



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

**NANOTUBOS DE CARBONO INTERAGINDO COM
VITAMINAS B3 E C: UM ESTUDO DE PRIMEIROS
PRINCÍPIOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

VIVIAN MACHADO DE MENEZES

Santa Maria – RS, Brasil

2008

**NANOTUBOS DE CARBONO INTERAGINDO COM
VITAMINAS B3 E C: UM ESTUDO DE PRIMEIROS
PRINCÍPIOS**

por

Vivian Machado de Menezes

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

Orientadora: Solange Binotto Fagan

Santa Maria – RS, Brasil

2008

© 2008

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, 97010-002
Fone (0xx)55 3026-5723; E-mail: vica17@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 Dissertação de Mestrado

**NANOTUBOS DE CARBONO INTERAGINDO COM VITAMINAS B3 E
C: UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

elaborada por

Vivian Machado de Menezes

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

Comissão Examinadora:

Solange Binotto Fagan, Dr^a.

(Presidente/Orientadora)

Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues, Dr. (UNIFRA)

Pedro Paulo de Mello Venezuela, Dr. (UFF)

Santa Maria, 18 de março de 2008.

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Adair e Sueli, a quem tudo devo,
e aos meus irmãos, Patric e Fábio,
por sempre confiarem em tudo o que faço.*

AGRADECIMENTOS

Dedico meus mais sinceros agradecimentos às pessoas que de alguma forma colaboraram com a realização deste trabalho:

- à Prof^a. Dr^a. Solange B. Fagan, pela orientação, confiança, apoio, paciência, amizade e, sobretudo, por seus valiosos ensinamentos;
- à Prof^a. Dr^a. Ivana Zanella, pelas discussões e ajuda no desenvolvimento deste trabalho;
- ao Prof. Dr. Paulo C. Piquini, pela revisão deste trabalho;
- ao Prof. Dr. Rogério J. Baierle, pela ajuda com a docência orientada;
- aos colegas do LEELMAT, pela amizade e esclarecimento de dúvidas;
- aos colegas de graduação e pós-graduação, pelo incentivo e amizade;
- aos colegas do grupo de Nanociências da UNIFRA pelas discussões;
- aos Professores do Departamento de Física da UFSM, que colaboraram na minha formação acadêmica;
- à secretária do Programa de Pós-Graduação em Física, Saionara, pela atenção e prestatividade;
- à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física;
- aos meus amigos de Santa Maria, Quaraí e Porto Alegre, pelo incentivo, amizade e momentos alegres;
- à CAPES pelo apoio financeiro durante minha formação;
- ao CENAPAD – SP, pelo espaço disponível para a realização dos cálculos e suporte técnico;
- aos meus familiares, pelo carinho e apoio em todas as minhas decisões;
- à Deus, por todas as oportunidades que me foram concedidas.

“...I sit before you today with very little hair on my head. It fell out a few weeks ago as a result of the chemotherapy I’ve been undergoing to treat a type of non-Hodgkin’s lymphoma – the same sort that recently killed King Hussein of Jordan. While I am very optimistic, this chemotherapy is a very blunt tool. It consists of small molecules which are toxic – they kill cells in my body. Although they are meant to kill only the cancer cells, they kill hair cells too, and cause all sorts of other havoc.

Now, I’m not complaining. Twenty years ago, without even this crude chemotherapy I would already be dead. But twenty years from now, I am confident we will no longer have to use this blunt tool. By then nanotechnology will have given us specially engineered drugs which are nanoscale cancer-seeking missiles, a molecular technology that specifically targets just the mutant cancer cells in the human body, and leaves everything else blissfully alone. To do this these drug molecules will have to be big enough – thousands of atoms – so that we can code the information into them of where they should go and what they should kill. They will be examples of an exquisite, human-made nanotechnology of the future. I may not live to see it. But, with your help, I am confident it will happen. Cancer – at least the type that I have – will be a thing of the past...”

Richard Smalley

(Prêmio Nobel de Química - 1996)

disse essas palavras no dia 22 de junho de 1999 e faleceu no dia 28 de outubro de 2005.

RESUMO

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

NANOTUBOS DE CARBONO INTERAGINDO COM VITAMINAS B3 E C: UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

AUTORA: VIVIAN MACHADO DE MENEZES
ORIENTADORA: SOLANGE BINOTTO FAGAN
Santa Maria, 18 de março de 2008.

Este trabalho apresenta um estudo teórico da interação das vitaminas B3 e C puras ou funcionalizadas com nanotubos de carbono semicondutores (8,0) via simulações de primeiros princípios. Avaliamos as propriedades estruturais e eletrônicas das vitaminas B3 e C adsorvidas nos nanotubos, fazendo-se uso da teoria do funcional da densidade por meio do código computacional SIESTA. Observamos que existe uma forte dependência da interação das vitaminas B3 e C com os nanotubos de carbono condicionada a modificação da estrutura original (funcionalização) dessas vitaminas. Para as configurações em que as vitaminas puras são adsorvidas nos nanotubos, a interação ocorre via uma adsorção física. Por outro lado, observamos que no caso das vitaminas funcionalizadas, a adsorção se dá via uma interação química com o nanotubo. No caso das vitaminas interagindo via adsorção física, não observamos mudanças expressivas nas propriedades eletrônicas. Entretanto, para a adsorção química das vitaminas no tubo, notamos que as alterações nas propriedades eletrônicas são dependentes da forma como as moléculas são funcionalizadas, podendo gerar níveis semi-preenchidos na região da energia de Fermi, ou até mesmo recuperar a estrutura eletrônica do nanotubo semicondutor. Estes resultados mostram que os nanotubos de carbono podem ser considerados agentes químicos para ancoradouro ou seletividade de moléculas orgânicas, como no caso das vitaminas B3 e C.

Palavras-chave: nanotubos de carbono; teoria do funcional da densidade; simulação.

ABSTRACT

Master's Dissertation
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

CARBON NANOTUBES INTERACTING WITH B3 AND C VITAMINS: A FIRST PRINCIPLES STUDY

AUTHOR: VIVIAN MACHADO DE MENEZES
ADVISER: SOLANGE BINOTTO FAGAN
Santa Maria, March 18th 2008.

This work presents a theoretical study about the interaction between pristine or functionalized B3 and C vitamins with semiconducting carbon nanotubes (8,0) through first principles simulations. We evaluate the structural and electronic properties of the B3 and C vitamins adsorbed on nanotubes, using the density functional theory with the SIESTA computational code. We observe that there is a strong dependence of the interaction between B3 and C vitamins with the carbon nanotubes subject to the modification of the original structure (functionalization) of these vitamins. For the configurations which the pristine vitamins are adsorbed on the nanotubes, the interaction occurs by physical adsorption. On the other hand, we verify that in the case of functionalized vitamins, the adsorption occurs by a chemical interaction with the nanotube. In the case of vitamins interacting by physical adsorption, no significant changes in the electronics properties are observed. However, for the chemical adsorption of the vitamins on the tube, we notice that the changes in the electronic properties are dependent of how the molecules are functionalized, being able to create half-filled levels in the Fermi energy region, or even though to restore the electronic structure of the semiconducting carbon nanotube. These results show that carbon nanotubes can be considered chemical agents for attachment or selectivity for organic molecules, as in the case of the B3 and C vitamins.

Keywords: carbon nanotubes; density functional theory; simulation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 ÁTOMOS DE CARBONO	14
2.1 Hibridização do Carbono	14
2.1.1 Hibridização sp^3	15
2.1.2 Hibridização sp^2	16
2.1.3 Hibridização sp	17
2.2 Formas Alotrópicas do Carbono	18
2.2.1 Grafite e Grafeno.....	19
2.2.2 Diamante.....	19
2.2.3 Fullerenos	20
2.2.4 Nanotubos.....	21
3 NANOTUBOS DE CARBONO	22
3.1 Propriedades dos Nanotubos de Carbono	23
3.1.1 Propriedades Estruturais.....	23
3.1.2 Propriedades Eletrônicas	25
3.1.3 Propriedades Químicas e de Superfície.....	29
3.1.4 Propriedades Biológicas.....	30
3.2 Síntese e Caracterização de Nanotubos de Carbono	31
3.2.1 Descarga por Arco	31
3.2.2 Ablação por Laser	32
3.2.3 Deposição Química de Vapor	33
3.2.4 Microscopias e Espectroscopias	34
3.3 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono	36
3.3.1 Funcionalização Química: Interação Covalente ou Adsorção Química....	36
3.3.2 Funcionalização Química: Interação Não-Covalente ou Adsorção Física.....	37

3.4 Desafios e Perspectivas Futuras.....	38
4 METODOLOGIA	40
4.1 A Equação de Schrödinger para Sistemas de muitos corpos	40
4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	41
4.3 Teoria do Funcional da Densidade.....	42
4.3.1 Aproximação de Thomas-Fermi	42
4.3.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn	43
4.3.3 Equações de Kohn-Sham	44
4.3.4 Funcionais de Troca e Correlação	46
4.3.4.1 Aproximação LDA (<i>Local Density Approximation</i>)	46
4.3.4.2 Aproximação GGA (<i>Generalized Gradient Approximation</i>).....	47
4.4 Pseudopotencial	48
4.4.1 Pseudopotencial de Troullier-Martins	52
4.5 Programa Siesta	52
4.5.1 Funções de Base	53
4.5.2 Hamiltoniano Eletrônico	55
4.5.3 Supercélulas	56
5 INTERAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM VITAMINAS B3 E C	57
5.1 SWCN: Propriedades Estruturais e Eletrônicas	58
5.2 Interação de nanotubos de carbono com moléculas de vitamina B3 (nicotinamida)	60
5.2.1 Vitamina B3: Propriedades Estruturais e Eletrônicas.....	61
5.2.2 Adsorção da Vitamina B3 no SWCN: Propriedades Estruturais e Eletrônicas	62
5.3 Interação de nanotubos de carbono com moléculas de vitamina C (ácido ascórbico)	68
5.3.1 Vitamina C: Propriedades Estruturais e Eletrônicas.....	69
5.3.2 Adsorção da Vitamina C no SWCN: Propriedades Estruturais e Eletrônicas	70
6 CONCLUSÕES	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

APÊNDICE A: Publicações relacionadas com a Dissertação.....	84
--	-----------

1 INTRODUÇÃO

Entre os elementos químicos existentes, o carbono é um dos que mais prevalecem na natureza. É o pilar básico da química orgânica e fundamental para uma série de importantes estruturas biológicas. Apresenta grande afinidade em combinar-se quimicamente com outros átomos, incluindo átomos de carbono, além de formar ligações hibridizadas, o que permite a produção geometrias e compostos diferentes, podendo formar grandes moléculas, estruturas unidimensionais e fibras. Acreditava-se, até um tempo atrás, que havia apenas duas formas cristalinas de carbono elementar: diamante e grafite, este último consistindo em uma superposição de finíssimas folhas de grafeno. Porém, em 1985, químicos demonstraram a existência dos fulerenos [1], estruturas ocas de carbono com forma de bola de futebol, e em 1991, Sumio Iijima [2] demonstrou a existência dos nanotubos, um dos primeiros produtos industriais da nanotecnologia.

Desde sua descoberta, os nanotubos de carbono têm despertado grande interesse devido às suas características peculiares. Nanotubos de carbono são considerados sistemas unidimensionais, descritos a partir de folhas de grafeno enroladas de forma cilíndrica, onde sua estrutura eletrônica é dependente da direção do enrolamento. Uma vez que os nanotubos são estáveis (pouco reativos), a manipulação de suas propriedades físicas e químicas pode ser realizada através do processo de funcionalização, técnica esta que admite a inserção de moléculas específicas na superfície do nanotubo, a fim de que se possa realizar alguma função bem definida. Dentre as várias possibilidades de uso de nanotubos, é admissível ligar à superfície do tubo moléculas importantes do ponto de vista biológico, como drogas, a fim de que se possa ter a liberação ou estabilidade do princípio ativo controlada, ou até mesmo sua entrega a algum órgão específico, evitando assim, indesejáveis efeitos colaterais. A interação entre estas moléculas e a superfície dos nanotubos pode se dar via adsorção física, onde ocorrem fracas interações entre os nanotubos e as moléculas, ou via adsorção química, onde há a formação de ligações covalentes entre estas estruturas, de modo que os nanotubos poderiam atuar ainda como sensores para identificar modificações nas moléculas adsorvidas.

Nesta Dissertação, realizamos estudos conformacionais e das propriedades

eletrônicas de nanotubos de carbono interagindo com moléculas de vitaminas B3 e C puras ou funcionalizadas, de maneira que alterações significativas nas propriedades estruturais e eletrônicas destes sistemas foram observadas. Para isto, usando o programa SIESTA, foram realizados cálculos de primeiros princípios, usando a teoria do funcional da densidade com a aproximação da densidade local para o termo de troca e correlação.

Quanto à organização desta Dissertação, no capítulo 2 exploramos as principais características do átomo de carbono e suas formas alotrópicas. No capítulo 3, abordamos as principais propriedades dos nanotubos e algumas aplicações, apresentamos os métodos mais utilizados para sua fabricação e caracterização e apontamos os efeitos de alterações e deformações na sua estrutura. A metodologia e aproximações utilizadas na realização dos cálculos são descritas no capítulo 4. No capítulo 5, procedemos aos resultados dos estudos teóricos para a interação de nanotubos de carbono com moléculas das vitaminas B3 e C. Por fim, no capítulo 6, apresentamos as principais conclusões deste trabalho.

2 ÁTOMOS DE CARBONO

O carbono pode ser considerado um dos elementos mais versáteis da natureza, podendo ser encontrado tanto em materiais orgânicos como inorgânicos, e seus átomos podem se ligar, de diversas formas, a outros átomos de carbono, ou a outros elementos da tabela periódica. O átomo de carbono possui 6 prótons e 6 elétrons, ocupando a sexta posição na tabela periódica, e possui configuração eletrônica no estado fundamental $1s^2 2s^2 2p^2$. No orbital $1s^2$ os elétrons estão fortemente ligados (elétrons do caroço, conforme descrevemos posteriormente), sendo que os 4 elétrons restantes ocupam os orbitais atômicos $2s^2 2p^2$ (elétrons de valência). O carbono pode realizar hibridizações dos tipos sp , sp^2 e sp^3 , e pode ser encontrado na forma amorfa ou cristalina, sendo que suas formas alotrópicas incluem desde uma das substâncias mais frágeis e baratas, que é o grafite, até uma das mais duras e caras, o diamante. Pode ainda ser encontrado sob a forma de fulerenos, grafeno, fibras de carbono, ou nanotubos.

2.1 Hibridização do Carbono

No estado fundamental, o orbital s tem simetria esférica e os orbitais $2p$ podem ser representados por alongados alteres simétricos sobre os seus eixos (Figura 2.1). Para os átomos de carbono formarem ligações covalentes com outros compostos, o estado eletrônico $1s^2 2s^2 2p^2$ precisa ser alterado. Essa mudança de estado ocorre devido à diferença de energia entre os níveis $2s$ e $2p$ ser pequena comparada com a energia das ligações químicas, podendo ser facilmente combinados [3].

