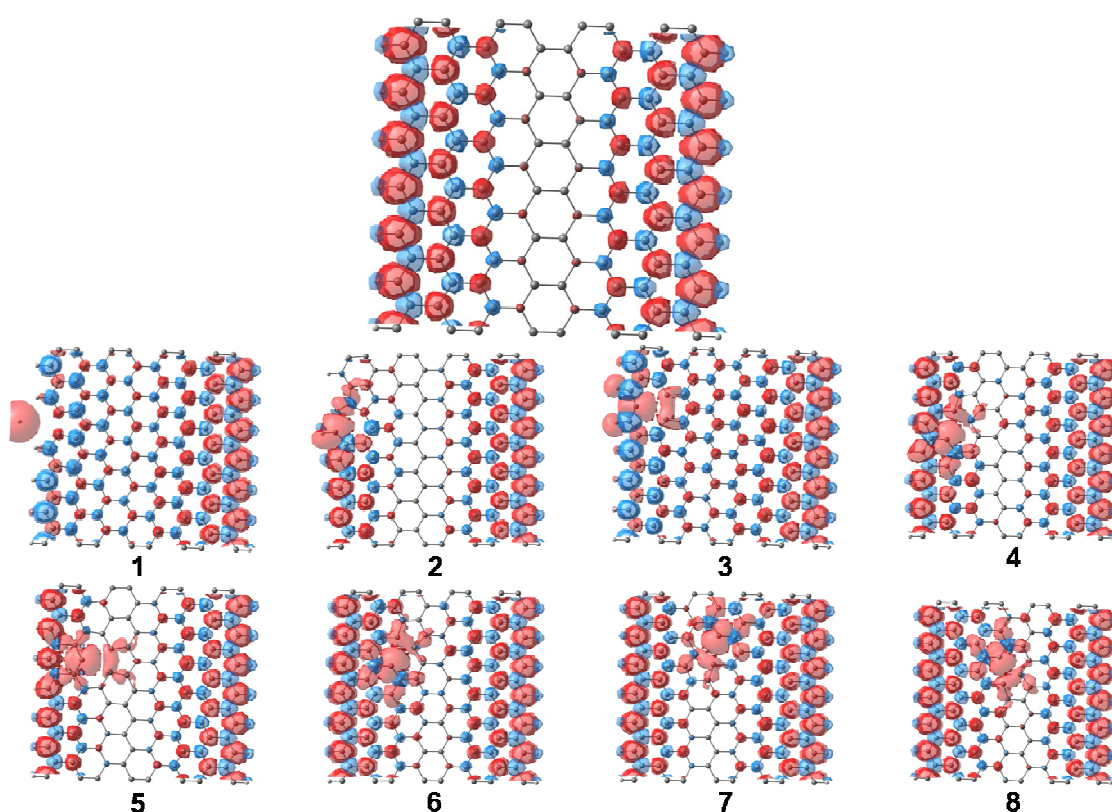


Figura 6.24 - *Plot* dos spins *up* (vermelho) menos os *down* (azul) da carga total para a nanofita de carbono pura (acima) e para 8 diferentes posições de defeitos nas nanofitas. A isodensidade utilizada foi de  $0,001 \text{ e/Bohr}^3$ .

Testando o que aconteceria com os resultados se inicialmente fosse fixado o ordenamento antiferromagnético entre as bordas, vamos mostrar apenas os resultados para as monovacâncias em nanofitas *zigzag* (pontos de 3 a 8).

As vacâncias próximas à borda continuam sendo os sítios de interação energeticamente mais favoráveis (Tabela 6.7), e o comportamento das bandas de energia permanece com um caráter similar, sendo que há um *gap* de energia apenas para a vacância localizada no sítio 3 (Figura 6.25). Já para o caso do *plot* de spin, para todas as configurações é observado um ordenamento antiparalelo entre as bordas da nanofita (Figura 6.26).

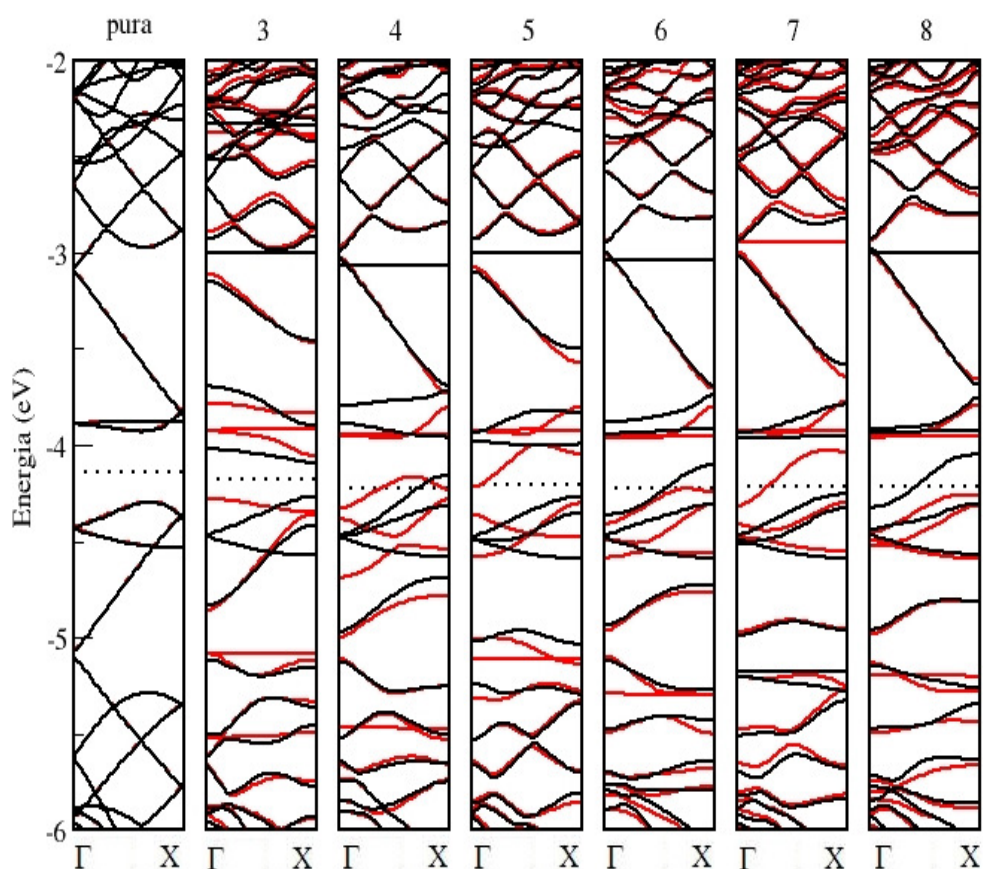


Figura 6.25 - Estrutura de bandas para a nanofita pura e para as 6 diferentes posições das vacâncias. Em vermelho: spin *up*; preto: spin *down*

Pelos valores das Tabelas 6.6 e 6.7, vemos que as variações das energias relativas à energia do ponto central são da mesma ordem.

Tabela 6.7 - Energia de formação relativa para nanofitas com defeitos de acordo com as geometrias otimizadas da Figura 6.22 e polarização total do sistema.

Ponto de localização do defeito	Energia de formação relativa (eV)	Polarização total de spin do sistema ( $\mu_B$ )
3	-0,69	-0,07
4	-0,51	0,89
5	-0,04	0,33
6	-0,09	1,23
7	-0,10	-1,49
8	0	1,40

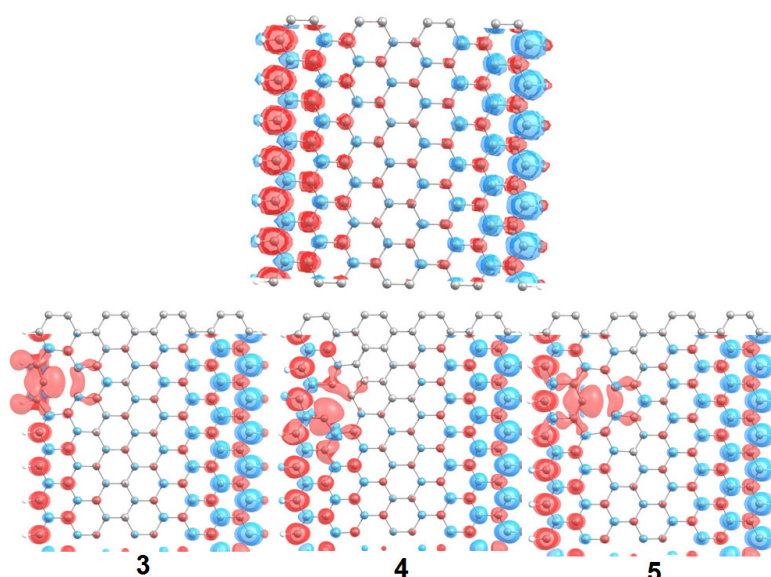


Figura 6.26 - *Plot* dos spins *up* (vermelho) menos os *down* (azul) da carga total para a nanofita de carbono pura (acima) e para algumas posições de defeitos nas nanofitas. A isodensidade utilizada foi de 0,001 e/Bohr<sup>3</sup>.