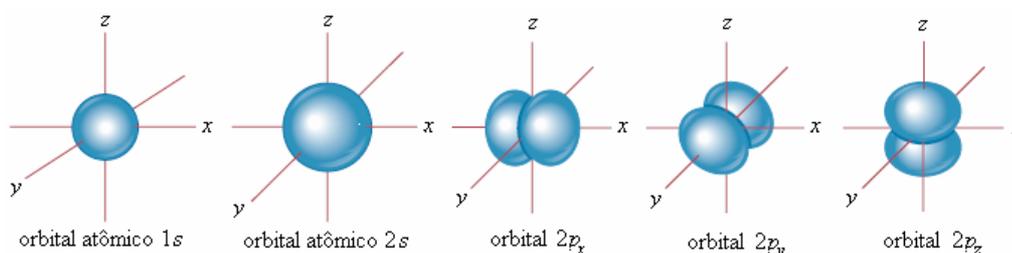


Figura 2.1: Forma dos orbitais s e p (adaptado de [4]).

A combinação de elétrons do orbital $2s$ com do orbital $2p$ é chamada de hibridização sp^n dos átomos de carbono, onde $n = 1, 2, 3$.

2.1.1 Hibridização sp^3

O orbital híbrido formado a partir de um orbital $2s$ e três orbitais $2p$ é considerado do tipo sp^3 . Neste estado híbrido, o carbono tem, em sua configuração eletrônica, um orbital $1s$ e quatro orbitais híbridos $2sp^3$. Os quatro elétrons da camada de valência são igualmente distribuídos entre os quatro orbitais híbridos sp^3 , com ligações fortes do tipo σ , e a molécula formada apresenta espacialmente uma estrutura tetraédrica (Figura 2.2).

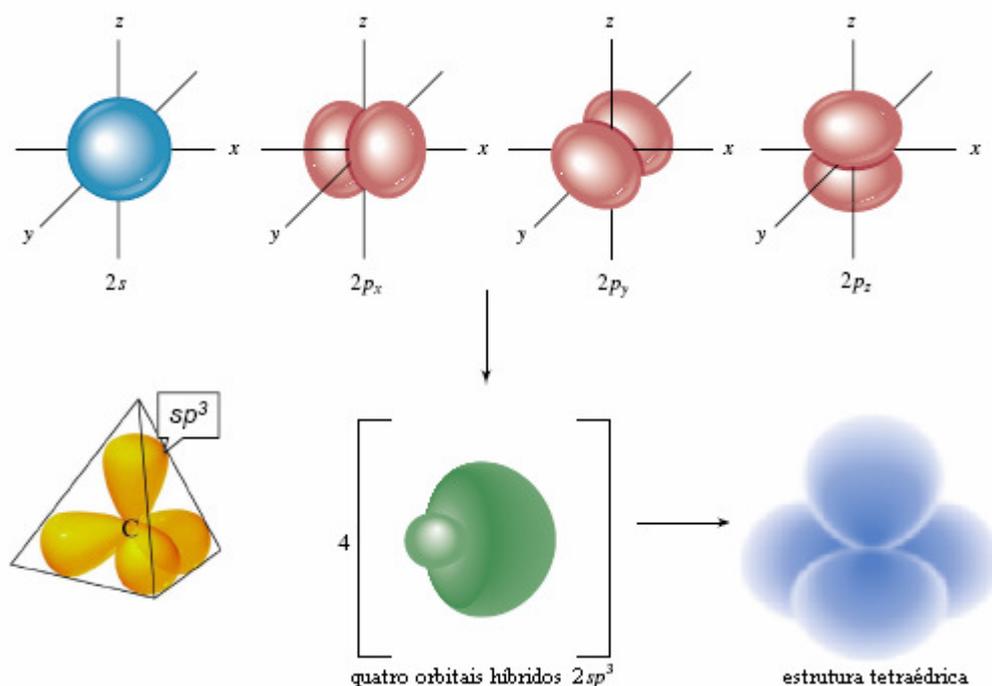


Figura 2.2: Formação dos orbitais sp^3 que constituem um tetraedro com ângulos de $109,5^\circ$ (adaptado de [4]).

O exemplo mais simples de composto com a hibridização sp^3 é o metano (CH_4), arranjado espacialmente na estrutura tetraédrica com os quatro hidrogênios vizinhos tendo uma separação espacial máxima. No diamante, os átomos de carbono também são conectados via esquema sp^3 .

2.1.2 Hibridização sp^2

O orbital híbrido do tipo sp^2 é formado a partir de um orbital $2s$ e dois orbitais $2p$ ao invés de três, sendo sua configuração eletrônica composta de orbital $1s$, três orbitais híbridos $2sp^2$ (no plano xy , por exemplo) e um orbital não-hibridizado (delocalizado) $2p$ ($2p_z$, por exemplo). Cada orbital $2sp^2$ aponta para o vértice de um triângulo localizado num plano bidimensional (Figura 2.3).

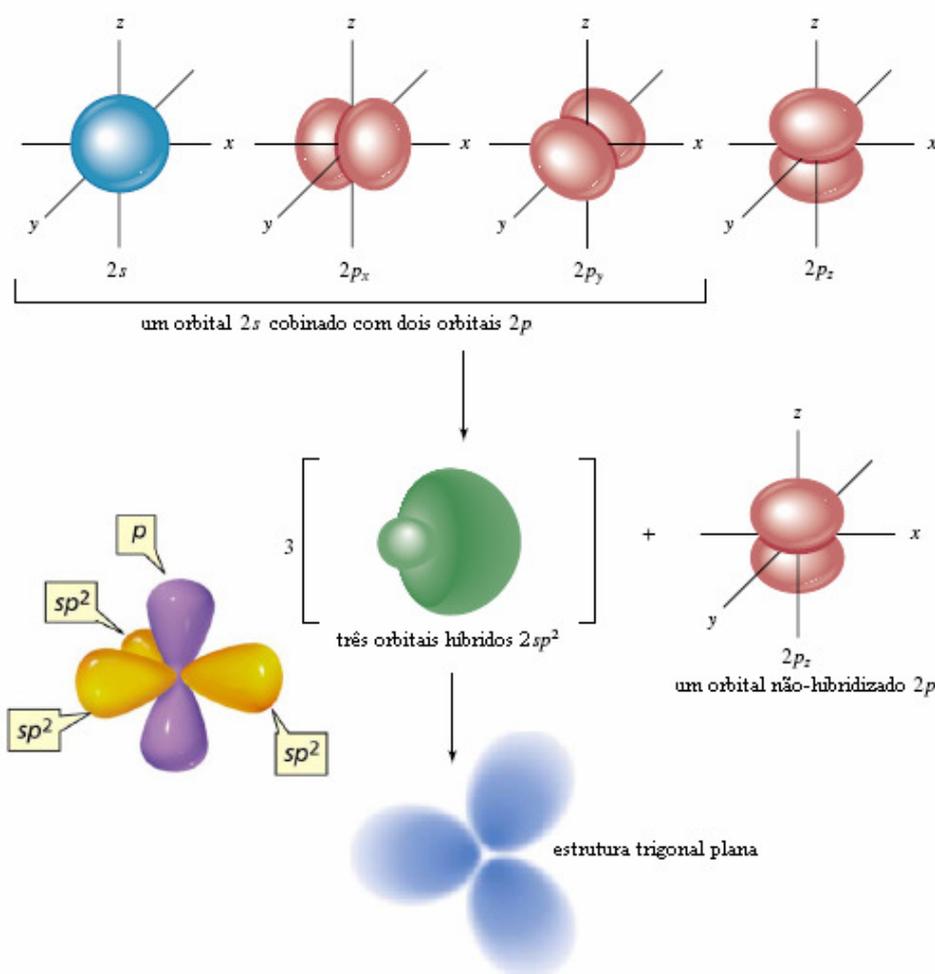


Figura 2.3: Formação dos orbitais sp^2 que constituem uma estrutura trigonal plana com ângulos de 120° (adaptado de [4]).

O etileno ($H_2C = CH_2$) apresenta hibridização sp^2 , onde a dupla ligação é formada por uma ligação σ (ao longo do plano xy) e uma ligação fraca π (para cada átomo de carbono perpendicular ao plano xy).

2.1.3 Hibridização sp

Uma combinação de um orbital $2s$ e um orbital $2p$, por exemplo, $2p_x$, forma a hibridização do tipo sp , resultando na configuração de uma estrutura plana composta por dois orbitais híbridos $2sp$ e dois orbitais $2p$ delocalizados ($2p_y, 2p_z$) (Figura 2.4).

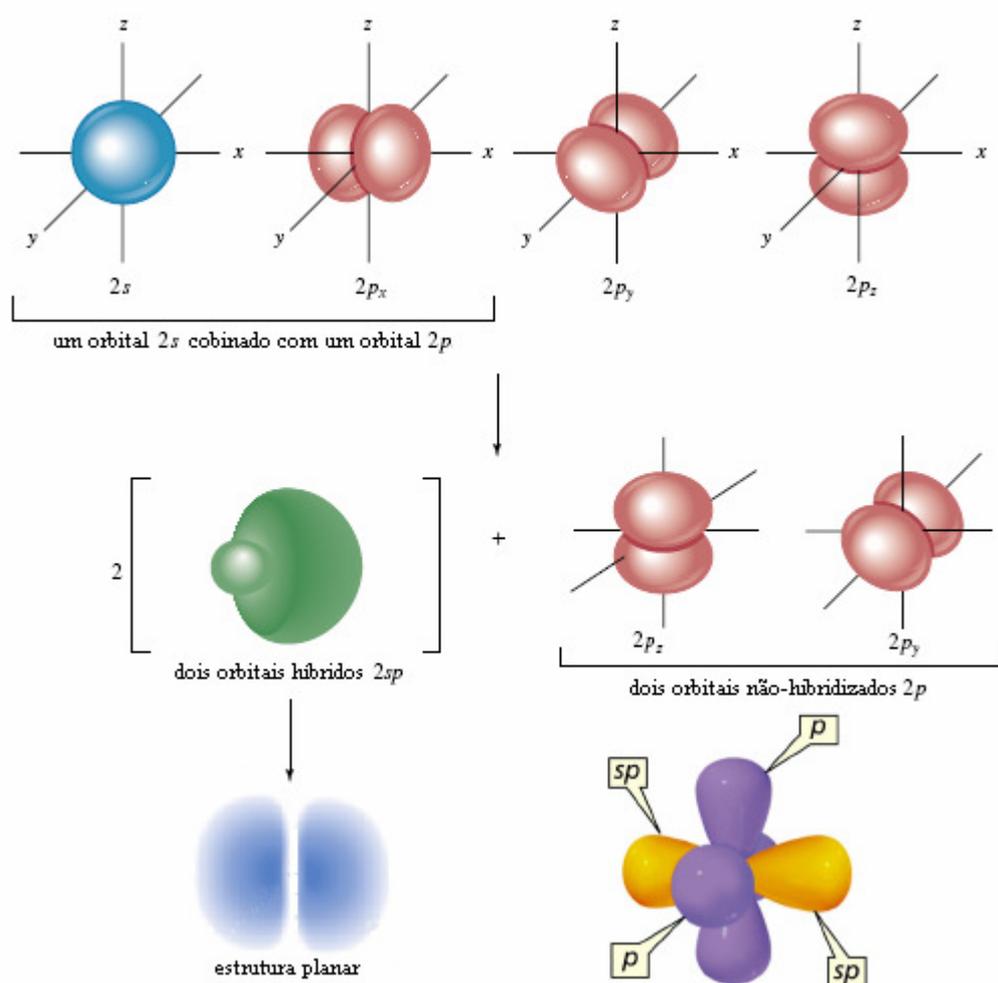


Figura 2.4: Formação dos orbitais do tipo sp que constituem uma estrutura planar de 180° (adaptado de [4]).

O acetileno ($HC \equiv CH$) é um exemplo de composto de carbono que apresenta hibridização sp , onde a tripla ligação corresponde a uma ligação σ ao longo do plano da molécula e duas ligações π perpendiculares ao plano da molécula, formadas pelos orbitais p_y e p_z .

2.2 Formas Alotrópicas do Carbono

Do ponto de vista químico, o carbono é um dos elementos de maior versatilidade da tabela periódica. Essa habilidade em formar diferentes tipos de ligações químicas resulta em formas alotrópicas dotadas de propriedades peculiares. São conhecidas 4 formas alotrópicas do carbono, além da amorfa (presente na maioria dos carvões e na fuligem), são elas o grafite (e grafeno), diamante, fulerenos e nanotubos, Figura 2.5, sendo que todas são materiais estratégicos nas tecnologias atuais e das próximas décadas.

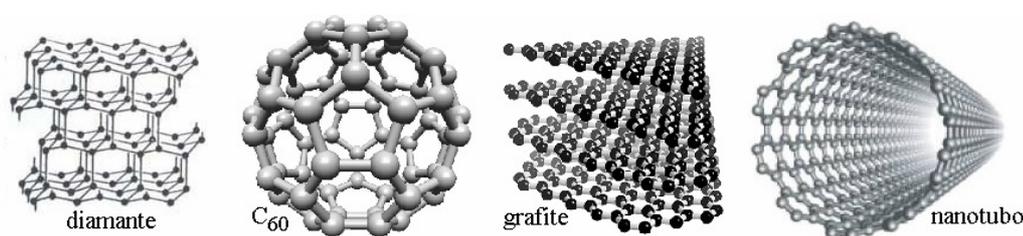


Figura 2.5: Alótropos do carbono.

Por outro lado, o carbono amorfo se caracteriza por uma desordem de longo alcance na estrutura cristalina. Possui hibridizações sp^2 e sp^3 aleatórias na composição, sendo uma estrutura energeticamente desfavorável com relação aos outros alótropos do carbono. Fibras de carbono são compostos amorfos com estrutura baseada no grafite e similares aos nanotubos devido às características de grandes comprimentos em relação ao diâmetro.

O carbono é um elemento capaz de formar isômeros desde 0 até 3 dimensões, Tabela 2.1 [5].

Tabela 2.1: Algumas propriedades dos alótropos do carbono, onde carbinas são estruturas em cadeia unidimensionais.

Dimensão	0D	1D	2D	3D
Alótropos	C_{60} fulerenos	nanotubos carbinas	grafeno fibras	diamante amorfo
Hibridização	sp^2	sp^2 (sp)	sp^2	sp^3 (sp^2)
Densidade (g/cm^3)	1,72	1,20 - 2,00 2,68 - 3,13	2,26 ~2,00	3,52 2,00 - 3,00
Comprimento de ligação (Å)	1,40 (C=C) 1,46 (C-C)	1,44 (C=C)	1,42 (C=C) 1,44 (C=C)	1,54 (C-C)
Propriedades eletrônicas	semicondutor	metal ou semicondutor	semimetal	isolante

2.2.1 Grafite e Grafeno

O grafite é uma das formas alotrópicas mais estáveis do carbono. Sua estrutura cristalina consiste de átomos de carbono ligados formando redes hexagonais planares (grafeno ou plano basal), empilhadas umas sobre as outras em uma ordem ABABA, onde cada átomo de um plano encontra-se sobre o centro do hexágono do plano adjacente, Figura 2.6. Dentro de cada folha de grafeno, cada átomo de carbono se liga a outros três vizinhos através de ligações com hibridizações do tipo sp^2 , formando ligações σ fortes, de comprimento 1,42 Å. Entre os planos paralelos, as ligações são fracas do tipo π , de comprimento 3,35 Å. O grafite apresenta caráter semimetálico e é um razoável condutor de eletricidade devido a mobilidade dos elétrons nas fracas ligações entre os orbitais π .

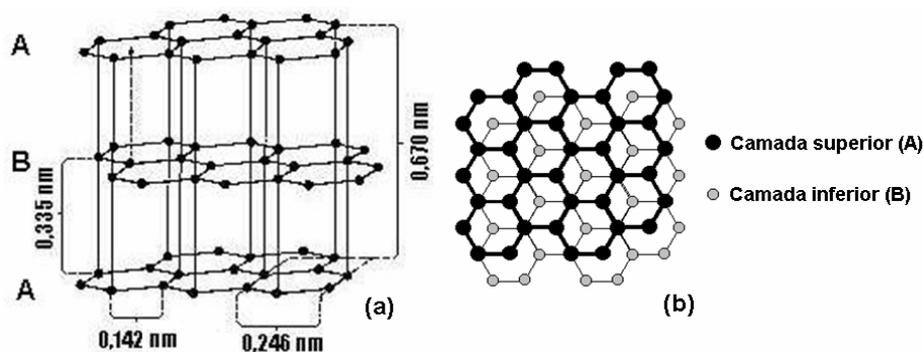


Figura 2.6: Estrutura cristalina do grafite (a) vista de lado e (b) vista de cima.

Físicos teóricos [6] presumiam que um filme de carbono com um átomo de espessura (grafeno) jamais poderia ser estável, não podendo existir no estado livre. Porém, em 2004, o grupo de André Geim [7] conseguiu isolar um único plano do grafite por esfoliação mecânica do grafite de um lápis através de uma fita adesiva. Assim, foi obtido pela primeira vez o grafeno, material estável e flexível que promete uma revolução em aplicações na indústria de semicondutores. O que excita a comunidade científica é o fato de os elétrons moverem-se em grandes distâncias no grafeno, com muito pouca dissipação de energia e geração de calor [8].

2.2.2 Diamante

No diamante, os átomos de carbono são conectados por fortes ligações σ do

tipo sp^3 tetraédricas, de comprimento 1,54 Å. Devido à natureza das ligações químicas entre os átomos de carbono, o diamante apresenta alta estabilidade e, conseqüentemente, extrema dureza. Possui propriedades isolantes, tendo um *gap* (lacuna) de energia de 5,4 eV. A Figura 2.7 mostra a estrutura do diamante.

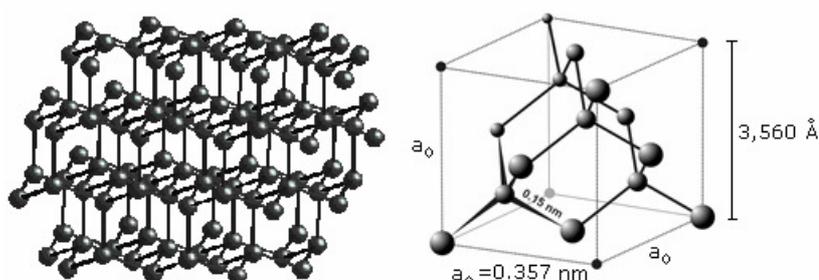


Figura 2.7: Estrutura cristalina do diamante.

Até 1985, somente o grafite e o diamante eram conhecidos como formas alotrópicas do carbono.

2.2.3 Fullerenos

Vaporizando grafite pela irradiação de um laser, durante experimentos para compreender os mecanismos de como aglomerados de carbono se comportam no espaço interestelar, foi produzido um conjunto notavelmente estável consistindo de 60 átomos de carbono. A partir do resultado deste experimento, realizado em 1985, Harold Kroto, James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl e Richard Smalley [1] demonstraram a existência de uma nova família de alótropos do carbono, os fullerenos, que têm esse nome em homenagem ao arquiteto Buckminster Fuller, que já havia arquitetado esse tipo de estrutura. Os fullerenos são moléculas ocas de carbono, formadas por uma superfície curva com ligações do tipo sp^2 . Podem possuir diferentes quantidades de átomos de carbono, sendo formados por 20, 60, 70, 100, 180, 240 e até 540 átomos de carbono (sempre números pares). O C_{60} , o mais conhecido dos fullerenos, possui simetria icosaédrica, consistindo de 20 anéis hexagonais e 12 pentagonais, parecendo uma de bola de futebol com 7 Å de diâmetro, Figura 2.8. A molécula C_{60} é conhecida como *buckyball* e sua descoberta rendeu a Kroto, Smalley e Curl, o prêmio Nobel de Química, em 1996 [9].

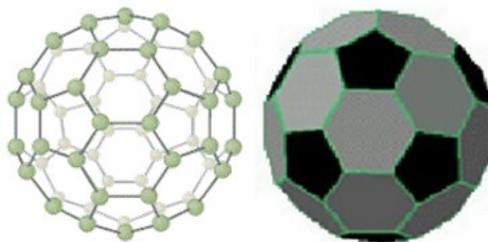


Figura 2.8: Estrutura do *buckyball*.

2.2.4 Nanotubos

Em 1991, Sumio Iijima [2] observou a existência de compostos formados de múltiplas camadas de folhas de grafeno enrolados de forma cilíndrica, através da microscopia eletrônica, Figura 2.9. Era a descoberta de uma nova família de alótropos do carbono, os chamados nanotubos, devido à sua morfologia tubular com dimensões nanométricas. Esses nanotubos de múltiplas camadas, MWCNs (*multi-wall carbon nanotubes*), foram sintetizados utilizando técnicas similares às utilizadas para a produção de fulerenos. Dois anos depois, foram sintetizados os nanotubos de uma única camada, os SWCNs (*single-wall carbon nanotubes*), Figura 2.9 (e), gerados de uma única folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica [10,11].

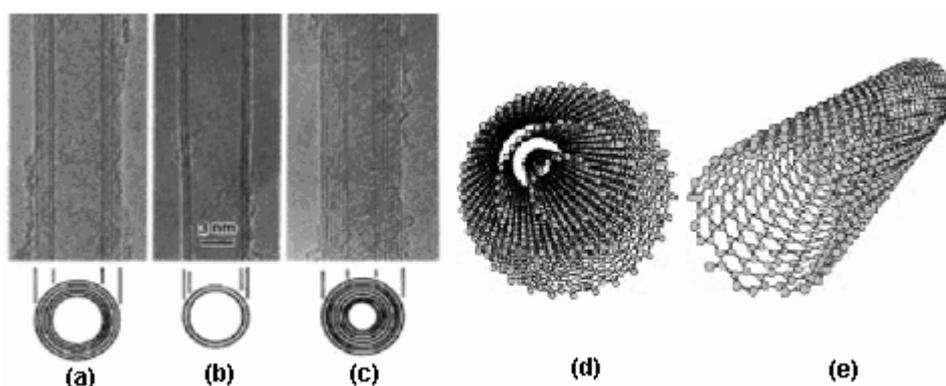


Figura 2.9: Primeira observação experimental dos MWCNs contendo (a) 5 camadas, (b) 2 camadas e (c) 7 camadas; e estrutura de (d) MWCN e (e) SWCN (adaptado de [2]).

Os nanotubos de carbono possuem propriedades mecânicas e eletrônicas notáveis, devido à combinação de sua dimensionalidade (grande razão comprimento/diâmetro), estrutura e topologia, e são os compostos mais rígidos (na direção perpendicular ao seu eixo), flexíveis (na direção normal ao eixo) e resistentes às tensões que já foram produzidas.

3 NANOTUBOS DE CARBONO

Nanotubos de carbono são moléculas cilíndricas de carbono com propriedades químicas e físicas que os tornam potencialmente úteis em aplicações mecânicas e eletrônicas em escala microscópica. Estes materiais apresentam extraordinárias propriedades elétricas [12,13], mecânicas [14,15] e térmicas [15,16], possuindo a maior resistência a ruptura sob tração conhecida, centenas de vezes superior ao mais resistente aço com apenas 1/6 de sua densidade. Destacam-se também como dos melhores condutores de calor que existem e, para completar, podem ser capazes de transportar eletricidade. Eles podem ser metais ou semicondutores, dependendo apenas do diâmetro ou quiralidade do tubo.

O nome nanotubo se deve ao fato de essas moléculas terem diâmetros da ordem de um nanometro (nm), sendo milhares de vezes mais finas que um fio de cabelo e invisíveis até mesmo para os mais potentes microscópios ópticos. Para serem visualizados individualmente, torna-se necessário o uso de microscópios eletrônicos. Em grande quantidade, nanotubos unem-se uns aos outros, formando feixes que se enovelam em um material que pode ser visto a olho nu, tendo o aspecto de fuligem.

A reunião destas propriedades físicas e químicas em uma única e minúscula estrutura estimula a imaginação da comunidade científica e homens de negócios: adicionados a plásticos, os nanotubos poderiam endurecê-los ou torná-los condutores de eletricidade; a tecidos, poderiam torná-los invulneráveis; por serem extremamente pequenos e leves, poderiam chegar ao interior de uma célula e serem usados como sensores para diagnósticos médicos ou carreadores de fármacos.

Outras possibilidades de aplicações de nanotubos surgem quando se torna possível funcionalizá-los, ou seja, colocar moléculas específicas na superfície dessas materiais para que eles possam executar alguma função química bem definida. Nanotubos funcionalizados podem ter propriedades substancialmente diferentes dos nanotubos não funcionalizados.

A seguir, faremos um estudo das principais propriedades destas estruturas, das técnicas mais utilizadas para sua fabricação e visualização e abordaremos os efeitos produzidos pela modificação de sua estrutura.

3.1 Propriedades dos Nanotubos de Carbono

3.1.1 Propriedades Estruturais

Um SWCN é definido por uma folha de grafeno cilíndrica que pode ser considerado como uma nanoestrutura unidimensional, devido à sua grande razão comprimento/diâmetro.

Para se gerar um nanotubo, basta unir um átomo de carbono, representado por 0 na Figura 3.1, a qualquer outro átomo. Se o carbono “0” é unido a um átomo “●” qualquer, obtém-se um nanotubo do tipo *zigzag*, se for unido a um átomo “○”, obtém-se o nanotubo do tipo *armchair*, e se for unido a um átomo “●”, o nanotubo é do tipo *chiral*. A Figura 3.1 também ilustra os tipos de nanotubos de carbono.

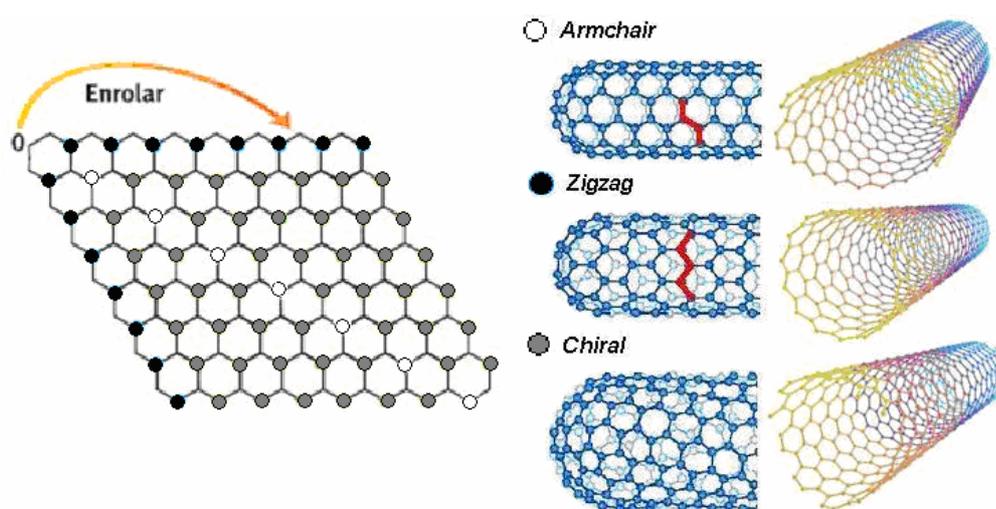


Figura 3.1: Classificação dos nanotubos de carbono originados do enrolamento do grafeno.

O grafeno é uma rede hexagonal bidimensional, cujos vetores da base \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, onde a é a constante de rede igual a 2,46 Å. Os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca resultam, respectivamente, em $\left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}\right)$ e $\left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a}\right)$. Enrolando-se a folha de grafeno de forma cilíndrica, o início e o fim da base de enrolamento constituem o vetor quiral \vec{C}_h que determina a estrutura

atômica do nanotubo, sendo definido por

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m), \quad (n, m \text{ são inteiros, } 0 \leq |m| \leq n), \quad (3.1)$$

sendo que \vec{C}_h conecta dois sítios cristalograficamente equivalentes ao longo da circunferência do tubo. Cada par (n, m) gera certa quiralidade no nanotubo. Um nanotubo *armchair* corresponde ao caso em que $n = m$, que é $\vec{C}_h = (n, n)$, e o nanotubo *zigzag* corresponde ao caso em que $m = 0$, ou $\vec{C}_h = (n, 0)$. Todos os outros (n, m) vetores quirais correspondem a nanotubos do tipo *chiral*.

O diâmetro de um nanotubo de carbono, d_t , é dado por L/π , onde L é o comprimento circunferencial do nanotubo

$$d_t = L/\pi, \quad L = |\vec{C}_h| = \sqrt{\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h} = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}. \quad (3.2)$$

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

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}, \quad (0 \leq \theta \leq 30^\circ), \quad (3.3)$$

relaciona θ aos inteiros (n, m) . Quando $\theta = 0$, $m = 0$ e o nanotubo é do tipo *zigzag*. Quando $\theta = 30^\circ$, $m = n$ e o nanotubo é *armchair*. Para valores de θ intermediários, temos os nanotubos do tipo *chiral*. Em nanotubos de paredes múltiplas, cada um dos cilindros pode ter natureza diferente.