Pela análise dos *plots* de carga das Figuras 6.24 e 6.26, nota-se que há concentrações de cargas localizadas nos átomos de carbono primeiros vizinhos às vacâncias formadas pela retirada de um carbono, para todos os casos.

## 7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os nanomateriais de carbono, com suas propriedades únicas e interessantes, têm sido alvo da comunidade científica para estudos na tentativa de melhorar as tecnologias existentes (proporcionando maior eficiência) ou criar novas tecnologias. Dentre uma infinidade de possibilidades, o uso das nanoestruturas de carbono como sensores, tem se mostrado uma proposta interessante e bastante factível no quadro atual. Além do mais, estes materiais como componentes de dispositivos eletrônicos são uma promessa de revolução na indústria de semicondutores. Adicionalmente, tem-se estudado estes sistemas para aplicações em muitas outras áreas do conhecimento, como medicina, farmácia, engenharia, física, matemática, entre outras.

Diante dessa gama de possibilidades, esta tese de doutorado visou contemplar alguns aspectos das nanoestruturas de carbono, de modo a se obter novas propriedades, sugerir a aplicação desses materiais em dispositivos eletrônicos, sensores, ou até mesmo, no carregamento de fármacos, para alguns sistemas específicos. Sendo assim, foram demonstrados aqui, os efeitos e as propriedades para nanotubos de carbono puros e funcionalizados sob a ação de campos elétricos externos aplicados, para nanotubos de carbono e grafeno interagindo com moléculas com propriedades biológicas, e para nanofitas funcionalizadas através da dopagem substitucional de átomos ou retirada de um átomo de carbono de sua rede. Para determinadas situações, através de nossos estudos, podemos indicar configurações não favoráveis, de modo a proporcionar a redução de custos em experimentos.

Nossos resultados mostram as diferentes propriedades observadas para cada tipo de funcionalização do nanotubo fechado estudada, e o que aconteceria com estes sistemas, quando sujeitos à aplicação de campos elétricos externos de diferentes intensidades. Foram estudados nanotubos (10,0) fechados puros e funcionalizados por carboxila, amina, amida e hidroxila sob a ação de campos elétricos que variaram de 0 a 0,40V/Å. É demonstrada uma tendência do sistema se estabilizar com o aumento do campo elétrico, sendo que a energia total do sistema, apesar de diminuir, não varia linearmente com o campo. Porém, o módulo do



momento de dipolo tem variação linear aumentando à medida que o campo elétrico é aumentado, para todas as configurações estudadas. Outros parâmetros analisados, tais como distância de ligação, transferência de carga, distribuição das cargas, *shift* nos níveis de energia e diferença HOMO-LUMO também não variam linearmente com campo externo, e nem possuem as mesmas tendências observadas para a energia relativa e o momento de dipolo dos sistemas. Com isso, também é demonstrado que existe um valor ótimo de campo elétrico aplicado, para se obter a energia de ligação mais estável entre o nanotubo e a funcionalização. Para todos os casos ocorre um rearranjo dos níveis de energia de modo a estabilizar os sistemas. O próximo passo que pretendemos dar nesse estudo, se refere à aplicação de outros valores de campo elétrico, para verificação se os valores mínimos de energia encontrados correspondem a mínimos locais ou globais. Adicionalmente, pretende-se verificar as propriedades do sistema depois que o campo elétrico é “desligado”, para averiguar se seriam sistemas reversíveis ou não.

Observamos que para o caso dos nanotubos de carbono carboxilados interagindo com moléculas de nimesulida, diferentes tipos de interações são obtidos, para as diferentes configurações analisadas. Entretanto, a tendência é que a molécula não faça ligação química com os nanotubos carboxilados, demonstrando-se estes, não favoráveis para o carregamento da molécula. Mesmo a molécula funcionalizada, favorecendo a ligação química, a ligação se torna forte demais para uma possível utilização deste sistema como veículo de entrega de fármacos. Contudo, pensando em nanotubos de carbono em componentes de dispositivos moleculares, seria interessante que ocorresse a ligação química entre estes sistemas; então, propomos uma maneira de tentar contornar o problema de adsorção física, através da aplicação de campos elétricos. Nós demonstramos, que de fato, a interação entre o nanotubo fechado carboxilado e a molécula de nimesulida se torna mais favorável quando sujeito à ação de um campo externo, e este conhecimento poderia ser estendido a interações de nanotubos com outros tipos de moléculas. Além do mais, um campo elétrico poderia ser utilizado de maneira contrária, de modo a desconectar uma molécula do nanotubo, se desejável, mas esta não foi a intenção do trabalho. No caso de nanotubos interagindo com a nimesulida, também pretendemos verificar como as propriedades se comportam após a retirada do campo elétrico.

Em nossos estudos de interações entre nanoestruturas de carbono e algumas

moléculas de vitaminas, fica evidente o regime de interação física a que estas estão submetidas. As energias de ligação encontradas são inferiores a 0,93 eV, e têm valores menores à medida que a “área de interação” entre o nanomaterial de carbono e a molécula de vitamina vai diminuindo. A análise da estrutura eletrônica dos sistemas estudados mostra que as nanoestruturas de carbono não atuam como sensores das moléculas de vitaminas, mas poderiam ser eficientes no carregamento destas moléculas em sistemas de entrega de fármacos. O fato de a energia de ligação entre os sistemas não ser muito forte, favorece a liberação do fármaco. Além do mais, as propriedades originais do princípio ativo das moléculas são mantidas, o que é essencial para esta proposta.

No caso dos nanotubos interagindo com o antimalárico primaquina, são visíveis as alterações nas propriedades eletrônicas dos sistemas interagindo em algumas configurações. Para este estudo, foram utilizados tubos do tipo (5,5) metálicos e (8,0) semicondutores, puros e funcionalizados. Quando o nanotubo puro interage com a primaquina pura (não funcionalizada), o sistema tende a apresentar caráter semicondutor, independentemente de ser utilizado um tubo metálico. Isto faz dos nanotubos materiais sensíveis à presença desta molécula, sugerindo a aplicação destes sistemas como sensores seletivos de moléculas de primaquina. Além do mais, são demonstradas fortes interações para todos os sistemas, com transferência de carga nula. Em paralelo com nosso trabalho, as configurações testadas por nós estão sendo investigadas experimentalmente pelo grupo que as sugeriu, na Universidade Federal do Ceará. Isto justifica a nossa pesquisa e mostra que estes sistemas são factíveis, e resultados experimentais preliminares mostraram-se em concordância com nossos resultados, porém ainda não foram publicados.

Nossos cálculos demonstram uma sensibilidade química das propriedades eletrônicas e magnéticas das nanofitas de carbono de borda *zigzag* monohidrogenadas sob a dopagem química de impurezas ou retirada de um átomo de carbono. Nós utilizamos como dopantes, átomos de titânio e manganês. Tivemos fitas de borda *zigzag* como objeto de estudo devido ao fato de estas apresentarem maior riqueza de comportamentos, podendo ser condutoras ou semicondutoras, dependendo de como os momentos magnéticos das bordas são orientados. As larguras destas foram escolhidas de forma a diferenciarmos as regiões de borda e centrais. Foi observado um comportamento não-monotônico da variação da energia

com respeito à posição da impureza em relação à borda, sendo as bordas os sítios de funcionalização energeticamente mais favoráveis. Ainda, o efeito de borda pode ser estendido a um efeito de sub-rede, havendo configurações preferenciais para a adsorção de impurezas em nanofitas de carbono. Os pontos de interação energeticamente favoráveis podem provocar alterações na condutância de elétrons dos sistemas, bem como diferentes concentrações de impurezas. Além do mais, a inserção de impurezas pode mudar o caráter do alinhamento de spin original dos sistemas. Quando retirado um carbono da rede, na reconstrução da fita para formar uma monovacância, ficam ligações pendentes com alta densidade de carga local, sendo estas reativas. Estas fitas poderiam ser utilizadas para adsorver quimicamente outros tipos de sistemas, podendo ser úteis na construção de sensores. Embora haja muitos progressos nos estudos com nanofitas de carbono, muitas propriedades não têm sido validadas experimentalmente, devido à dificuldade de se obter as geometrias das bordas para os efeitos observados teoricamente.