Além do vetor quiral que define a direção em torno do qual o nanotubo será enrolado, precisa-se do vetor translação \vec{T} para definir a célula unitária de um nanotubo. O vetor translação \vec{T} é normal ao vetor quiral \vec{C}_h e paralelo ao eixo do tubo, como ilustra a Figura 3.2, e é definido por

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2), \quad t_1 = \frac{2m + n}{dR}, \quad t_2 = -\frac{2n + m}{dR}, \quad (3.4)$$

onde dR é o máximo divisor comum (MDC) entre $2m + n$ e $2n + m$ e vale d se $n - m$ não é um múltiplo de $3d$ ou $3d$ se $n - m$ é um múltiplo de $3d$, sendo d o máximo divisor comum entre n e m .

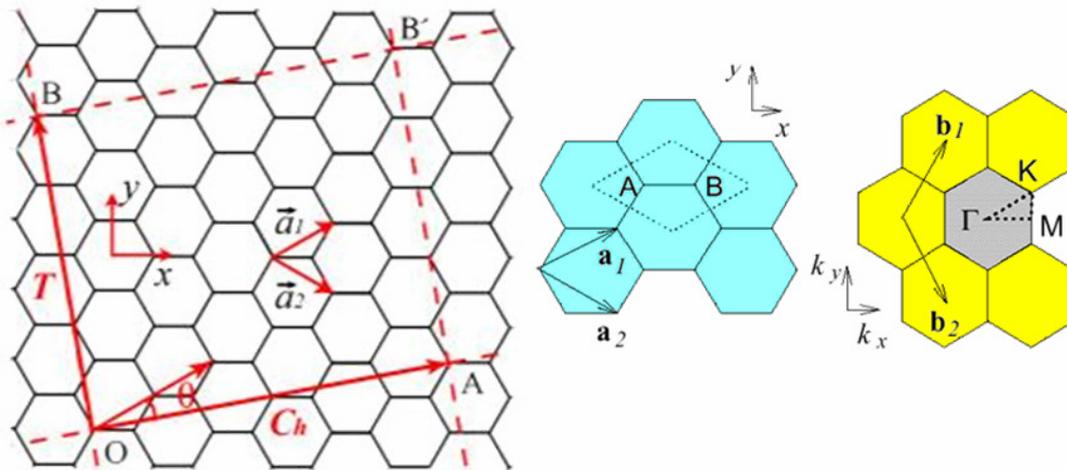


Figura 3.2: Folha de grafeno, onde T é o vetor translação, C_h o vetor quiral, e θ o ângulo quiral, e vetores do espaço real e rede recíproca para o grafeno, respectivamente da esquerda para a direita.

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) :

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{dR} = \frac{2L^2}{a^2 dR}. \quad (3.5)$$

Na rede direta o vetor unitário \vec{R} é definido por $\vec{R} = (\vec{a}_1, \vec{a}_2)$. Na rede recíproca, os vetores da rede recíproca \vec{K}_2 ao longo do eixo e \vec{K}_1 ao longo da circunferência do tubo, são obtidos pela relação

$$R_i K_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (3.6)$$

Utilizando-se desta relação, encontra-se para \vec{K}_1 e \vec{K}_2 :

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2), \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2), \quad (3.7)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca do grafeno, Figura 3.2 [17].

3.1.2 Propriedades Eletrônicas

A estrutura eletrônica de um nanotubo de parede simples pode ser obtida do grafite bidimensional (grafeno). Para cada átomo de carbono tetravalente no grafeno, observamos três ligações fortes σ , a partir das hibridizadas das configurações sp^2 , e uma ligação fraca π , associada ao orbital $2p_z$ perpendicular ao

plano. Como na maioria dos materiais compostos de carbono os elétrons de valência π são os mais relevantes para os fenômenos de transporte e definição das propriedades físicas e químicas, é suficiente considerar, numa primeira aproximação, somente as bandas de energia π , para a determinação das propriedades eletrônicas do grafeno.

Utilizando-se condições periódicas de contorno na direção circunferencial denotada pelo vetor quiral \vec{C}_h , o vetor de onda associado com essa direção torna-se quantizado, enquanto o vetor translacional \vec{T} permanece contínuo para um nanotubo de comprimento infinito. Assim, as bandas de energia consistem de um conjunto de relações de dispersão de energia unidimensionais que são secções transversais daquelas para o grafite bidimensional.

Resolvendo a equação de Schrödinger para o grafeno através do método de Hückel [17], obtemos a energia bidimensional sendo:

$$E^{2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (3.8)$$

onde k_x e k_y são os vetores de onda permitidos na primeira zona de Brillouin e o parâmetro γ é a integral de sobreposição da “vizinhança” mais próxima e pode variar de 2,5 eV [18] até 3,2 eV.

Se uma linha de corte para um nanotubo particular, resultante da quantização circunferencial, passar através de um ponto K na zona de Brillouin, onde as bandas π^* (antiligante) e π (ligante) são degeneradas pela simetria, as bandas de energia unidimensionais têm *gap* de energia nulo (semimetal). Considerando que a densidade de estados no nível de Fermi tem valor finito para os nanotubos, estes são metálicos. Entretanto, se a linha de corte não passa através de um ponto K , é esperado um comportamento semicondutor do nanotubo, com um *gap* de energia finito entre os limites das bandas de condução e valência. Geralmente, o caráter metálico ou semicondutor do nanotubo é determinado pelos índices (n, m) , devido a simetria do grafite. Todos os nanotubos de carbono do tipo *armchair* (n, n) são metálicos. Aqueles em que $n - m$ é igual à um múltiplo de 3 são semimetálicos ou semicondutores com *gap* quase nulo. Todos os outros nanotubos são semicondutores.

Utilizando condições periódicas de contorno para obter os autovalores da

energia de um nanotubo *armchair*, define-se os valores permitidos para os vetores de onda $k_{x,q}$ na direção circunferencial:

$$k_{x,q} = \frac{q}{n} \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \quad (q = 1, \dots, 2n). \quad (3.9)$$

Substituindo os valores discretos de $k_{x,q}$ em (3.8), obtém-se

$$E_q^{armchair}(k) = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)}, \quad (-\pi < ka < \pi), \quad (q = 1, \dots, 2n), \quad (3.10)$$

Todos os nanotubos *armchair* têm um nível de degenerescência entre o mais alto nível de valência (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) e o mais baixo nível de condução (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*) em $k = \pm 2\pi/3a$, onde as bandas cruzam o nível de Fermi. Assim, espera-se que todos os nanotubos *armchair* exibam condução metálica.

No caso de um nanotubo *zigzag*, os vetores permitidos são dados por

$$k_{y,q} = \frac{q}{n} \frac{2\pi}{a}, \quad (q = 1, \dots, 2n), \quad (3.11)$$

que substituídos em (3.8), resulta na energia de dispersão para o nanotubo *zigzag*

$$E_q^{zigzag}(k) = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right)}, \quad \left(\frac{-\pi}{\sqrt{3}} < ka < \frac{\pi}{\sqrt{3}}\right), \quad (q = 1, \dots, 2n), \quad (3.12)$$

Para um nanotubo *zigzag*, quando n é um múltiplo de 3, o *gap* de energia em $k = 0$ torna-se zero; portanto quando n não é um múltiplo de 3, abre-se um *gap* de energia em $k = 0$. Além disso, quando n é um número par, dispersão de bandas de energia aparecem, mas não no caso em que n é um número ímpar. Diferentes simetrias ocorrem para números pares e ímpares. A Figura 3.3 mostra as relações de dispersão para os nanotubos (5,5), (9,0) e (10,0).

Já no caso de nanotubos do tipo *chiral*, eles podem ser tanto semicondutores como metálicos, dependendo do ângulo quiral e do diâmetro. Dresselhaus e colaboradores [19] mostraram que a condição para a “metallicidade” ocorre quando $n - m = 3q$, onde q é um inteiro.

Foi observado que para nanotubos semicondutores o *gap* de energia apresenta uma dependência com o inverso do diâmetro dos tubos. Para SWCN com diâmetro entre 0,6 e 1,6 nm é esperado *gap* de 0,4 – 1,0 eV. No caso de nanotubos semimetálicos ou semicondutores com *gap* quase nulo ($n - m = 3q$), o valor do *gap* é

da ordem de $1/d^2$, sendo que para um tubo de, aproximadamente, 1,4 nm de diâmetro, seu valor fica por volta de 10 meV.

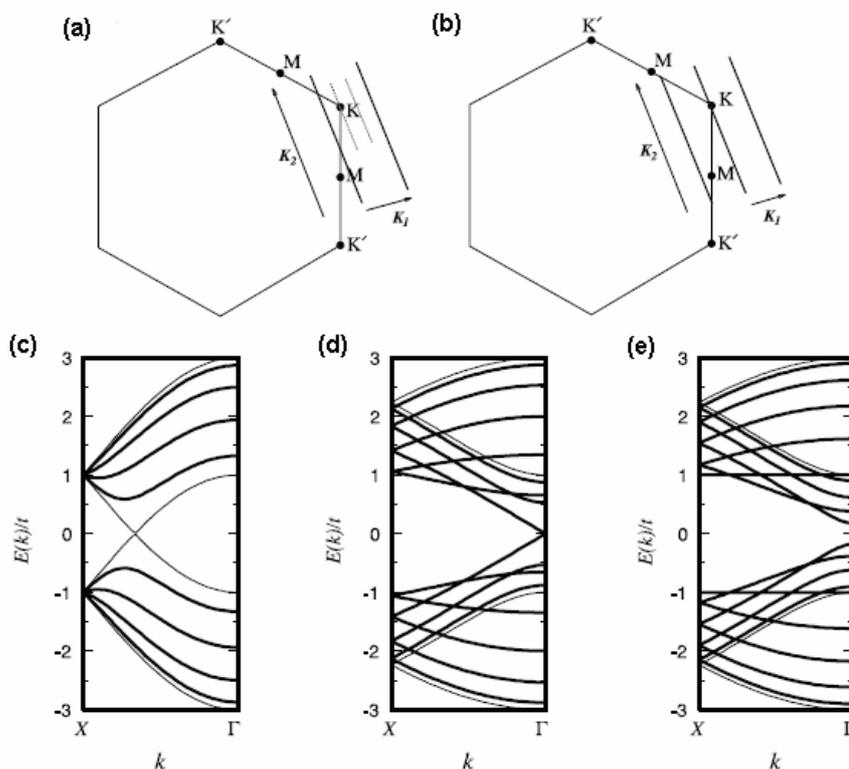


Figura 3.3: Ilustração das linhas de corte na zona de Brillouin para tubos (a) semicondutores e (b) metálicos; e estruturas de bandas de energia para os nanotubos (c) *armchair* (5,5) metálico, (d) *zigzag* (9,0) semicondutor de *gap* quase nulo e (e) *zigzag* (10,0) semicondutor (adaptado de [20]).

É importante ressaltar que pode ocorrer a distorção de Peierls nos nanotubos condutores, uma vez que nanotubos podem ser considerados unidimensionais. Tal fenômeno envolve uma distorção de rede em baixas temperaturas, a qual resulta em um deslocamento de bandas transformando o sistema em semicondutor [17]. Em sistemas unidimensionais, quando os elétrons ocupam parcialmente a última banda preenchida, o sistema torna-se instável com relação às distorções dos comprimentos de ligação da rede. Foi predito que os nanotubos *armchair* com diâmetros de aproximadamente um nanometro são rígidos o bastante para evitar as distorções de Peierls para valores muito abaixo da temperatura ambiente, o que os torna potencialmente polímeros 1D metálicos. Estas combinações de propriedades ajudaram a estimular fortemente as primeiras sínteses destes tubos e, então, medir suas propriedades, resultando, oito anos atrás, na primeira medida experimental direta para confirmação que estes tubos eram realmente metálicos com excelentes

propriedades de transporte.

3.1.3 Propriedades Químicas e de Superfície

Raios pequenos, superfícies grandes e hibridização $\sigma-\pi$ fazem os nanotubos de carbono muito atrativos em aplicações químicas e biológicas devido à sua forte suscetibilidade para interações químicas ou de vizinhança.

Os nanotubos de carbono são hidrofóbicos e não apresentam comportamento solúvel para solventes mais aquosos, mas é sabido que vários solventes orgânicos e vários óxidos podem solubilizar os nanotubos. Os mesmos contêm capilaridade; há, portanto, a possibilidade dos agentes solubilizantes serem inseridos dentro deles através da pressão capilar [21].

A textura porosa dos materiais de carbono tem relevância imediata na reatividade e na maioria de suas aplicações. Conseqüentemente, o conhecimento sobre sua porosidade, distribuição e tamanho dos poros, e área de superfície é essencial. Devido às várias formas físicas do carbono, a caracterização dos poros é complexa e, em quase todos os casos, uma combinação de métodos é necessária, tais como a microscopia, mercúrio porosimetria, adsorção de líquidos, etc.

Há uma grande variedade de compostos de carbono com reatividades diferentes. Isto acontece porque os parâmetros que afetam a reatividade variam extensamente (ordem estrutural, vacâncias, índices de impureza, etc.). Duas fontes principais de reatividade nos SWCNs são a curvatura da geometria e o desemparelhamento dos orbitais π . A curvatura na extremidade do tubo conduz a uma modificação dos orbitais moleculares dos átomos de carbono e a um deslocamento da densidade eletrônica para a parte externa do tubo, correspondendo a uma reatividade realçada na superfície exterior. 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 próximo à sp^3 [22]. Nanotubos de pontas fechadas têm as pontas ainda mais reativas. A maioria dos fulerenos é mais reativa que os nanotubos devido à curvatura.

Comportamentos de adsorção molecular e transferência de carga podem ser esperados dos nanotubos [21]. Alguns elementos que têm tendência de se ligar aos átomos de carbono (por exemplo, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e halogênios)

introduzem as funcionalidades que mudam a química de superfície dos carbonos resultantes, em particular sua solubilidade e comportamento de adsorção e assim, suas aplicações.

3.1.4 Propriedades Biológicas

Os nanotubos de carbono são similares, em tamanho, a muitas espécies biológicas. Estas espécies compreendem uma variedade de estruturas básicas como polímeros, açúcares, lipídios e proteínas; portanto, os nanotubos têm 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 em dispositivos biomédicos, é de extrema relevância conhecer suas biocompatibilidades em contato com o sangue, ossos, cartilagem e tecidos moles e suas funcionalidades biológicas. Há poucos estudos relacionados aos efeitos dos nanotubos ao organismo humano, mas sabe-se, até o momento, que nanotubos puros mostram-se tóxicos, porém, quando funcionalizados, apresentam boa compatibilidade biológica.

Atualmente, a principal rota de exposição do público geral às nanopartículas vem na forma de poluição do ar, sendo que exposições por via respiratória são de longe mais patogênicas que outros métodos de entrada. As nanopartículas estão sendo introduzidas em cremes epidermais, como filtros solares, e estão sendo projetadas também para aplicações terapêuticas e diagnósticas (por exemplo, carreadoras de fármacos), o que resulta em exposição ao trato digestivo e possivelmente à corrente sangüínea. As partículas em escala nanodimensionais terão seus efeitos inerentes realçados em virtude da relação área de superfície/massa mais elevada, uma vez que uma grande área de superfície dá à partícula uma maior área de contato com a membrana celular, bem como uma maior capacidade de absorção e transporte de substâncias tóxicas [23].

No contexto de toxicologia, o nanotubo de carbono pode ser classificado como partícula, devido à suas dimensões de escala nanométrica e, portanto, efeitos toxicológicos inesperados podem ser induzidos sobre o contato com sistemas biológicos. Em contraste com as partículas convencionais de diâmetro médio maior, nanopartículas menores que 100 nm podem potencialmente ser mais tóxicas ao

pulmão, podem se redistribuir de seu local de deposição, escapar da defesa normal fagocítica e/ou modificar a estrutura das proteínas [24]. De maneira muito interessante, muitos tipos de nanopartículas podem induzir diferentes reações inflamatórias aos tecidos. Na verdade, os SWCNs foram encontrados sendo mais tóxicos comparados com outras nanopartículas, enquanto os fulerenos apresentam menor citotoxicidade [25].

Os nanotubos de carbono puros são inerentemente hidrofóbicos, portanto o principal obstáculo na utilização em química biológica e medicinal é sua carência de solubilidade em muitos solventes compatíveis com fluidos biológicos (aquosos) [25]. A funcionalização de nanotubos tem sido utilizada para administrar o problema da insolubilidade em meio aquoso e, em muitos casos, foi permitido a ligação de peptídeos biologicamente ativados e drogas medicinais ao lado de suas paredes. Por outro lado, a hidrofobicidade dos nanotubos pode fazer com que moléculas, como no caso das vitaminas, interajam mais fortemente com os SWCNs do que com as moléculas solventes, como no caso da água. Estas propriedades suscitam o interesse de usar o nanotubo como veículos para entrega de fármacos, fazendo com que diversos estudos sejam conduzidos no uso de nanotubos de carbono associados com moléculas de drogas ou vacinas [23].

3.2 Síntese e Caracterização de Nanotubos de Carbono

A síntese e a purificação de nanotubos de carbono constituem áreas estratégicas e de grande desafio para os cientistas. Para conhecer a natureza dos tubos sintetizados, existe uma variedade de técnicas utilizadas, sendo que a caracterização dos nanotubos de carbono é uma etapa importante para o estudo de suas potenciais aplicações e de suas propriedades. A seguir, discutiremos brevemente os principais métodos utilizados na síntese e caracterização de SWCNs.

3.2.1 Descarga por Arco

O método de descarga por arco é baseado em descargas elétricas produzidas entre dois eletrodos de grafite que são mantidos a uma distância suficientemente pequena para que a corrente passe, aquecendo os eletrodos e vaporizando o grafite que logo depois é condensado na forma de uma fuligem que contém os nanotubos.

Esses eletrodos são contidos em uma câmara de aço, geralmente contendo um gás inerte, como hélio ou argônio, como a atmosfera para a reação, e utilizam metais catalisadores no ânodo (alvo de grafite), como Fe, Co e Ni [26]. Posteriormente, deve-se fazer um complicado processo de purificação, pois o produto obtido apresenta várias impurezas, porém apresentam excelente qualidade estrutural devido ao fato de serem obtidos em altas temperaturas.

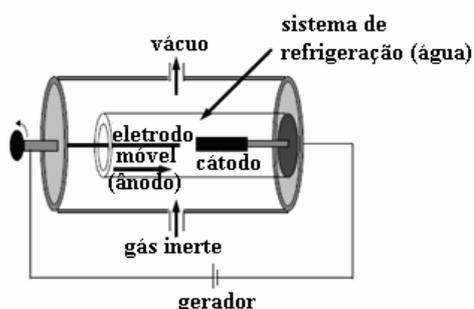


Figura 3.4: Representação esquemática do aparato de descarga por arco (adaptado de [26]).

Muitos estudos têm sido realizados na tentativa de otimizar as condições de síntese dos nanotubos, uma vez que nesse método de produção, muitos fatores podem influenciar na qualidade, rendimento e diâmetro dos nanotubos obtidos [27,28].

Os primeiros nanotubos de paredes simples foram obtidos com a utilização desse método por lijima [10] e Bethune [11].

3.2.2 Ablação por Laser

A primeira produção em larga escala de nanotubos de carbono foi executada pelo grupo de Smalley [29] com o método de ablação por laser. Nesse método, um alvo de grafite é vaporizado pela irradiação de um laser (contínuo ou pulsado) numa atmosfera de gás inerte (hélio ou argônio).

O método de ablação por laser e o de descarga por arco são similares, mas os nanotubos produzidos por ablação por laser apresentam menos impurezas que aqueles produzidos por descarga por arco. Mesmo assim, também necessitam de processo de purificação, pois são encontradas impurezas como partículas de grafite, carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas. O rendimento deste método pode variar com o tipo de catalisador, temperatura do forno, tipo de gás e comprimento de

onda do laser utilizado, entre outros fatores.

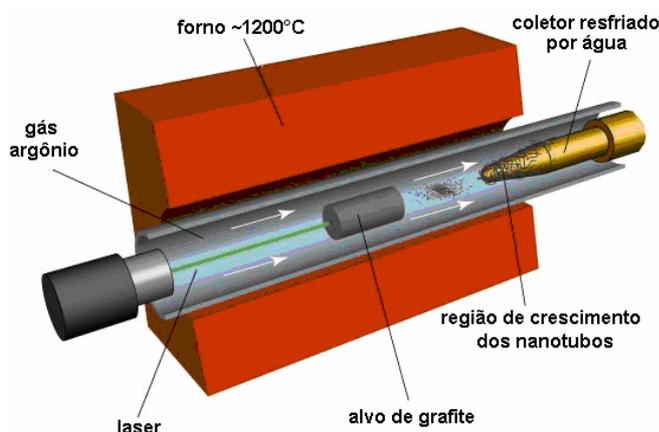


Figura 3.5: Representação esquemática do aparato de ablação por laser (adaptado de [30]).

3.2.3 Deposição Química de Vapor

O método de deposição química de vapor (CVD) consiste na reação de decomposição térmica de um vapor ou gás que contém carbono (geralmente um hidrocarboneto), usando um catalisador metálico em atmosfera inerte [31]. O processo acontece em altas temperaturas, onde o metal catalisador se aglutina em nanopartículas separadas que servem como centros de crescimento, ficando na base ou no topo dos nanotubos.

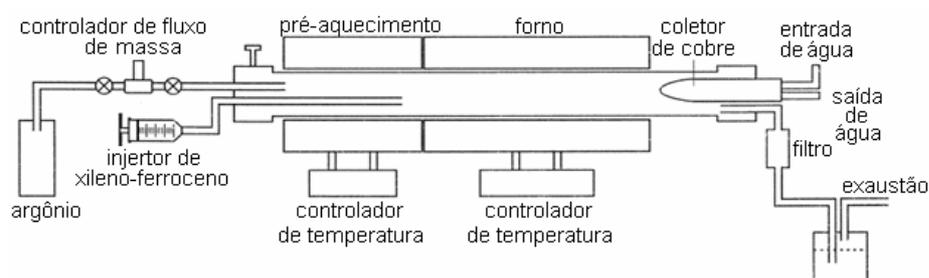


Figura 3.6: Representação esquemática do aparato de decomposição química de vapor (adaptado de [32]).

O método CVD produz nanotubos relativamente mais puros que os produzidos por ablação por laser ou descarga por arco [33], porém, nanotubos com defeitos estruturais são produzidos quando se emprega o método a baixas temperaturas. Esse método possibilita também a produção de nanotubos alinhados numa certa direção, Figura 3.7 [32].

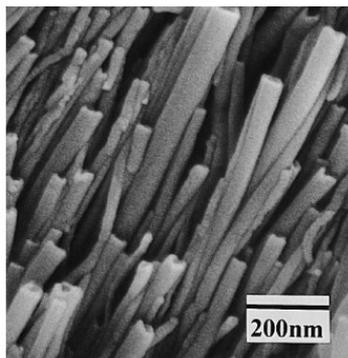


Figura 3.7: Imagem com alta magnificação de um microscópio eletrônico de varredura revelando as extremidades abertas de MWCNs alinhados [32].

3.2.4 Microscopias e Espectroscopias

Através de diferentes técnicas de microscopia eletrônica, é possível fazer o estudo dos parâmetros estruturais dos nanotubos de carbono com detalhamento e identificar seu mecanismo de crescimento, o que implica no melhoramento do processo de crescimento ou na modificação da estrutura do tubo.

A microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy* – TEM) permite determinar a quiralidade, diâmetro e número de tubos em um feixe de SWCN e o número de paredes, diâmetro interno e externo de um MWCN. Com as informações obtidas, torna-se possível a investigação de defeitos estruturais nos nanotubos e a comparação de tubos obtidos por diferentes métodos de preparação. TEM é única, porque fornece uma imagem do espaço real sobre a distribuição atômica no nanocristal ou em sua superfície. Atualmente, TEM fornece não somente imagens da rede com resolução atômica, mas também informação química numa resolução espacial de 1 nm ou melhor. A Figura 3.8 ilustra uma imagem obtida por TEM.

A microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy* - SEM) fornece informações relacionadas à morfologia de feixes de SWCN, de um MWCN, ou de nanotubos alinhados. Possui resolução de aproximadamente 2 a 5 nm, que combinada com outras técnicas, pode ser utilizada para determinar a quantidade de impurezas e obter informações detalhadas à respeito da composição química e estrutura de uma amostra [21].

SEM e TEM são técnicas complementares para a caracterização dos nanotubos.

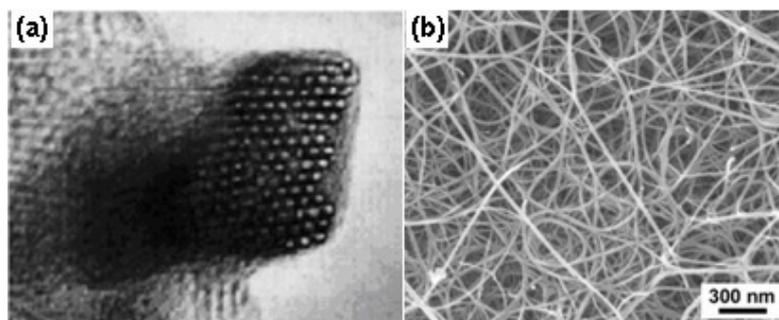


Figura 3.8: Imagem de um feixe de SWCN obtida por **(a)** TEM, onde cada círculo observado é a secção de corte de um SWCN, e **(b)** SEM (adaptado de [29,33]).

Outros dois métodos de microscopia são indispensáveis para o estudo das propriedades dos nanotubos. São eles a microscopia de força atômica (*atomic force microscopy* - AFM) e a microscopia de varredura por efeito túnel (*scanning tunneling microscopy* - STM) ou de tunelamento, que fornecem imagens topográficas tridimensionais e imagens da estrutura atômica da superfície da rede, com alta resolução atômica, fazendo a varredura por meio de uma ponta de prova. Estas técnicas podem ser usadas também para medir propriedades eletrônicas (STM) e elásticas (AFM) para espectroscopia e têm aplicações em numerosos campos que variam da biologia à ciência dos materiais.

STM fornece uma medida direta da densidade dos estados eletrônicos dos nanotubos e é eficaz para estudos de defeitos em nanotubos, nanotubos funcionalizados e determinação da helicidade.

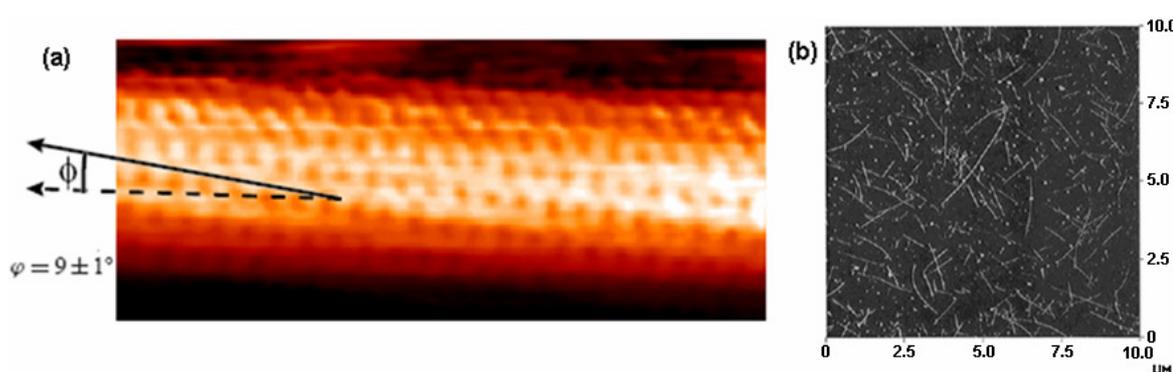


Figura 3.9: **(a)** Imagem STM com resolução atômica de um nanotubo de carbono individual. O tamanho da imagem é de $6 \times 3 \text{ nm}^2$. **(b)** Imagem AFM de nanotubos dispersos (adaptado de [34,35]).

Embora a resolução não seja tão elevada quanto aquela encontrada no STM, com AFM é possível fazer estimativas do diâmetro e medidas do comprimento dos nanotubos, sendo que sua resolução depende da forma da ponta, do domínio da varredura e do número de medidas por varredura [21,36].

As técnicas de espectroscopia também são utilizadas para a caracterização dos nanotubos, onde o espectro óptico dos nanotubos é estabelecido para nanotubos através de duas técnicas principais: espectroscopia Raman [37,38] e ultravioleta para perto do infravermelho [39].

3.3 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

A estabilidade dos nanotubos de carbono devido à aromaticidade e às fortes ligações sp^2 entre seus átomos causa alguns inconvenientes na aplicação dos nanotubos na tecnologia atual. Para superar estes transtornos, é muito utilizado o processo de funcionalização, que possibilita o controle e alterações nas propriedades originais dos nanotubos, através da interação (covalente ou não) do nanotubo com átomos, moléculas ou grupos funcionais.

A funcionalização dos nanotubos através de suas paredes, suas pontas, ou por encapsulamento, pode ser feita através da adsorção de átomos ou moléculas diretamente, dopagens substitucionais (onde átomos dopantes substituem átomos de carbono na rede) [40], deformações [41] ou adsorção de grupos químicos funcionais [42]. Isto poderia aumentar a reatividade química dos nanotubos, alterando as propriedades dos nanotubos puros. Nanotubos com moléculas ligadas quimicamente podem ter sua interação com outros grupos químicos facilitada, como fármacos [43], por exemplo, que é o objeto de estudo deste trabalho. Também podem se tornar solúveis em solventes orgânicos ou, ainda, tornar-se biologicamente compatíveis. Estudos nessas alterações remetem à possibilidade de inúmeras aplicações.