O estudo das nanoestruturas de carbono como nanotubos, nanofitas e grafeno, promete uma revolução na ciência e na tecnologia nas mais diversas áreas do conhecimento. No entanto, algumas áreas de pesquisa permanecem inexploradas, onde certas propriedades ainda não possuem total entendimento. Esperamos com esse trabalho contribuir para o conhecimento teórico e possibilitar novas aplicações para os nanomateriais de carbono. Para isso, almejamos ainda aprofundar a discussão de nossos resultados, fazendo uma melhor investigação das propriedades encontradas, através de análise de propriedades vibracionais e de transporte eletrônico. Além disso, pretendemos fazer uma conexão entre os nossos resultados teóricos e resultados experimentais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAYAN, P. M. Nanotubes from Carbon. **Chem. Rev.**, v. 99, p. 1787, 1999.

AMORIM, R. G. **Cálculos de Primeiros Princípios para o BaO**. 2005. 95 f. Dissertação (Mestrado em Física)—Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

BAIRD, J. K.; RIECKMANN, K. H. Can primaquine therapy for vivax malaria be improved? **Trends Parasitol.**, v. 19, p. 115, 2003.

BARONE, V.; HOD, O.; SCUSERIA, G. E. Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons. **Nano Lett.**, v. 6, p. 2748, 2006.

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

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. On the quantum theory of molecules. **Ann. Phys. (Leipzig)**, v. 84, p. 457, 1927.

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

BYLANDER, D. M.; KLEINMAN, L. Ab initio  $(\text{GaAs})_3$   $(\text{AlAs})_3$  (001) superlattice calculations: Band offsets and formation enthalpy. **Phys. Rev. B**, v. 36, p. 3229, 1987.

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

DATTA, S. **Electronic Transport Properties in Mesoscopic Systems**. Cambridge University Press, 1998.

DOYTCHEVA, M. KAISER, M. JONGE, N. de. *In situ* transmission electron microscopy investigation of the structural changes in carbon nanotubes during electron emission at high currents. **Nanotechnology**, v. 17, p. 3226, 2006.

DRAELOS, Z. D. Novel Topical Therapies in Cosmetic Dermatology. **Curr. Probl. Dermatol.**, v. 12, p. 235, 2000.

ECONOMOU, E. N. **Green's Functions in Quantum Physics**. Springer-Verlag Berlin, 2ed., 1983.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Campus, Rio de Janeiro, 1979.

ENDO, M.; IIJIMA, S.; DRESSELHAUS, M. S. **Carbon Nanotubes**. Pergamon, London, 1996.

EZAWA, M. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 045432, 2006.

FAGAN, S. B. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono: uma Abordagem de Primeiros Princípios**. 2003. 207 f. Tese (Doutorado em Física)–Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

FAGAN, S. B.; SILVA, L. B. da; MOTA, R. Ab initio Study of Radial Deformation Plus Vacancy on Carbon Nanotubes: Energetics and Electronic Properties. **Nano Lett.**, v. 3, p. 289, 2003.

FAMAHEY, J. P. In vitro and in vivo pharmacological evidence of selective cyclooxygenase-2 inhibition by nimesulide: An overview. **Inflamm. Res.**, v. 46, p. 437, 1997.

FERMI, E. Application of statistics to electrons within atoms. **Z. Physik**, v. 48, p. 73, 1928.

FRANK, S. et al. Carbon nanotube quantum resistors. **Science**, v. 280, p. 1744, 1998.

FUJITA, M. et al. Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 65, p. 1920, 1996.

GASIOROWICZ, S. **Quantum Physics**. Wiley, New York, 2003.

GEHRING, W. Nicotinic acid/niacinamide and the skin. **J. Cosmet. Dermatol.**, v. 3, p. 88, 2004.

GODDARD, W. A. et al. **Handbook of nanoscience, engineering and technology**. CRC Press, Boca Raton, 2003.

GRUJICIC, M.; CAO, G.; GERSTEN, B. Enhancement of field emission in carbon nanotubes through adsorption of polar molecules. **Appl. Surf. Sci.**, v. 206, p. 167, 2003.

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

HAMON, M. A. et al. Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Adv. Mater.**, v. 11, p. 834, 1999.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 136, p. 864, 1964.

HUANG, B. et al., Adsorption of Gas Molecules on Graphene Nanoribbons and Its Implication for Nanoscale Molecular Sensor. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 13442, 2008.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56, 1991.

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

JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. Wiley, New York, 1962.

JAVEY, A. et al. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. **Nature**, v. 424, p. 654, 2003.

JIA, G. et al. Cytotoxicity of Carbon Nanomaterials: Single-Wall Nanotube, Multi-Wall Nanotube, and Fullerene. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, p. 1378, 2005.

JIANG, D. –E.; SUMPTER, B. G.; DAI, S. Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbon's zigzag edge. **J. Chem. Phys.**, v. 126, p. 134701, 2007.

JIAO, L. et al. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. **Nature**, v. 458, p. 877, 2009.

KAUFFMAN, D. R.; STAR, A. Graphene *versus* carbon nanotubes for chemical sensor and fuel cell applications. **Analyst**, v. 135, p. 2790, 2010.

KELLER, K. L.; FENSKE, N. A. Uses of vitamins A, C, and E and related compounds in dermatology: A review. **J. Am. Acad. Dermatol.**, v. 39, p. 611, 1998.

KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state approximations. **J. Phys. C**, v. 13, p. L189, 1980.

KIM, C. et al. Effect of electric field on the electronic structures of carbon nanotubes. **Appl. Phys. Lett.**, v. 79, p. 1187, 2001.

KIM, C. et al. Electronic structures of capped carbon nanotubes under electric fields. **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 165418, 2002.

KIM, C. et al. Tip-functionalized carbon nanotubes under electric fields. **Phys. Rev. B**, v. 68, p. 115403, 2003.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v. 140, p. 1133, 1965.

KONG, J. et al. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. **Science**, v. 287, p. 622, 2000.

KOSYNKIN, V. D. et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. **Nature**, v. 458, p. 872, 2009.

KROTO, H. W. et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162, 1985.

KUBO, R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. **J. Phys. Soc. Japan**, v. 12, p. 570, 1957.

LALOO, D. G. et al. UK malaria treatment guidelines. **J. Infect. Dis.**, v. 54, p. 111, 2007.

LEE, H. et al. Magnetic ordering at the edges of graphitic fragments: Magnetic tail interactions between the edge-localized states. **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 174431, 2005.

LEE, Y. H.; KIM, S. G.; TOMÁNEK, D. Field-induced unraveling of carbon nanotubes. **Chem. Phys. Lett.**, v. 265, p. 667, 1997.

LESTER, Jr., W. A.; BARNETT, R. N. Quantum Monte Carlo Methods for Electronic Structure. **Encycl. Comput. Chem.**, v. 3, p. 1735, 1998.

LI, Z.; WANG, C. –Y. First-principles study of field emission properties of gas adsorption on the carbon nanotubes. **Chem. Phys.**, v. 330, p. 217, 2006.

LIM, S. C. et al. Field emission of carbon-nanotube point electron source. **Diamond Relat. Mater.**, v. 18, p. 1435, 2009.

LLOYD, P. Wave propagation through an assembly of spheres: II. The density of single-particle eigenstates. **Proc. Phys. Soc. Lon.**, v. 90, p. 207, 1967.

LOISEAU, A. et al. **Understanding Carbon Nanotubes: From Basics to Applications**. Springer, Berlin, 2006.

MAITI, A. et. al. Effect of Adsorbates on Field Emission from Carbon Nanotubes. **Phys. Rev. Lett.**, v. 87, p. 155502, 2001.

MALI, N. et al. Carbon nanotubes as carriers for delivery of bioactive and therapeutic agents: an overview. **Int. J. Pharm. Pharm. Sci.**, v. 3, p. 45, 2011.

MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. Cambridge University Press, Urbana-Champaign, 2004.

MATSUBARA, T.; TOYOZAWA, Y. Theory of Impurity Band Conduction in Semiconductors. **Prog. Theor. Phys.**, v. 26, p. 739, 1961.



MENEZES, V. M. de et al. Electronic transport properties of ascorbic acid and nicotinamide adsorbed on single-walled carbon nanotubes. **Chem. Phys. Lett.**, v. 506, p. 233, 2011.

MENEZES, V. M. de **Nanotubos de carbono interagindo com vitaminas B3 e C: uma estudo de primeiros princípios**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado em Física)–Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

MERLANI, G. et al. Fatal hepatotoxicity secondary to nimesulide. **Eur. J. Clin. Pharmacol.**, v. 57, p. 321, 2001.