Baseando-se na reatividade dos nanotubos, as reações de funcionalização química podem ser divididas em dois grupos principais: adsorção química ou física. Existem muitas estratégias químicas de modificar os nanotubos de carbono, e todas elas necessitam o uso de sistemas com alta reatividade. Algumas delas serão discutidas a seguir.

3.3.1 Funcionalização Química: Interação Covalente ou Adsorção Química

Uma alternativa para tornar um nanotubo solúvel em muitos solventes é a

modificação de suas paredes e pontas por funcionalização orgânica. A solubilidade aquosa pode ser garantida, por exemplo, por uma ligação covalente (adsorção química) de ligantes hidrofóbicos. Duas principais estratégias são corriqueiramente utilizadas para acoplar grupos funcionais ao tubo. A primeira consiste no tratamento oxidativo usando soluções fortemente ácidas ou gases oxidantes como oxigênio (O₂) ou dióxido de carbono (CO₂), que podem quebrar os tubos cobrindo com funções carboxila (-COOH), carbonila (-CO-) e/ou hidroxila (-OH) suas pontas e seus pontos de defeitos [42,44]. As carboxilas, carbonilas ou hidroxilas são então usadas para incorporar uma variedade de outros grupos para solubilizar o nanotubo. O segundo tipo de funcionalização covalente é baseado nas reações de adição, permitindo que sejam anexados diferentes grupos funcionais. As duas estratégias de funcionalização podem ter efeitos diferentes nas propriedades intrínsecas dos nanotubos. Funcionalização de nanotubos com moléculas com radicais amina também são obtidas quimicamente [45].

A ligação covalente apresenta a vantagem de ser mais robusta que a ligação não-covalente durante a manipulação e processamento [46,47].

3.3.2 Funcionalização Química: Interação Não-Covalente ou Adsorção Física

A funcionalização não-covalente (ou adsorção física) de nanotubos com surfactantes, ácidos nucléicos, peptídeos, polímeros e oligômeros é outro procedimento utilizado para solubilizar os nanotubos. As interações hidrofóbicas $\pi-\pi$ são geralmente consideradas como as prováveis responsáveis pela estabilização não-covalente. Este processo tem a vantagem de preservar a estrutura eletrônica da superfície aromática do nanotubo, uma vez que a estrutura sp^2 e a união dos átomos de carbono no tubo são mantidas [47].

Um importante aspecto da funcionalização química a ser considerado é que há uma reatividade preferencial para com os SWCNs metálicos em relação aos semicondutores. Para uma descrição detalhada das rotas químicas utilizadas nas reações de funcionalização é recomendável a leitura das referências [44], [45], [48], [49], [50], [51], [52] e [53].

Os nanotubos podem, ainda, ser recuperados das amostras solúveis através

do processo de defuncionalização (*defunctionalization* – denominado processo reverso à funcionalização), sendo que há basicamente dois tipos de processos: defuncionalização química em solução e defuncionalização térmica no estado sólido. Um exemplo clássico de defuncionalização química é a hidrólise ácido-catalisada ou básico-catalisada, que remove os grupos funcionais da superfície do tubo resultando na precipitação dos nanotubos de carbono defuncionalizados. A defuncionalização térmica é menos específica, mas eficaz para diferentes classes de amostras de nanotubos de carbono funcionalizados [51]. A remoção de um sistema ligante do nanotubo é uma propriedade essencial para o desenvolvimento de dispositivos a base de nanotubos para entrega de fármacos ou sensores reversíveis de moléculas. Para isto, também podem ser utilizados sistemas onde as moléculas (de fármacos, por exemplo) são conectadas aos nanotubos através de espaçadores [45].

3.4 Desafios e Perspectivas Futuras

As características singulares dos nanotubos de carbono geram interesse na comunidade científica para utilização destes materiais em diversas áreas, tais como eletrônica, computação, spintrônica, fotônica, óptica, robótica, medicina, farmacologia, indústria química, petroquímica e meio ambiente. Entretanto, grandes obstáculos ainda precisam ser vencidos.

Com os governos federais de nações avançadas e em desenvolvimento investindo somas de dinheiro cada vez maiores a cada ano para pesquisa em nanotecnologia, nós estamos, provavelmente, ainda longe de ver o cume em produção de pesquisa. Nos últimos anos, os nanomateriais já penetraram o mercado consumidor, mesmo com o volume de vendas em dólar; mas aplicações de alto-volume requerem quantidades maiores de nanomateriais qualificados para uso, e é esperado vê-los incorporados nos produtos nos próximos anos. Ao mesmo tempo, é bastante difícil prever claramente onde os maiores avanços comerciais vão ser e como eles se manifestarão nos produtos. Enquanto avanços significativos em nanotecnologia são rotineiramente anunciados em jornais e revistas, a transferibilidade de suas aplicações requer a superação de várias barreiras. A mais notável delas é a falta de reprodutibilidade dos resultados relatados por vários laboratórios, e o fato de que resultados de testes são freqüentemente obtidos de sistemas distantes da realidade [20].

O interesse em nanomateriais especializados e sistemas de nanopartículas funcionalizadas é crescente. Concretizar, porém, todo o potencial da nanotecnologia não é uma tarefa fácil. Os estudiosos necessitam, para isto, conhecimentos nas áreas envolvidas (biologia, física, química, farmácia, engenharia e computação), além de incentivos e investimentos por parte do estado e do setor produtivo. Nanotubos de boa qualidade têm alto custo e o crescimento controlado com diâmetro e helicidade desejados também é um desafio, requerendo o aprimoramento nas técnicas de síntese. A disponibilidade de matérias-primas em grandes quantidades se torna um grande obstáculo. Com a taxa de produção atual de SWCNs em torno de alguns gramas por hora, amplos esforços de desenvolvimento de compostos são, no momento, inexistentes. Este cenário irá mudar com inovações em produção em larga escala, com custos mais razoáveis para aplicações. Para aplicações em todas as áreas, é esperado que a modelagem e simulação computacional continuem exercendo um papel crítico, como exercem desde a descoberta dos nanotubos de carbono.

Muitos países estão preocupados com os riscos da nanotecnologia à saúde e ao ambiente, porém os meios para avaliar estes riscos não foram ainda desenvolvidos. A equação risco-benefício é, provavelmente, muito complicada. Diversos biomateriais de carbono têm demonstrado boa compatibilidade biológica e grandes vantagens em aplicações em dispositivos biomédicos. Porém, alta toxicidade em testes *in vivo* e *in vitro* tem sido agregada aos nanotubos de carbono. Estudos realizados, até o momento, 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 tantos obstáculos, existe a certeza da comunidade científica de que muitos estudos em nanotecnologia devem ser realizados, tendo, os nanotubos de carbono, potenciais aplicações em diversas áreas do conhecimento.

4 METODOLOGIA

Simulações precisas das propriedades dos sólidos e moléculas reais requerem uma excelente representação do comportamento dos componentes de tais sistemas para que as predições possam ser feitas com razoável nível de confiança. Nas últimas décadas, tem-se utilizado os métodos da mecânica quântica para o estudo de sistemas contendo até algumas centenas de átomos.

Simulações não relativísticas das propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas com milhares de átomos tornaram-se rotina nos últimos anos em vários laboratórios. Tais sistemas requerem uma solução precisa da equação de Schrödinger, que em si é facilmente construída para um sistema de muitos corpos. Entretanto, é impossível resolvê-la diretamente além dos sistemas mais simples sem fazer algumas aproximações, devido às limitações metodológicas. Algumas destas aproximações, que são utilizadas no programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*) [54] para a realização dos cálculos desta Dissertação, serão brevemente discutidas ao longo deste capítulo, capítulo este que tem como base as referências [54], [55], [56] e [57].

4.1 A Equação de Schrödinger para Sistemas de muitos corpos

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

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (4.1)$$

onde

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_i(\vec{R}) + \hat{V}_i(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ie}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (4.2)$$

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

E é o valor numérico da energia descrita pelo estado Ψ .

Cada solução da equação de Schrödinger, chamada função de onda (Ψ), corresponde a um nível quantizado de energia, e o uso desta solução possibilita a determinação das propriedades ondulatórias do elétron naquele nível. Portanto, resolvendo a equação de Schrödinger e obtendo a função de onda, podemos determinar o estado de um sistema, conhecer as propriedades físicas e químicas e deduzir os valores esperados de grandezas físicas do sistema a ser estudado.

4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A separação dos movimentos nuclear e eletrônico é quase invariavelmente o primeiro passo em qualquer aplicação da mecânica quântica a moléculas e cristais. Como uma boa aproximação, pode-se considerar os elétrons em uma molécula movendo-se em um campo fixo formado pelos núcleos.

A hipótese básica da aproximação de Born-Oppenheimer [58] consiste no fato de que os núcleos são muito mais massivos do que os elétrons e, portanto, os elétrons se movem muito mais rapidamente do que os núcleos, de forma que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons, podendo ser considerados fixos.

Desse modo, a função de onda de muitos corpos pode ser escrita como um produto de funções de onda:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{R})\chi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (4.3)$$

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 (4.3) na equação (4.1) e fazendo a separação de variáveis, temos:

$$\hat{H}_{e+i}\chi(\vec{r}, \vec{R}) = (\hat{V}_i(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ie}(\vec{r}, \vec{R}))\chi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{e+i}\chi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (4.4)$$

$$\left[\sum_k \frac{P_k^2}{2M_k} + E_{e+i}(\vec{R}) \right] \phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R}), \quad (4.5)$$

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 (4.3) tem como consequência a separação da equação de Schrödinger (4.1) em uma equação eletrônica (4.4) e uma equação para o movimento nuclear (4.5). Logo, a descrição dos movimentos nucleares e eletrônicos pode ser feita separadamente.

A ampla maioria dos estudos teóricos utiliza a aproximação de Born-Oppenheimer [54,55].

4.3 Teoria do Funcional da Densidade

Para um sistema de muitos elétrons, a função de onda total Ψ , que depende das coordenadas dos N elétrons, é o objeto fundamental. Existe, no entanto, outra maneira de resolver o problema, em que o objeto fundamental é a densidade eletrônica total $\rho(\vec{r})$. Isto quer dizer que a equação de Schrödinger de N elétrons com a função de onda com $3N$ variáveis (desconsiderando o spin) pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis. Esta solução é dada pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT), uma das mais poderosas ferramentas para cálculos da mecânica quântica, que permite um tempo de execução e custo de memória relativamente baixos comparados ao Monte Carlo Quântico [59] ou Hartree-Fock [60], tendo-se mostrado o método mais eficiente para cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental. Para resolver sistemas de muitos corpos, a DFT fornece uma alternativa viável.

A DFT foi formulada em 1964 por Walter Kohn, sendo que seu sucesso rendeu a Kohn o prêmio Nobel de Química em 1998 [61]. Um importante avanço na aplicabilidade da DFT foi feito por Kohn e Sham [62], em 1965, e sua aplicação em cálculos de estrutura eletrônica em moléculas e estrutura de bandas em sólidos vem crescendo bastante [55]. Porém, os passos iniciais para determinar a densidade eletrônica do sistema foram desenvolvidos por Thomas, em 1927, e Fermi, em 1928.

4.3.1 Aproximação de Thomas-Fermi

Thomas e Fermi propuseram, independentemente, um esquema para determinar a distribuição de elétrons em um sistema, fazendo considerações

estatísticas para poder aproximar a densidade de um gás uniforme de elétrons não interagentes. O trabalho de Thomas era baseado em quatro suposições:

- (1) correções relativísticas são desprezíveis;
- (2) no átomo há um campo efetivo dado por um potencial v , dependendo somente da distância r dos núcleos de carga nuclear Ze

$$v \rightarrow 0 \text{ quando } r \rightarrow \infty,$$

$$vr \rightarrow Ze \text{ quando } r \rightarrow 0;$$

- (3) os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de dimensão seis. Cada par de elétrons ocupa um volume de h^3 , sendo h a constante de Planck;
- (4) o potencial v é determinado pela carga nuclear e sua distribuição eletrônica.

A aproximação de Thomas-Fermi teve sucesso limitado em reproduzir as propriedades dos sistemas reais, porém foi o protótipo da DFT, bastante usado no passado, tendo a densidade eletrônica como variável básica. Esta formulação não leva em conta cálculos variacionais e negligencia o termo de correlação eletrônica, não apresentando resultados com precisão suficiente para prever corretamente as estruturas moleculares. Dirac, em 1930, estudou os efeitos das interações entre os elétrons no modelo de Thomas-Fermi e então descobriu que estes efeitos poderiam ser ajustados através da adição de um termo na relação de Thomas-Fermi, o termo de *exchange* [54,55].

4.3.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A DFT é fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [63], que provaram, em 1964, que calculando 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.

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.

A prova deste teorema (não mostrada aqui) é relativamente simples, assumindo-se que o fato de que dois potenciais externos diferentes, $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$, levam à mesma densidade de carga $\rho(\vec{r})$.

O funcional da energia para um dado $v(\vec{r})$ é definido por:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + F[\rho], \quad (4.6)$$

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

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho], \quad (4.7)$$

sendo que $T[\rho]$ é o operador energia cinética de partículas não interagentes e $U[\rho]$ 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.

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 [56].

O mínimo da equação (4.6) 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 ρ 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.

4.3.3 Equações de Kohn-Sham

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:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[\rho], \quad (4.8)$$

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

$E[\rho]$ fica, então

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[\rho]. \quad (4.9)$$

Em 1965, Kohn e Sham [62] propuseram que o funcional $G[\rho]$ poderia ser escrito na forma

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (4.10)$$

onde $T[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ e $E_{xc}[\rho]$ 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

$$\int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} = N \Leftrightarrow \int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} - N = 0. \quad (4.11)$$

Minimizando o funcional (4.6) (com a inclusão do vínculo do número de partículas constante) em relação à densidade eletrônica,

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (4.12)$$

obtemos

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T}{\delta\rho} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3\vec{r} = 0, \quad (4.13)$$

onde μ 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

$$v_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (4.14)$$

Representando a densidade de carga por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (4.15)$$

a solução da equação (4.13) pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula, que satisfaz (4.15)

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (4.16)$$

onde

$$v_{eff} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + v_{xc}(\rho). \quad (4.17)$$

As equações (4.15) e (4.16) são conhecidas como equações de Kohn-Sham e suas soluções são obtidas através de cálculos autoconsistentes. As funções $\psi_i(\vec{r})$ são as autofunções da equação de Kohn-Sham e devem ser ortonormalizadas. v_{eff} é o potencial efetivo de Kohn-Sham.

Através da formulação de Kohn e Sham [62], 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. DFT praticado nesta modalidade, não é mais uma teoria de muitos corpos, mas uma teoria de campo médio (embora com um campo médio muito sofisticado) [55,64].