MEYYAPPAN, M. **Carbon Nanotubes: Science and Applications**. CRC Press, Boca Raton, 2005.

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

MOSTOFIZADEH, A. et al. Synthesis, Properties, and Applications of Low-Dimensional Carbon-Related Nanomaterials, **J. Nanomat.**, v. 2011, p. 1, 2011.

NAKADA, K. et al. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 17954, 1996.

NICOLAIDOU, E.; KATSAMBAS, A. D. Vitamins A, B, C, D, E, F, Trace Elements and Heavy Metals: Unapproved Uses or Indications. **Clin. Dermatol.**, v. 18, p. 94, 2000.

NIYOGI, S. et al. Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Acc. Chem. Res.**, v. 35, p. 1105, 2002.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666, 2004.

ODOM, T. W. et al. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. **Nature**, v. 391, p. 62, 1998.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev. B**, v. 23, p. 5048, 1981.

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

PETRIE, S.; BOHME, D. K. Enhanced reactivity of fullerene cations containing adjacent pentagons. **Nature**, v. 365, p. 426, 1993.

PIERSON, H. O. **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: Properties, Processing and Applications**. Noyes Publications, New Jersey, 1993.

PISANI, L. et al. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 064418, 2007.

POOLE Jr., C. P. **Encyclopedic Dictionary of Condensed Matter Physics**. Elsevier, Columbia, 2004.

POWER, S. R. et al. Model of impurity segregation in graphene nanoribbons. **Phys. Rev. B**, v. 80, p. 235424, 2009.

POWER, S. R. et al. Magnetization profile for impurities in graphene nanoribbons. **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 195431, 2011.

RIGO, V. A. **Estudo teórico de nanofitas de grafeno dopadas com Ni e Mn**. 2010. 203 f. Tese (Doutorado em Física)—Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

ROCHA, C. R. et al. Modelling the effect of randomly dispersed adatoms on carbon nanotubes. **J. Phys.: Condens. Matter.**, v. 19, p. 346201, 2007.

ROSOFF, M. **Nano-Surface Chemistry**. Marcel Dekker, New York, 2002.

SAITO, R. et al. Electronic structure of chiral graphene tubules. **Appl. Phys. Lett.**, v. 60, p. 2204, 1992.

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

SANTOS, E. J. G.; AYUELA, A.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. First-principles study of substitutional metal impurities in graphene: structural, electronic and magnetic properties. **New J. Phys.**, v. 12, p. 053012, 2010.

SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C. I.; PUTYERA, K. **Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. Marcel Dekker, New York, 2004.

SILVA, L. B. da; FAGAN, S. B.; MOTA, R. Carboxylated Carbon Nanotubes under External Electrical Field: An Ab Initio Investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 8959, 2009.

SINGH, R. et al. Tissue biodistribution and blood clearance rates of intravenously administered carbon nanotube radiotracers. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, v. 103, p. 3357, 2006.

SLATER, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. **Phys. Rev.**, v. 81, p. 385, 1951.

SMALLEY, R. E. Self-Assembly of the Fullerenes. **Acc. Chem. Res.**, v. 25, p. 98, 1992.

SMART, S. K. et al. The biocompatibility of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 44, p. 1034, 2006.

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

SON, Y. -W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. **Phys. Rev. Lett.**, v. 97, p. 216803, 2006.

SOUZA FILHO, A. G. de; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Quim. Nova**, v. 30, p. 1695, 2007.

SUN, Y. -P. et al. Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications. **Acc. Chem. Res.**, v. 35, p. 1096, 2002.

TANS, S. T. et al. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. **Nature**, v. 386, p. 474, 1997.

TASIS, D. et al. Chemistry of Carbon Nanotubes. **Chem. Rev.**, v. 106, p. 1105, 2006.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 23, p. 542, 1927.

TOURNUS, F.; CHARLIER, J. –C.  $\pi$ -stacking interaction between carbon nanotubes and organic molecules. **Phys. Rev. B**, v. 71, p. 165421, 2005.

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

VALE, N.; MOREIRA, R.; GOMES, P. Primaquine revisited six decades after its Discovery. **Eur. J. Med. Chem.** v. 44, p. 937, 2009.

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

VENEGONI, M. et al. Effects of the European restrictive actions concerning nimesulide prescription: a simulation study on hepatopathies and gastrointestinal bleedings in Italy. **Ann. Ins. Super. Sanità.**, v. 46, 153, 2010.

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

WHITE, C. T.; TODOROV, T. N. Carbon nanotubes as long ballistic conductors. **Nature**, v. 393, p. 240, 1998.

WOLF, E. L. **Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience**. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

YÁÑEZ-SEDEÑO, P. et al., Electrochemical sensing based on carbon nanotubes. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, p. 939, 2010.

ZANELLA, I. et al. *Ab initio* study of pristine and Si-doped capped carbon nanotubes interacting with nimesulide molecules. **Chem. Phys. Lett.**, v. 439, p. 348, 2007.

ZHAO, J. et al. Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 4227, 2004.

ZIESCHE, P.; KURTH, S.; PERDEW, J. P. Density functional from LDA to GGA. **Comp. Mat. Sci.**, v. 11, p. 122, 1998.

## APÊNDICE A – Programa SIESTA

O SIESTA<sup>⊗</sup> (*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*) (SOLER et al., 2002), trata-se de um código computacional baseado na DFT para a realização de cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas. Escrito em FORTRAN90, é um programa de código aberto, que permite soluções com até milhares de átomos. Ele resolve as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente, tanto nas aproximações LDA quanto GGA para o termo de troca e correlação, usando pseudopotências de norma conservada. Utiliza condições periódicas de contorno e bases estritamente localizadas construídas como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO – *Linear Combination of Atomic Orbitals*).

### A.1 Funções de Base

Para resolver a equação de Kohn-Sham, é necessário o uso de uma base para descrever os orbitais  $\psi_i(\vec{r})$ . No programa SIESTA (SOLER et al., 2002), utilizamos orbitais atômicos numéricos localizados<sup>Ⓜ</sup> (NAO – *numerical atomic orbitals*) como base, que são uma boa escolha para obtermos um reduzido custo computacional e maior aproximação das reais distâncias e energias de ligação, facilitando a convergência com relação ao raio de confinamento. Esses NAOs são obtidos através da resolução da equação de Schrödinger para pseudo-orbitais isolados, com as mesmas aproximações ( $v_{xc}$ ), sendo que a localização desta base é restrita e está atribuída às condições de contorno, adicionando ao pseudopotencial um potencial confinante divergente ou multiplicando a função de um átomo livre por uma função

---

<sup>⊗</sup> Mais informações sobre o SIESTA podem ser encontradas em <http://www.icmab.es/siesta/>.

<sup>Ⓜ</sup> No SIESTA (SOLER et al., 2002), o uso de pseudopotências impõe orbitais de base adaptados a ele. As matrizes de hamiltoniano e de *overlap* (sobreposição) são dispersas, sendo que esta dispersão requer certa negligência ao aumento do sistema, para que não haja uma interação dos átomos da célula com novos orbitais introduzidos, acima de um dado raio de corte. Por isso, os orbitais da base devem ser estritamente confinados (ter valor zero a partir de um certo raio), ou os elementos de matriz devem ser pequenos o bastante.

de corte.

Os orbitais de Kohn-Sham,  $\psi_i$ , podem ser expandidos em funções de base,  $\varphi_i$  (pseudo-orbitais atômicos), que são escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) representados por funções  $\zeta$  (zeta), fornecendo maior liberdade variacional para o problema em questão. São utilizadas, neste trabalho, funções de base fixas que não dependem da energia. O uso de bases LCAO reduz o número de variáveis dramaticamente (comparado a ondas planas ou aproximação do *grid* do espaço real), de modo que sistemas maiores podem ser estudados, com grande redução de tempo e memória computacional. Também, LCAO pode fornecer bases extremamente acuradas, sempre ficando na gama de poucos orbitais de valência por átomo.

No SIESTA (SOLER et al., 2002), o número de funções  $\zeta$  dá o nome à base atômica. Pode-se ter desde bases mais simples, por exemplo, *single- $\zeta$*  (SZ), até bases mais complexas, *double- $\zeta$*  (DZ), *multiple- $\zeta$*  (MZ). Adicionando uma flexibilização angular, pode-se ainda ter funções de polarização (P), que são as soluções perturbativas do problema do átomo em um campo elétrico fraco. Estas funções, além de adicionarem flexibilidade variacional ao problema, na maioria dos casos, representam melhor as distorções na densidade de carga causada pelos campos elétricos internos do sólido. O tamanho da base a ser utilizado depende da acurácia requerida e potência computacional disponível.

Para se obter cálculos rápidos para um grande número de átomos, é recomendável o uso de uma base SZ, que é mínima, permitindo que se obtenha uma boa descrição da banda de valência e as tendências qualitativas das ligações químicas. Entretanto, essa base é muito rígida, e se, portanto, a intenção for descrever sistemas com um conjunto de funções para várias geometrias diferentes, é necessário flexibilizá-la.

Adicionando uma segunda função para cada momento angular à base SZ, obtém-se a base DZ, que descreve melhor a parte radial do problema. Neste caso, é adicionado um segundo orbital numérico que reproduza a função de onda a partir de um *cutoff*  $R_{DZ}$  (raio de corte) suave na origem. Esta segunda função está estritamente localizada em um raio  $R_{DZ}$  menor que o raio de corte original, reduzindo o custo computacional. Isto também é utilizado para cálculos de MZ's,

escolhendo-se outros valores para o raio  $R_{MZ}$ . O *cutoff* de energia (dado em Ry) está altamente relacionado com a velocidade de convergência da minimização do hamiltoniano de Kohn-Sham, sendo que quanto maior o *cutoff*, mais pesado é o cálculo.

No caso de bases estritamente confinadas, é aconselhável que todos os raios sejam definidos em função de um só parâmetro, a fim de se obter bases bem balanceadas e com efeito de confinamento similar para todos os orbitais. Para isso, é feito a correção na energia sobre o orbital que está confinado (*energy shift*), para todos os átomos e momento angular. Em outras palavras, o *energy shift* é o aumento de energia sofrido pelo orbital quando confinado, sendo o mais importante parâmetro na faixa do orbital.

## A.2 Hamiltoniano Eletrônico

Segundo o método do pseudopotencial, o hamiltoniano de Kohn-Sham pode ter o potencial iônico separado em potencial local e não local, que, segundo o procedimento de Kleinman e Bylander (BYLANDER & KLEINMAN, 1987), pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_l \hat{V}_{ion,local,l}(\vec{r}) + \sum_l \hat{V}_{nlocal,l}^{KB}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}), \quad (\text{A.1})$$

onde  $\hat{V}_H(\vec{r})$  é o potencial total de Hartree, dado por  $\hat{V}_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$  e

$\hat{V}_{ion,local,l}(\vec{r})$ ,  $\hat{V}_H(\vec{r})$  e  $\hat{V}_{xc}(\vec{r})$  são potenciais de longo alcance.

No SIESTA (SOLER et al., 2002), a fim de eliminar o longo alcance de  $\hat{V}_{ion,local,l}(\vec{r})$ , a carga eletrônica é decomposta em carga dos átomos neutros e isolados  $\rho_0$  e carga de deformação  $\delta\rho$ , levando em conta a informação da redistribuição de carga causada pelas ligações químicas. Pela relação linear, essa separação é transmitida ao potencial de Hartree:

$$V_H(\vec{r}; \rho) = V_H(\rho_0 + \delta\rho) = V_H(\rho_0) + \delta V_H. \quad (\text{A.2})$$

É definido, então, o potencial de um átomo neutro, sendo a soma do pseudopotencial local com o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga



$\rho_0$ :

$$V_{neutro,l}(\vec{r} - \vec{R}_l) = V_{local,l}(\vec{r} - \vec{R}_l) + V_H(\rho_0). \quad (\text{A.3})$$

Logo, o Hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_l \hat{V}_{nlocal,l}^{KB}(\vec{r}) + \sum_l \hat{V}_{neutro,l}(\vec{r}) + \delta\hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}). \quad (\text{A.4})$$

Como resultado, os elementos de matriz dos primeiros dois termos envolvem somente integrais de dois centros (funções somente da distância entre seus centros), calculadas no espaço recíproco, e os termos restantes envolvem integrais tridimensionais calculadas no espaço real.

Para simulação de campos elétricos, é feita a inclusão de um termo de energia potencial no hamiltoniano definido através de um potencial  $\hat{V}_{ext}(\vec{r}) = \vec{E} \cdot \vec{r}$ .

Dado o hamiltoniano (A.4), a energia total, segundo o esquema proposto pelo código SIESTA, é dada por

$$E_{total} = T + V_{nlocal}^{KB} + E_{neutro} - E_{ion} + \int V_{neutro}(\vec{r})\delta\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \delta V_H(\vec{r})\delta\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \varepsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (\text{A.5})$$

As forças e as tensões atômicas são obtidas pela diferenciação de (A.5) com relação às posições atômicas, calculadas simultaneamente com a energia total. Os últimos três termos envolvem  $\rho$  ou  $\delta\rho$ , mas suas contribuições à força desapareceriam se a densidade não tivesse dependência explícita nas posições atômicas (SOLER et al., 2002; MARTIN, 2004; FAGAN, 2003).

### A.3 Energia de ligação

O fato de o SIESTA usar bases localizadas é uma vantagem para que as bases não interajam com suas repetições periódicas do sistema. Por outro lado, este conjunto de bases não é completo, fazendo com que ocorra um erro intrínseco no cálculo de energia de ligação. Faz-se necessário, então, introduzir a correção do erro da superposição de bases (BSSE – *Basis Set Superposition Error*) (BOYS & BERNARDI, 1970). Esta correção é feita através do método de contagem utilizando átomos “fantasma”, como na seguinte equação

$$E_{lig} = E_T(SWCN + A) - E_T(SWCN_{fantasma} + A) - E_T(SWCN + A_{fantasma}), \quad (\text{A.6})$$

onde  $E_T$  é a energia total e  $A$  pode ser tanto um átomo quanto uma molécula adsorvida no SWCN. O  $SWCN_{fantasma}$  ou  $A_{fantasma}$  corresponde à base adicional dos orbitais centrados na posição do SWCN ou do adsorbante, sem nenhum potencial atômico e sem a adição de elétrons provenientes dos átomos “fantasmas”. A correção, apesar de ser apenas para um artefato da utilização de um conjunto de bases finito, se não considerada, leva a valores de energia de ligação geralmente superestimados. Para os nossos cálculos com os nanotubos funcionalizados e/ou moléculas adsorvidas utilizamos esta equação para calcular a energia de ligação.

#### **A.4 Otimização Estrutural**

Através da aproximação de Born-Oppenheimer, é simulado o movimento clássico dos núcleos iônicos (a nuvem eletrônica adapta-se instantaneamente a qualquer posição do núcleo). Isto resulta na relaxação estrutural, onde, no SIESTA, a otimização de geometria que utilizamos é feita através do algoritmo do gradiente conjugado (CG – *Conjugate Gradients*), um método iterativo que tende a encontrar o mínimo de energia. Nesta técnica de minimização, cada passo depende do passo anterior. A direção inicial é pega sendo negativa do gradiente do ponto inicial. Uma direção conjugada subsequente é, então, construída da combinação linear do novo gradiente e a direção do prévio. Esta técnica provê um eficiente método para localizar o mínimo do funcional da energia de Kohn-Sham, permitindo o cálculo das forças atômicas e de energia total (SOLER et al., 2002; MARTIN, 2004).

#### **A.5 Supercélulas**

Através da repetição da célula unitária básica, o sistema é tornado

artificialmente periódico<sup>□</sup>. Este método consiste na aproximação da supercélula, que é uma maneira eficaz de reproduzir sistemas cristalinos (MARTIN, 2004). Isto quer dizer que é tomado um SWCN ou uma nanofita, no nosso caso, com um dado comprimento “z” suficiente para que um agente adsorbante (ou até mesmo um defeito) não interaja com sua imagem periódica, e este é repetido infinitamente na direção z (por exemplo). A Figura A.1 ilustra uma representação de supercélula.

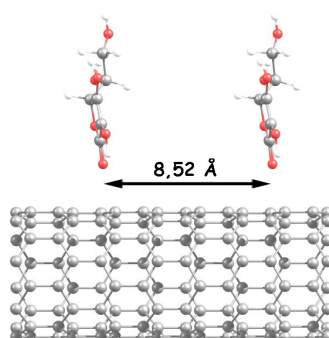


Figura A.1 - Representação de parte da supercélula utilizada em cálculos para a interação do nanotubo de carbono com uma molécula de vitamina C, onde a célula unitária continha 64 átomos e comprimento de 8,52 Å, suficiente para que uma molécula de vitamina não interagisse com sua imagem periódica (MENEZES, 2008).