4.3.4 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, esse funcional da energia possui um fator desconhecido, que é o funcional de energia de troca e correlação. É necessário, portanto, de alguma maneira contornar essa dificuldade. Por isso, serão discutidos a seguir dois tipos de aproximações feitas para a energia de troca e correlação mais utilizados: LDA (aproximação da densidade local) e GGA (aproximação de gradientes generalizados).

4.3.4.1 Aproximação LDA (Local Density Approximation)

Nesta aproximação, a energia de troca e correlação para um sistema de gás de elétrons homogêneo no ponto \vec{r} é considerada igual à energia de troca e correlação de um gás de elétrons com a mesma densidade. A energia de troca e correlação é dada por

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (4.18)$$

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

A aproximação da densidade local assume 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. Se a densidade eletrônica for fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação calculada através da densidade local não é uma boa aproximação. Neste trabalho, adotamos na LDA o esquema proposto por Ceperly e Alder [65], parametrizado por Perdew e Zunger [66]. Alguns trabalhos na literatura mostram que sistemas com interação do tipo π (como por exemplo, moléculas orgânicas em nanotubos de carbono) são bem descritos por esta aproximação com valores muito próximos dos valores experimentais [48,67,68].

4.3.4.2 Aproximação GGA (Generalized Gradient Approximation)

O método LDA é baseado no modelo do gás uniforme de elétrons, sendo apropriado somente para sistemas cuja variação da densidade é aproximadamente uniforme. Um refinamento da aproximação LDA muito utilizado no formalismo da DFT é então expressar o funcional $E_{xc}(\rho)$ em termos do gradiente da densidade de carga. Essa aproximação conhecida como aproximação de gradientes generalizados (GGA) pode ser de dois tipos: os *semi-empíricos*, que são ajustados a um conjunto de dados experimentais para algum material ou molécula de interesse e os *não-empíricos* (ou *ab initio*), que satisfazem a um conjunto de vínculos teóricos. Dentro da GGA, a aproximação de Perdew, Burke e Ernzerhof [69] é uma das mais utilizadas, e pertence à classe dos *não-empíricos*.

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.

4.4 Pseudopotencial

Na configuração de um átomo, os elétrons podem ser basicamente de dois tipos:

* Os elétrons circundando o núcleo atômico mais internamente (camadas preenchidas), sendo fortemente ligados ao núcleo, tendo pouca participação nas ligações químicas (região do caroço). As funções de onda dos elétrons do caroço contribuem principalmente com a ortogonalização das funções de onda dos elétrons de valência com relação aos autoestados do caroço.

* Mais externamente, os elétrons de valência, que têm grande participação nas ligações químicas, são mais fracamente ligados ao núcleo e, portanto, determinam a maior parte das propriedades físicas dos sólidos ou moléculas. Seus orbitais apresentam formas mais suaves.

O método dos pseudopotenciais foi primeiramente introduzido para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, fazendo-se a substituição dos elétrons do caroço e do forte potencial iônico por um pseudopotencial que atua em pseudofunções de onda de valência. As funções de onda dos elétrons de valência devem oscilar fortemente na região do caroço, a fim de manter a ortogonalidade com as funções de onda dos elétrons dessa região. Sendo assim, torna-se custoso uma representação das funções de onda de valência nessa região por ondas planas, pois muitas dessas são necessárias para uma representação adequada das funções de onda na região de caroço. Com o método dos pseudopotenciais, tornou possível, na prática, a representação por ondas planas. Isto justifica a substituição do forte potencial coulombiano por um potencial mais suave, o pseudopotencial, e a substituição das funções de onda de valência por uma pseudofunção de onda suave e sem nodos, igual à função de onda dos elétrons de valência além de um dado raio de corte. Com isso, o número de ondas planas necessárias para a representação da pseudofunção de onda é menor que o necessário para representar a função de onda de valência e, como conseqüência, há um menor esforço computacional requerido [70].

Na literatura, podemos destacar duas linhas distintas para a construção do pseudopotencial: pseudopotencial empírico, que envolve um conjunto de parâmetros ajustáveis os quais são capazes de 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 relativística ou não, para o caso atômico. Atualmente, o segundo enfoque é o mais utilizado, e somente este será comentado nesta Dissertação, pois é o utilizado neste trabalho.

Dentre os pseudopotenciais *ab initio* existentes, utilizaremos neste trabalho os pseudopotenciais de norma conservada, que fazem parte dos mais utilizados nos cálculos com DFT, simplificando a aplicação dos pseudopotenciais, fazendo com que eles sejam mais precisos e transferíveis. A construção desses pseudopotenciais, pelo procedimento proposto por Kerker [71], 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

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ps}^l(r) \right] P_{ps,l}(r) = \varepsilon_l P_{ps,l}(r). \quad (4.19)$$

Invertendo temos que

$$V_{ps}^l(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2} \frac{P_{ps,l}''(r)}{P_{ps,l}(r)}, \quad (4.20)$$

onde ε_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 uma distância determinada do núcleo, o raio de corte r_c ,

$$P_{ps,l} = \begin{cases} r^{l+t} f(r), & r < r_c \\ P_l(r), & r > r_c \end{cases}, \quad (4.21)$$

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. O parâmetro t da equação (4.21) pode ter valores 1 ou 2 e a função $f(r)$ é escolhida em função de um polinômio $p(r)$, com a forma

$$f(r) = e^{\sum_{i=0}^n a_i r^i} = e^{p(r)}, \quad (4.22)$$

sendo que os coeficientes a_i são determinado a partir da coincidência da verdadeira função e do pseudopotencial no ponto r_c [72].

Os pseudopotenciais de norma conservada apresentam as seguintes propriedades, estudadas em trabalhos realizados por Bachelet, Hamann e Schlüter [73]:

- (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 $r > r_c$.

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.

De maneira mais simples, em outras palavras, os pseudopotenciais de norma conservada construídos, devem satisfazer as condições:

- (i) As pseudofunções de onda de valência geradas não devem conter nodos;
- (ii) A pseudofunção de onda radial normalizada deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons normalizada acima do raio de corte r_c escolhido;
- (iii) As cargas contidas abaixo de r_c para todas as funções de onda (pseudofunção de onda de valência e função de onda radial de todos os elétrons) devem ser iguais;
- (iv) Os autovalores de energia de todos os elétrons de valência e do pseudopotencial devem ser iguais.

Geralmente, é escolhido o r_c próximo ao pico mais externo da função de onda de

valência.

Não há um “melhor pseudopotencial” para um dado elemento; pode haver muitas “melhores” escolhas, cada uma otimizada para algum uso particular do pseudopotencial. No geral, dois fatores competem para isso:

A exatidão e a transferibilidade conduzem geralmente 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 [56].

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

$$V_{ps}^l(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l(r)]. \quad (4.23)$$

Removendo o efeito dos elétrons de valência da equação (4.23) e gerando um potencial iônico, podemos usá-la num procedimento autoconsistente para determinar a blindagem eletrônica em outros ambientes. Dessa forma, subtraindo-se os termos de Hartree e de troca e correlação devido à valência, cada componente do momento angular da pseudofunção de onda de valência estará sob a ação de um potencial diferente.

O operador pseudopotencial iônico pode ser escrito como:

$$\hat{V}_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,local}(r) + \sum_l V_{nlocal}(r) \hat{P}_l, \quad (4.24)$$

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 [72], resultando:

$$V_{nlocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{nlocal,l}(r) \phi_l^{PS,0}\rangle \langle \phi_l^{PS,0} | V_{nlocal,l}(r)|}{\langle \phi_l^{PS,0} | V_{nlocal,l}(r) | \phi_l^{PS,0} \rangle}, \quad (4.25)$$

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.

4.4.1 Pseudopotencial de Troullier-Martins

Nesse trabalho, utilizamos o pseudopotencial de Troullier-Martins, que é um refinamento do pseudopotencial de Kerker e também obedece ao critério de conservação da norma. Este 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.

Troullier e Martins [74] propuseram que a ordem do polinômio $p(r)$ fosse 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. Devido a este fato, somente as potências pares foram consideradas. A transferibilidade é garantida pelas mesmas premissas do método de Kerker.

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

$$p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}. \quad (4.26)$$

As condições para se determinar os 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.

4.5 Programa Siesta

O programa SIESTA [54] é utilizado para a realização de cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas. Este é um programa de código aberto, que permite simulações com milhares de átomos. Ele resolve as equações de Khon-Sham de forma autoconsistente com aproximações LDA e GGA para o potencial de troca e correlação, utiliza pseudopotenciais com conservação da norma, possibilita o uso de bases numéricas ou gaussianas (ambas estritamente localizadas) e projeta tanto as

funções de onda dos elétrons quanto a densidade eletrônica de carga no espaço real dividido numa malha (*grid*), para calcular a energia de Hartree, potencial de troca e correlação e seus elementos de matriz.

4.5.1 Funções de Base

No SIESTA [54], 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.

Para resolver a equação de Kohn-Sham, é necessário o uso de uma base para descrever os orbitais $\psi_i(\vec{r})$. O programa SIESTA [54] utiliza orbitais atômicos numéricos localizados (NAO) como base, que são uma boa escolha para obtermos um reduzido custo computacional e descrição correta das distâncias e energias de ligação (menos de 10% de erro) nos cálculos, facilitando a convergência com relação ao raio de confinamento. Neste trabalho, utilizamos bases numéricas que são obtidas através da resolução da Equação de Schrödinger para pseudoorbitais isolados, 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 de corte.

Os orbitais de Kohn-Sham, ψ_i , podem ser expandidos em funções de base, φ_i (orbitais pseudoatômicos), que são escritos como uma combinação linear de funções ζ (zeta), fornecendo maior liberdade variacional para o problema em questão. Em física, sabe-se muito sobre a construção de funções de base para sólidos devido à décadas de experiência com cálculos de estrutura de banda. Há uma divisão fundamental entre os métodos de trabalho com funções de base fixas que não dependem da energia, e métodos que empregam funções de base dependentes da energia. Funções de base fixas são usadas, por exemplo, em expansões de ondas planas, aproximações *tight-binding* ou LCAO (combinação linear de orbitais atômicos, utilizada neste trabalho) ou o método OPW (onda plana ortogonalizada). Exemplos para métodos usando funções dependentes da energia

são as aproximações APW (onda plana aumentada) ou KKR (Korringa-Kohn-Rostoker). Esta distinção tornou-se menos bem definida com a introdução dos “métodos lineares”, no qual as funções de base dependentes da energia são linearizadas (expansão de Taylor) em torno de alguma energia de referência fixa. Os métodos LMTO (orbitais lineares *muffin tin*) e LAPW (ondas planas lineares aumentadas), bastante usados para resolver a equação de Kohn-Sham em física do estado sólido, são deste tipo [75].

No SIESTA [54], o número de funções ζ dá o nome à base atômica, podendo melhorar significativamente os resultados. Utilizando os orbitais atômicos numéricos, pode-se ter desde bases mais simples, por exemplo, *single- ζ* (SZ), até bases mais complexas, *double- ζ* (DZ), *multiple- ζ* (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 uso de uma base mínima, ou SZ, torna os cálculos rápidos para um grande número de átomos e permite que se obtenha uma boa descrição da banda de valência e as tendências qualitativas das ligações químicas. Essa base é muito rígida, portanto se 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} 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} .

Para 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.

4.5.2 Hamiltoniano Eletrônico

O Hamiltoniano de Kohn-Sham, segundo o método do pseudopotencial, pode ter o potencial iônico separado em potencial local (longo alcance) e potencial não local (curto alcance), que, segundo o procedimento proposto por Kleinman e Bylander [72], pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_{ion,local,I}(\vec{r}) + \sum_I \hat{V}_{nlocal,I}^{KB}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}), \quad (4.27)$$

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

No SIESTA [54], a carga eletrônica é decomposta em carga dos átomos neutros e isolados ρ_0 e carga de deformação $\delta\rho$, levando em conta a informação da redistribuição de carga causada pelas ligações químicas. Essa separação é transmitida ao potencial de Hartree (relação linear):

$$V_H(\vec{r}; \rho) = V_H(\rho_0 + \delta\rho) = V_H(\rho_0) + \delta V_H. \quad (4.28)$$

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 ρ_0 :

$$V_{neutro,I}(\vec{r} - \vec{R}_I) = V_{local,I}(\vec{r} - \vec{R}_I) + V_H(\rho_0). \quad (4.29)$$

Então o Hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_{nlocal,I}^{KB}(\vec{r}) + \sum_I \hat{V}_{neutro,I}(\vec{r}) + \delta \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}). \quad (4.30)$$

Os elementos de matriz dos primeiros dois termos envolvem somente integrais de dois centros (funções somente da distância entre seus centros), que são calculadas no espaço recíproco e tabuladas como uma função da distância interatômica. Os termos restantes são calculados num *grid* tridimensional do espaço real. O terceiro termo é calculado por interpolação sobre qualquer ponto desejado do *grid*, e tabulado como uma função das distâncias entre os átomos, e os dois últimos são calculados em função da densidade de carga no espaço real, que por sua vez é calculada em cada ponto do *grid* através de uma matriz de densidade monoelétrica, definida a partir das autofunções eletrônicas.

Quando se calcula os valores da densidade de carga, potencial de Hartree, potencial de troca e correlação e potencial do átomo neutro, só interessa as somas sobre os pontos do espaço em que há a intersecção dos orbitais da base (*overlap*).

Portanto, pelo SIESTA, a energia total é dada por

$$E_{total} = T + V_{nlocal}^{KB} + E_{neutro} - E_{ion} + \int V_{neutro}(\vec{r})\delta\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \delta V_H(\vec{r})\delta\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \varepsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (4.31)$$

As forças e as tensões atômicas são obtidas pela diferenciação de (4.31) com relação às posições atômicas. Os últimos três termos envolvem ρ ou $\delta\rho$, mas suas contribuições à força desapareceriam se a densidade não tivesse dependência explícita nas posições atômicas. Este é o caso para as ondas planas onde a base não é relacionada à posição do átomo, portanto, os orbitais são delocalizados com relação às posições atômicas. Se a base não é completa, há as “correções de Pulay” devido ao fato que a densidade muda à primeira ordem. A força e a tensão são obtidas simultaneamente com a energia total, assegurando que todas as contribuições da força, incluindo as correções de Pulay, estejam incluídas automaticamente [54,56,57].

4.5.3 Supercélulas

O método da supercélula é uma maneira de tornar o sistema artificialmente periódico. A combinação de métodos iterativos eficientes e de computadores potentes faz da supercélula uma aproximação eficaz. Esta é obtida pela repetição de uma célula unitária básica [56].

Por exemplo, na realização dos cálculos deste trabalho, a célula unitária utilizada consistia de um nanotubo contendo 64 átomos de carbono, com comprimento de 8,52 Å, mais a molécula de vitamina (B3 ou C), Figura 4.1. Isto significa que este sistema foi infinitamente repetido a cada 8,52 Å na direção z, distância esta suficiente para que uma vitamina não interagisse com sua imagem periódica.