#### A.5.1 Pontos $K$

Os sólidos cristalinos têm muitas de suas propriedades determinadas através de cálculos que utilizam funções periódicas que envolvam vetores de onda e o espaço recíproco. Os estados eletrônicos são permitidos somente no conjunto de pontos  $K$  determinados por condições de contorno aplicadas ao *bulk* sólido, sendo que a densidade de pontos  $K$  permitidos é proporcional ao volume do sólido. Um número infinito de elétrons é contado por um número finito de pontos  $K$ , e somente um número finito de estados eletrônicos é ocupado por cada ponto  $K$ . Os estados

<sup>□</sup> Na verdade, sistemas periódicos são idealizações de sistemas reais, uma vez que não há sistemas exatamente periódicos na natureza. Mas sistemas condensados e sistemas de baixa dimensionalidade são constituídos por um número enorme de átomos ( $N_A=6 \times 10^{23}$ ). De fato, eles podem ser tratados como infinitos.

ocupados em cada ponto  $K$  contribuem para o potencial eletrônico no *bulk* sólido. Alguns métodos têm sido utilizados para obter acuradas aproximações para o potencial eletrônico e a contribuição para a energia total da banda eletrônica preenchida pelos estados eletrônicos calculados no conjunto de pontos  $K$  na Zona de Brillouin, de modo que é utilizado aqui o procedimento de Monkhorst-Pack (MONKHORST & PACK, 1976) para a determinação dos pontos especiais da Zona de Brillouin.



## APÊNDICE B – Resolução das funções de Green de nanotubos de carbono

No capítulo 3 (seção 3.2.1) nós avaliamos apenas os termos  $\hat{g}_{ii}$  para os nanotubos de carbono, uma vez que na equação de Dyson (3.35) temos uma função delta diante do termo  $\hat{g}_{ij}$ . Mas podemos ainda avaliar os termos  $\hat{g}_{ij}$  (com  $i \neq j$ ), também obtidos pelo hamiltoniano *tight-binding*. Considerando apenas as interações de primeiros vizinhos entre dois átomos de carbono equivalentes, “●” e “○”<sup>↔</sup> num nanotubo, podemos escrever o hamiltoniano *tight-binding* da seguinte forma:

$$\hat{H}_0 = \sum_j [|j, \bullet\rangle\langle j, \circ| + |j, \circ\rangle\langle j, \bullet|] + \sum_{j, j'} [|j, \bullet\rangle\langle j', \circ| + |j', \circ\rangle\langle j, \bullet|].$$

Procedemos fazendo a seguinte mudança de base

$$|j, * \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ik\vec{R}_j^*} |\vec{k}, * \rangle,$$

onde  $\vec{R}_j^* = \vec{R}_1 + \vec{R}_2 + \vec{R}_3$ , que são os vetores dos três átomos primeiros vizinhos “○”

do átomo “●”, sendo  $\vec{R}_1 = \left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2}\right)$ ,  $\vec{R}_2 = \left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2}\right)$  e  $\vec{R}_3 = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0\right)$ .

Escrito na base  $|\vec{k}, \bullet\rangle$  e  $|\vec{k}, \circ\rangle$ , o hamiltoniano é dado por

$$H = \begin{bmatrix} 0 & h_0 \\ h_0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\text{onde } h_0 = t \left\{ e^{ik_x a \frac{\sqrt{3}}{3}} + 2 \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) e^{-ik_x a \frac{\sqrt{3}}{6}} \right\}.$$

Fazendo uma adicional mudança de base:

$$|\vec{k}, \pm \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\vec{k}, + \rangle \pm |\vec{k}, - \rangle \right\},$$

$$|\vec{k}, \pm \rangle = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_j \left\{ e^{ik\vec{R}_j^*} |j, \bullet\rangle \pm e^{ik\vec{R}_j} |j, \circ\rangle \right\},$$

$$\hat{H} |\vec{k}, \pm \rangle = \varepsilon_{\pm}(\vec{k}) |\vec{k}, \pm \rangle,$$

---

<sup>↔</sup> Lembrando que os símbolos branco e preto representam as duas sub-redes do nanotubo, Figura 2.6.

$$\varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right)}. \quad (\text{B.1})$$

A relação de quantização do vetor quiral de nanotubos de carbono, obtida através de condições periódicas de contorno, é dada por

$$\vec{C}_h \cdot \vec{k} = 2\pi q, \quad q = 1, \dots, 2n.$$

Sendo assim, temos para nanotubos *armchair*  $(n, n)$ , os valores permitidos para os vetores de onda na direção circunferencial dados por

$$\vec{k}_x = \frac{2q\pi}{na\sqrt{3}},$$

que substituído na equação de autovalores, resulta em:

$$\varepsilon_{\pm}^{\text{armchair}}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)}. \quad (\text{B.2})$$

No caso de um nanotubo *zigzag*  $(n, 0)$ , os vetores permitidos na direção axial são dados por

$$\vec{k}_y = \frac{2q\pi}{na},$$

$$\varepsilon_{\pm}^{\text{zigzag}}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right)}. \quad (\text{B.3})$$

A expressão para a função de Green é dada por

$$\hat{g}(E) = \sum_k \left\{ \frac{|\vec{k}, +\rangle \langle \vec{k}, -|}{E - \varepsilon_+(\vec{k})} + \frac{|\vec{k}, +\rangle \langle \vec{k}, -|}{E - \varepsilon_-(\vec{k})} \right\}.$$

Avaliando, agora, um elemento de matriz arbitrário,

$$\langle j, \bullet | \hat{g}(E) | j', \bullet \rangle = \sum_k \left\{ \frac{\langle j, \bullet | \vec{k}, +\rangle \langle \vec{k}, + | j', \bullet \rangle}{E - \varepsilon_+(\vec{k})} + \frac{\langle j, \bullet | \vec{k}, -\rangle \langle \vec{k}, - | j', \bullet \rangle}{E - \varepsilon_-(\vec{k})} \right\},$$

temos

$$\hat{g}_{jj'}(E) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{E e^{i\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})}}{E^2 - \varepsilon_+^2(\vec{k})} = \hat{g}_{ij}(E), \quad (\text{B.4})$$

onde B.4 é a expressão para o termo  $\hat{g}_{ij}$ , para um nanotubo de carbono.

## APÊNDICE C – Publicações relacionadas

**MENEZES, V. M. de**; MICHELON, E.; ROSSATO, J.; ZANELLA, I.; FAGAN, S. B. Carbon nanostructures interacting with vitamins A, B3 and C: ab initio simulations. Aceito para publicação no **Journal of Biomedical Nanotechnology** (2012).

CADORE, A. R.; **MENEZES, V. M. de**; FAGAN, S. B.; ROSSATO, J.; ZANELLA, I. Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de carbono dopados por metais. **Disciplinarum Scientia** **12**, 101 (2011).

POWER, S. R; **MENEZES, V. M. de**; FAGAN, S. B; FERREIRA, M. S. Moment profile of magnetic impurities in graphene nanoribbons. **Physical Review B** **84**, 195431 (2011).

**MENEZES, V. M. de**; ZANELLA, I.; FAGAN, S. B. Nanotubos de carbono fechados puros e funcionalizados sob a ação de campos elétricos. In: 6° Encontro da Rede de Pesquisa em Nanotubos & 3° Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2011, Santa Maria – RS. **Livro de Resumos**, 2011.

**MENEZES, V. M. de**; ZANELLA, I.; FAGAN, S. B. Estudo da interação de moléculas de hidroquinona com nanotubos de carbono puros e carboxilados por cálculo ab initio. In: XV Simpósio de Ensino, Pesquisa e Extensão da UNIFRA, 2011, Santa Maria – RS. **Anais do SEPE**, 2011.

CADORE, A. R.; **MENEZES, V. M. de**; ROSSATO, J.; FAGAN, S. B.; ZANELLA, I. Adsorção de vitamina C em nanotubos de carbono dopados com metais de transição via modelagem molecular. In: XV Simpósio de Ensino, Pesquisa e Extensão da UNIFRA, 2011, Santa Maria – RS. **Anais do SEPE**, 2011.

**MENEZES, V. M. de**; FAGAN, S. B. DFT simulations of defective graphene nanoribbons. In: X Encontro da SBPMat & X Brazilian MRS Meeting 2011, 2011, Gramado – RS. **Anais do X Encontro da SBPMat**, 2011.

CADORE, A. R.; **MENEZES, V. M. de**; FAGAN, S. B.; ROSSATO, J.; ZANELLA, I. Metal doped carbon nanotube interacting with vitamin C: ab initio study. In: X Encontro da SBPMat & X Brazilian MRS Meeting 2011, 2011, Gramado – RS. **Anais do X Encontro da SBPMat**, 2011.

CADORE, A. R.; **MENEZES, V. M. de**; FAGAN, S. B.; ROSSATO, J.; ZANELLA, I.



Electronic and structural properties of metal doped carbon nanotubes. In: X Encontro da SBPMat & X Brazilian MRS Meeting 2011, 2011, Gramado – RS. **Anais do X Encontro da SBPMat**, 2011.

**MENEZES, V. M. de**; ZANELLA, I.; FAGAN, S. B. Electric fields acting on capped carbon nanotubes. In: Encontro de Física 2011, 2011, Foz do Iguaçu – PR. **Anais do Encontro de Física 2011**, 2011.

CADORE, A. R.; **MENEZES, V. M. de**; FAGAN, S. B.; ROSSATO, J.; ZANELLA, I. Carbon nanotubes metal doped interacting with vitamin C. In: Encontro de Física 2011, 2011, Foz do Iguaçu – PR. **Anais do Encontro de Física 2011**, 2011.

GRECHI, B. E.; **MENEZES, V. M. de**; ZANELLA, I.; ROSSATO, J. Estudo *ab initio* de nanoestruturas de carbono interagindo com moléculas de vitaminas A, B3 e C. In: Encontro de Física 2011, 2011, Foz do Iguaçu – PR. **Anais do Encontro de Física 2011**, 2011.

**MENEZES, V. M. de**; MICHELON, E.; ROSSATO, J.; ZANELLA, I.; FAGAN, S. Estudo *ab initio* de nanoestruturas de carbono interagindo com moléculas de vitaminas A, B3 e C. In: V Workshop em Nanociências, 2011, Santa Maria – RS. **V Workshop em Nanociências – Resumos**, 2011.

**MENEZES, V. M. de**; ROCHA, A.; ZANELLA, I.; MOTA, R.; FAZZIO, A.; FAGAN, S. B. Electronic transport properties of ascorbic acid and nicotinamide adsorbed on single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters** **506**, 233 (2011).

**MENEZES, V. M. de**; POWER, S. R.; FERREIRA, M. S.; FAGAN, S. B. Ti and Mn doped graphene nanoribbons: an *ab initio* study. In: IX Encontro da SBPMat e IX Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto – MG. **IX Encontro da SBPMat/IX Brazilian MRS Meeting Proceedings**, 2010.

**MENEZES, V. M. de**; SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Estudo *ab initio* da interação de nanotubos de carbono com moléculas de primaquina. In: 5º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono & 2º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2010, Fortaleza – CE. **Livro de Resumos**, 2010.

**MENEZES, V. M. de**; ZANELLA, I.; FAGAN, S. B. Abordagem *ab initio* da interação de moléculas de nimesulida com nanotubos de carbono fechados carboxilados sob a influência de campos elétricos aplicados. In: XIV Simpósio de Ensino, Pesquisa e Extensão, 2010, Santa Maria – RS. **SEPE 2010 – Anais**, 2010.

TONETTO, B. C.; ZANELLA, I.; FAGAN, S. B.; ZATTA, K. C.; **MENEZES, V. M. de** Abordagem *ab initio* da interação de moléculas de nimesulida com nanotubos de carbono fechados carboxilados sob a influência de campos elétricos aplicados. In: XIV Simpósio de Ensino, Pesquisa e Extensão, 2010, Santa Maria – RS. **SEPE 2010 – Anais**, 2010.

**MENEZES, V. M. de**; POWER, S. R.; FERREIRA, M. S.; FAGAN, S. B. Efeitos de borda na interação de Ti com nanofitas de carbono. In: XII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, 2010, Brasília – DF. **XII EBEE – Resumos**, 2010.

**MENEZES, V. M. de**, FIGUEIREDO, J. E.; da SILVA, L. B.; FAGAN, S. B.; ZANELLA, I. Moléculas de interesse biológico interagindo com nanoestruturas. In: XII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, 2010, Brasília – DF. **XII EBEE – Resumos**, 2010.

POWER, S. R.; **MENEZES, V. M. de**; FAGAN, S. B.; FERREIRA, M. S. Model of impurity segregation in graphene nanoribbons. **Physical Review B** **80**, 235424 (2009).

**MENEZES, V. M. de**; POWER, S. R.; FERREIRA, M. S.; FAGAN, S. B. Segregação de Impurezas em Nanofitas de Carbono. In: 4º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos & 1º Encontro do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia, 2009, Niterói - RJ. **Livro de Resumos – 4º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos & 1º Encontro do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia**, 2009.

**MENEZES, V. M. de**, KIRWAN, D.; ROCHA, C. G.; COSTA, A. T.; MUNIZ, R. B.; FERREIRA, M. S.; FAGAN, S. B. Nanotubos de Carbono Dopados por Impurezas Magneticamente Acopladas. In: IV Workshop em Nanociências, 2009, Santa Maria - RS. **Livro de Resumos - IV Workshop em Nanociências**, 2009.

KIRWAN, D. F.; **MENEZES, V. M. de**; ROCHA, C. G.; COSTA, A. T.; MUNIZ, R. B.; FAGAN, S. B.; FERREIRA, M. S. Enhanced spin-valve effect in magnetically doped carbon nanotubes. **Carbon** **47**, 2533 (2009).

**MENEZES, V. M. de**, ZANELLA, I.; MOTA, R.; FAZZIO, A.; FAGAN, S. B. Electronic, Structural and Transport Properties of Nicotinamide and Ascorbic Acid Interacting with Carbon Nanotubes. **Materials Research Society Symposium Proceedings** **1142**, 1142-JJ15-25 (2009).

**MENEZES, V. M. de**; FAGAN, S. B.; ZANELLA, I.; MOTA, R. Carbon nanotubes interacting with vitamins: first principles calculations. **Microelectronics Journal** **40**, 877 (2009).

**MENEZES, V. M. de**; FAGAN, S. B.; POWER, S.; FERREIRA, M. S.; ZANELLA, I. Chemical doping on graphene nanoribbons. In: 4th International Symposium on Advanced Materials & Nanostructures, 2009, Santo André- SP. **Program IV ISAMN**, 2009.

**MENEZES, V. M. de**; FERREIRA, M. S. Disorder effects on low-dimensional carbon-based structures: a combination of ab-initio and semi-empirical techniques. In: 13<sup>th</sup> Nanoscale Simulators in Ireland Annual Meeting, 2008, Dublin – Irlanda. **13<sup>th</sup> NSI Annual Meeting**, 2008.

FAGAN, S. B; **MENEZES, V. M. de**; ZANELLA, I.; MOTA, R.; ROCHA, A. R.; FAZZIO, A.. Electronic, Structural and Transport Properties of Nicotinamide and Ascorbic Acid Interacting with Carbon Nanotubes. In: MRS Fall Meeting 2008, 2008, Boston – MA – Estados Unidos. **Materials Research Society Symposium Proceedings Series**, 2008.

ZANELLA, I.; FAGAN, S. B; **MENEZES, V. M. de**; MOTA, R. Adsorção de moléculas de ácido ascórbico e nicotinamida na superfície de nanotubos de carbono. In: III Workshop da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, 2008, Curitiba – PR. **Livro de Resumos**, 2008.

ZANELLA, I.; FAGAN, S. B.; **MENEZES, V. M. de**; MOTA, R. Nicotinamide and ascorbic acid molecules interacting with carbon nanotubes: first principle calculations. In: 15<sup>th</sup> International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices, 2008, Natal – RN. **Program Book – 15<sup>th</sup> ICSNN**, 2008.

**MENEZES, V. M. de**; FAGAN, S. B.; ZANELLA, I. Carbon nanotubes interacting with nicotinamide and ascorbic acid molecules: first principles simulations. In: XXXI ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2008, Águas de Lindóia – SP. **Programas e Resumos – XXXI ENFMC**, 2008.

## APÊNDICE D – Publicações em periódicos

PHYSICAL REVIEW B **84**, 195431 (2011)

### Magnetization profile for impurities in graphene nanoribbons

S. R. Power,<sup>1</sup> V. M. de Menezes,<sup>2</sup> S. B. Fagan,<sup>3</sup> and M. S. Ferreira<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*School of Physics, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland*

<sup>2</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, 97105-900, RS, Brazil*

<sup>3</sup>*Área de Ciências Tecnológicas, Centro Universitário Franciscano, UNIFRA, 97010-032, Santa Maria, RS, Brazil*

(Received 31 August 2011; published 7 November 2011)

The magnetic properties of graphene-related materials, and in particular, the spin-polarized edge states predicted for pristine graphene nanoribbons (GNRs) with certain edge geometries have received much attention recently due to a range of possible technological applications. However, the magnetic properties of pristine GNRs are not predicted to be particularly robust in the presence of edge disorder. In this work, we examine the magnetic properties of GNRs doped with transition-metal atoms using a combination of mean-field Hubbard and density functional theory techniques. The effect of impurity location on the magnetic moment of such dopants in GNRs is investigated for the two principal GNR edge geometries: armchair and zigzag. Moment profiles are calculated across the width of the ribbon for both substitutional and adsorbed impurities, and regular features are observed for zigzag-edged GNRs, in particular. Unlike the case of edge-state-induced magnetization, the moments of magnetic impurities embedded in GNRs are found to be particularly stable in the presence of edge disorder. Our results suggest that the magnetic properties of transition-metal-doped GNRs are far more robust than those with moments arising intrinsically due to edge geometry.

DOI: [10.1103/PhysRevB.84.195431](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195431)

PACS number(s): 75.75.-c, 73.20.-r, 73.22.Pr

Chemical Physics Letters 506 (2011) 233–238



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cplett](http://www.elsevier.com/locate/cplett)



### Electronic transport properties of ascorbic acid and nicotinamide adsorbed on single-walled carbon nanotubes

Vivian M. de Menezes<sup>a</sup>, Alexandre R. Rocha<sup>b</sup>, Ivana Zanella<sup>c</sup>, Ronaldo Mota<sup>a</sup>, Adalberto Fazzio<sup>d</sup>, Solange B. Fagan<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil*

<sup>b</sup>*Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, 09210-170 Santo André, SP, Brazil*

<sup>c</sup>*Área de Ciências Tecnológicas, Centro Universitário Franciscano, UNIFRA, 97010-032 Santa Maria, RS, Brazil*

<sup>d</sup>*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, USP, Caixa Postal 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil*

#### ARTICLE INFO

*Article history:*  
Received 19 October 2010  
In final form 6 March 2011  
Available online 9 March 2011

#### ABSTRACT

*Ab initio* simulations of carbon nanotubes interacting with ascorbic acid and nicotinamide are reported. The electronic transport properties of these systems are studied using a combination of density functional theory and non-equilibrium Green's functions methods. The adsorptions of both molecules are observed to depend strongly on their functionalization. The interaction through the appropriate functionalized species modifies the structural and electronic properties of the original system, resulting in a chemisorption regime. Changes in the electronic transport properties are also observed, with reductions on the total electronic transmission probabilities. Nevertheless, when the molecules interact through the pristine form, a physisorption interaction is observed with insignificant structural and electronic transport changes.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS POR METAIS<sup>1</sup>

### *ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF METAL DOPED CARBON NANOTUBES*

Alisson Ronieri Cadore<sup>2</sup>, Vivian Machado de Menezes<sup>3</sup>, Solange  
Binotto Fagan<sup>4</sup>, Jussane Rossato<sup>4</sup> e Ivana Zanella<sup>4</sup>

#### RESUMO

Neste trabalho foram analisados, por meio de simulações de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), nanotubos de carbono de parede simples interagindo com metais, sendo eles, alumínio, ferro, manganês e titânio, por meio de dopagem substitucional e adsorção. Foram avaliadas as propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas, para cada um dos dopantes utilizados. Uma vez que tais materiais apresentam características peculiares, como a de apresentar alta resistência além de flexibilidade, esses podem ser aplicados desde a eletrônica até a farmácia. Pelos resultados constatou-se que é possível modificar a polarização de *spin* dos sistemas, além de haver uma troca do caráter de condução do nanotubo de carbono, o que é de grande relevância a aplicação destes elementos na spintrônica e desenvolvimento de novos materiais de interesse nanotecnológico.

PHYSICAL REVIEW B **80**, 235424 (2009)

#### Model of impurity segregation in graphene nanoribbons

S. R. Power,<sup>1</sup> V. M. de Menezes,<sup>1,2</sup> S. B. Fagan,<sup>3</sup> and M. S. Ferreira<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*School of Physics, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland*

<sup>2</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil*

<sup>3</sup>*Área de Ciências Tecnológicas, Centro Universitário Franciscano (UNIFRA), 97010-032 Santa Maria, RS, Brazil*

(Received 8 September 2009; revised manuscript received 6 November 2009; published 16 December 2009)

The electronic properties of low-dimensional materials can be engineered by doping, but in the case of graphene nanoribbons (GNRs) the proximity of two symmetry-breaking edges introduces an additional dependence on the location of an impurity across the width of the ribbon. This introduces energetically favorable locations for impurities, leading to a degree of spatial segregation in the impurity concentration. We develop a simple model to describe how the change in energy of a GNR system doped with a single impurity depends on the impurity position. The model is validated by comparing its findings with *ab initio* calculations. Although our results agree with previous works predicting the dominance of edge disorder in GNR, we argue that the distribution of adsorbed impurities across a ribbon may be controllable by external factors, namely, an applied electric field. We propose that this control over impurity segregation may allow manipulation and fine tuning of the magnetic and transport properties of GNRs.

## Enhanced spin-valve effect in magnetically doped carbon nanotubes

D.F. Kirwan<sup>a</sup>, V.M. de Menezes<sup>a,c</sup>, C.G. Rocha<sup>a</sup>, A.T. Costa<sup>b</sup>, R.B. Muniz<sup>b</sup>, S.B. Fagan<sup>d</sup>, M.S. Ferreira<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>School of Physics, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland

<sup>b</sup>Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brazil

<sup>c</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, 97105-900, RS, Brazil

<sup>d</sup>Área de Ciências Tecnológicas, Centro Universitário Franciscano, UNIFRA, 97010-032 Santa Maria, RS, Brazil

### ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 March 2009

Accepted 28 April 2009

Available online 9 May 2009

### ABSTRACT

Spin valves made of nanotubes contacted to magnetic electrodes may display significant values of magnetoresistance but are limited by the restricted capacity for spin injection into the tube and by the unwanted spin-flip scattering caused by magnetic impurities. We propose an alternative route to produce the spin-valve effect which (a) does not involve magnetic electrodes, avoiding the spin injection limitation, and (b) uses magnetically

Microelectronics Journal 40 (2009) 877–879



Contents lists available at ScienceDirect

Microelectronics Journal

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/mejo](http://www.elsevier.com/locate/mejo)



## Carbon nanotubes interacting with vitamins: First principles calculations

Vivian M. de Menezes<sup>a</sup>, S.B. Fagan<sup>b,\*</sup>, I. Zanella<sup>b</sup>, R. Mota<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, 97105-900 Santa Maria-RS, Brazil

<sup>b</sup> Área de Ciências Naturais e Tecnológicas, Centro Universitário Franciscano, UNIFRA, 97010-032 Santa Maria-RS, Brazil

### ARTICLE INFO

Available online 4 January 2009

Keywords:

Carbon nanotube

Vitamin

Density functional theory

### ABSTRACT

Electronic and structural properties of carbon nanotubes interacting with vitamins C and B3 radicals are analyzed through the density functional theory. The radical adsorptions result in modifications on the structural and electronic properties of the original carbon nanotubes. The strong adsorptions resulting from the combination of the carbon nanotubes with ascorbic acid and nicotinamide allow the manipulation of the resulting systems in a stable way. These results are extremely relevant in order to identify the potential applications of functionalized carbon nanotubes as drug delivery systems or molecule sensors.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Electronic, structural and transport properties of nicotinamide and ascorbic acid molecules  
interacting with carbon nanotubes**

Vivian M. de Menezes<sup>1</sup>, Ivana Zanella<sup>2</sup>, Ronaldo Mota<sup>1</sup>, Alexandre R. Rocha<sup>3,4</sup>, Adalberto Fazzio<sup>3,4</sup>, and Solange B. Fagan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

<sup>2</sup>Área de Ciências Naturais e Tecnológicas, Centro Universitário Franciscano, UNIFRA, 97010-032, Santa Maria, RS, Brazil

<sup>3</sup>Instituto de Física, Universidade de São Paulo, USP, Caixa Postal 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brazil

<sup>4</sup>Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, 09210-170, Santo André, SP, Brazil

**ABSTRACT**

*Ab initio* simulations of the nicotinamide (vitamin B3) and ascorbic acid (vitamin C) molecules adsorbed on single-walled carbon nanotubes are performed based on density functional theory. Using a combination with non-equilibrium Green's functions methods, the electronic transport properties of these molecules adsorbed onto semiconducting nanotubes are also studied. The adsorptions of these molecules on the nanotube surface are observed to depend strongly on the functionalization of the adsorbed species. It is demonstrated that when the functionalized vitamins are adsorbed on the nanotube via a strongly covalent bond, significant changes on the electronic transport properties of the nanotubes are verified. In all cases, significant reductions of the total transmissions, both at the valence and conduction bands, of the nanotubes are observed. In some cases, a sharp Fano-type resonance appears, indicating a weak coupling between the sharp states of the molecule and the block states belonging to the nanotube. Hence, it is remarkable to observe that carbon nanotubes adsorbing molecules could result in promising vitamin carriers in both, pristine or functionalized, forms.