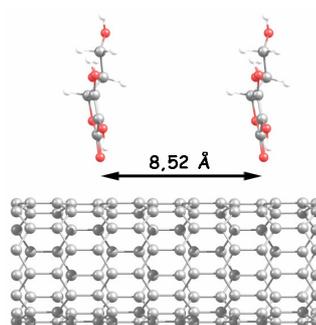


Figura 4.1: Representação de parte da supercélula utilizada nos cálculos para a interação do nanotubo de carbono com a molécula de vitamina C.

5 INTERAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM VITAMINAS B3 E C

Devido às propriedades citadas anteriormente, os nanotubos de carbono apresentam-se como materiais para potenciais aplicações em nanociência e nanotecnologia. Entretanto, o fato dos nanotubos terem alta estabilidade e baixa reatividade química introduz certas dificuldades ao integrá-los à tecnologia atual, dificuldades estas que podem ser contornadas através do processo de funcionalização. Há um grande interesse em combinar estes materiais com substâncias de finalidade terapêutica, sendo que mais recentemente, diversos tipos de aplicações na área biomédica têm sido propostos [76].

A associação de nanotubos com fármacos pode permitir o controle da estabilidade e da liberação do princípio ativo do fármaco, bem como sua entrega a um local específico do corpo [43]. Por outro lado, os nanotubos também podem ser utilizados como sensores seletivos de moléculas, em especial com interesse em moléculas orgânicas [48,49,50,77]. Alguns trabalhos experimentais [45,77] e teóricos [78] buscam compreender o comportamento de vitaminas, grupos ácidos e moléculas de ação terapêutica com nanotubos e fulerenos puros ou funcionalizados. Porém, o entendimento da interação específica da vitamina B3 ou C com SWCN, do ponto de vista teórico, é um tema ainda não explorado.

Desta forma, neste trabalho avaliamos possíveis rotas de agregação de moléculas das vitaminas B3 (nicotinamida) e C (ácido ascórbico) puras ou funcionalizadas com nanotubos de carbono por meio de cálculos de primeiros princípios. A interação entre os nanotubos e as vitaminas pode ser analisada em duas linhas principais de interesse avaliadas a partir de resultados experimentais preliminares [44,45,77]: (i) via adsorção física, com fraca interação entre o nanotubo e o agente adsorvedor (ou adsorbante), tornando o nanotubo um possível carreador de fármacos e (ii) via adsorção química, neste caso há formação de ligações covalentes usualmente a partir da funcionalização de uma das estruturas (nanotubo ou vitamina), de forma que o SWCN possa atuar como um sensor seletivo.

Para o estudo da adsorção destas moléculas nos nanotubos, foram executados cálculos de primeiros princípios de energia total baseados na teoria do

funcional da densidade (DFT) [62,63], utilizando o programa SIESTA [54], que realiza cálculos autoconsistentes resolvendo as equações de Kohn-Sham e usando orbitais atômicos numéricos como bases, como descrito anteriormente. Em todos os cálculos foram utilizadas bases *double- ζ* mais a função polarização (DZP). O potencial de troca e correlação foi dado pela aproximação da densidade local (LDA), de acordo com a parametrização de Perdew e Zunger [66]. Para representar a densidade de carga, foi utilizado um raio de corte (*cutoff*) de 150 Ry para a malha (*grid*) de integração no espaço real. As otimizações estruturais foram executadas por meio do algoritmo do gradiente conjugado [54] até que as forças residuais fossem menores que 0,05 eV/Å e foi utilizado um *energy shift* de 0,05 eV.

Nossos cálculos foram realizados fazendo-se o uso de SWCN do tipo (8,0) *zigzag*, semicondutores, com 64 átomos de carbono. Também foram utilizadas condições periódicas de contorno e aproximações de supercélula com separação lateral de 40 Å entre os centros dos tubos, para assegurar a não interação entre imagens periódicas. Todas as otimizações de geometria foram executadas com a relaxação total de todos os átomos do SWCN, bem como das moléculas de vitamina B3 e vitamina C (critério de convergência sobre todas as coordenadas atômicas de 0,05 eV/Å).

As energias de ligação (E_{lig}) foram calculadas usando a correção do erro da superposição de bases (BSSE – *Basis Set Superposition Error*) [79]. Esta correção é feita através do método de contagem utilizando átomos “fantasma”, como na seguinte equação

$$E_{lig} = -[E_T(SWCN + vita) - E_T(SWCN_{fantasma} + vita) - E_T(SWCN + vita_{fantasma})], \quad (5.1)$$

onde E_T é a energia total e *vita* pode ser tanto a vitamina B3 quanto a C. O $SWCN_{fantasma}$ ou $vita_{fantasma}$ corresponde à base adicional das funções de onda centradas na posição do SWCN ou da vitamina (B3 ou C), sem nenhum potencial atômico.

5.1 SWCN: Propriedades Estruturais e Eletrônicas

Inicialmente, avaliamos as propriedades eletrônicas e estruturais do SWCN (8,0), as quais serão utilizadas durante todo este trabalho para efeito de comparação na adsorção das vitaminas. O SWCN (8,0) possui um diâmetro da ordem de 6,3 Å e

32 átomos de carbono em sua célula unitária. Este fato torna este tipo de nanotubo um dos estudados teoricamente, já que com um número reduzido de átomos na sua célula unitária, os efeitos de reibridização entre os orbitais π da superfície do tubo podem ser desprezados.

Analisamos a geometria de equilíbrio para o SWCN isolado, conforme a Figura 5.1 (a). O comprimento das ligações C-C foram encontrados sendo, em média, 1,44 Å, o que está de acordo com resultados da literatura [57].

A estrutura eletrônica de bandas do tubo (8,0) é mostrada na Figura 5.1 (b) onde se observa um *gap* de energia no ponto de alta simetria Γ da ordem de 0,6 eV. Os *plots* da densidade de carga eletrônica ilustrados para o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e para o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), são regiões demarcadas com um pontilhado na figura, também denominados, respectivamente, níveis π e π^* .

Como nos nossos cálculos foram utilizados SWCNs puros do tipo (8,0), a contribuição de carga é equivalente para todos os átomos de carbono. O *plot* da densidade eletrônica de carga dos estados HOMO e LUMO mostram o caráter π da interação C-C do tubo. Também observa-se a estrutura de carga homogênea do tubo, o que impede ligações químicas direcionais.

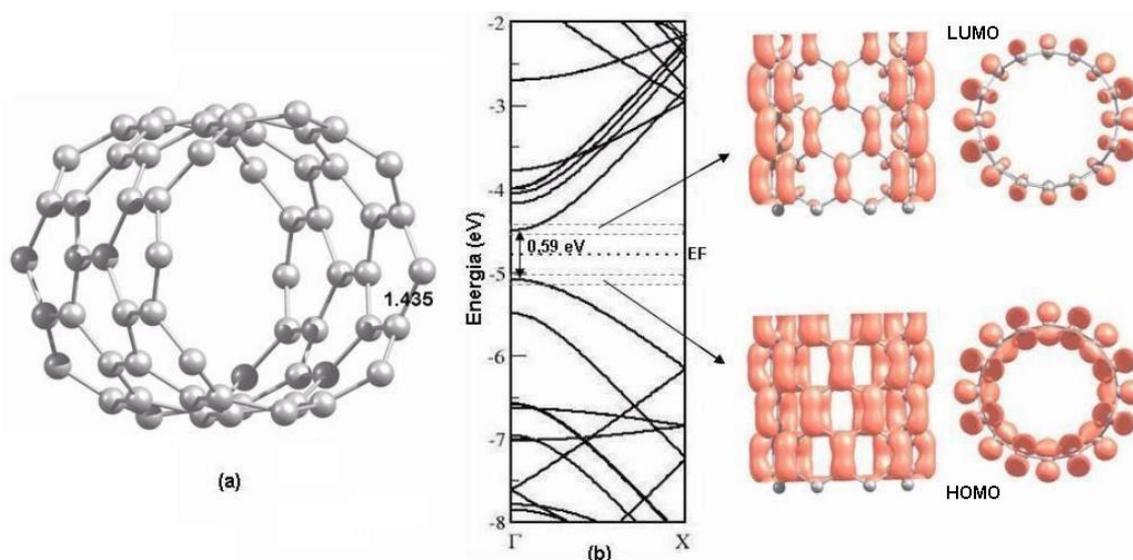


Figura 5.1: (a) Estrutura atômica relaxada para o SWCN (8,0) e (b) bandas de energia do SWCN com as densidades de carga (isosuperfície de $0,0001 e/\text{Å}^3$) para as regiões indicadas na figura. EF corresponde à energia de Fermi.

A fim de facilitar a visualização, a estrutura de bandas de energia para o SWCN (8,0) será repetida ao longo da discussão dos resultados.

5.2 Interação de nanotubos de carbono com moléculas de vitamina B3 (nicotinamida)

A vitamina B3 (com os nomes alternativos: niacina, nicotinamida, vitamina antipelagra, ácido nicotínico e vitamina PP) é uma vitamina hidrossolúvel, componente de coenzimas relacionadas às enzimas respiratórias e vasodilatadoras [80], necessária para a circulação adequada e pele saudável. Ocorre em duas formas: ácida (ácido nicotínico, que nada tem a ver com a nicotina do tabaco), e amida (nicotinamida). O uso de ácido nicotínico sabidamente reduz os níveis de colesterol, mas está associado a diversos efeitos colaterais. Suplementos vitamínicos contêm nicotinamida, pois o ácido nicotínico produz uma curiosa liberação de histamina de mastócitos da face e nariz, causando um quadro semelhante à rinite alérgica. Nosso trabalho irá estudar a interação de nanotubos de carbono com moléculas de nicotinamida.

A vitamina B3 participa nos mecanismos de oxidação celular, intervém no aproveitamento normal dos prótidos pelo organismo, influencia o metabolismo do enxofre e tem sido usada como agente farmacológico possibilitando o metabolismo das gorduras, carboidratos e proteínas, além de ser antipelagra. Atua no funcionamento do sistema nervoso, nas funções cerebrais e na produção de ácido clorídrico para o sistema digestivo, além de ser eficaz no tratamento da esquizofrenia e outras doenças mentais [80]. Ajuda a prevenir e aliviar a dor de cabeça provocada por enxaqueca, reduz a pressão sangüínea alta e protege o fígado.

Além de suas funções bioquímica e terapêutica, a vitamina B3 também tem funções cosméticas. As formas ácida e amida, embora tenham a mesma função enquanto vitamina, possuem funções farmacológicas diferentes. Embora pouco estudada, a vitamina B3 pode ser utilizada em medicina estética. Pesquisadores supõem que a nicotinamida possa atuar diretamente nos mediadores de inflamação, podendo atuar até no tratamento da acne [81]. O uso de géis de nicotinamida apresenta como principal vantagem o fato de não induzir a resistência bacteriana, como no caso dos antibióticos tópicos. A nicotinamida apresenta-se, também, como um promissor agente hidratante e parece ter importante atividade antioxidante. Segundo relatos de especialistas, a nicotinamida tem demonstrado melhorar a capacidade da epiderme de reter a umidade cutânea e pacientes submetidos à

estudos relataram que a pele tornou-se mais macia, menos ressecada, havendo uma redução nas linhas mais finas, após o início do uso da nicotinamida. Foi mencionado também um efeito clareador e apresentado um estudo que demonstrou a redução da hiperpigmentação da pele em pacientes utilizando um creme de nicotinamida [82]. Além do mais, vem sendo investigada com bons resultados para acelerar o processo de cicatrização [81].

Outras aplicações para a vitamina B3 vêm sendo sugeridas, salientando a importância do nosso estudo em buscar novas rotas de associação deste fármaco com nanotubos de carbono, possibilitando assim, o surgimento de um novo veículo de entrega desta vitamina. A Figura 5.2 mostra a estrutura da vitamina B3, na forma nicotinamida.

5.2.1 Vitamina B3: Propriedades Estruturais e Eletrônicas

A geometria de equilíbrio calculada para a molécula de vitamina B3 (nicotinamida) isolada pode ser vista na Figura 5.2 (a), onde as principais distâncias de ligação entre os átomos (em Å) estão indicadas.

Os níveis de energia eletrônicos para a vitamina B3 estão esquematizados na Figura 5.2 (b), tendo os *plots* da densidade de carga ilustrados para o HOMO e para o LUMO. A diferença de energia entre os estados HOMO e LUMO (*gap*) observada neste caso é de 3,36 eV.

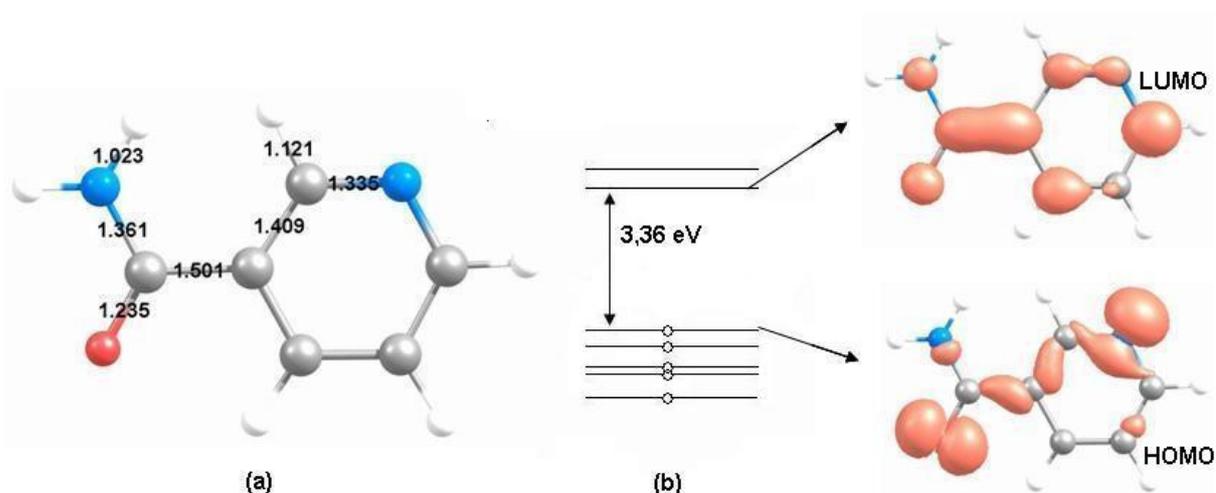


Figura 5.2: (a) Estrutura atômica relaxada para a vitamina B3 e (b) níveis de energia da vitamina B3 com as densidades de carga (isosuperfície de $0,003 e/\text{Å}^3$) para as regiões indicadas na figura. Cinza corresponde ao átomo de carbono, vermelho ao oxigênio, branco ao hidrogênio e azul ao nitrogênio. Estas cores serão tidas como padrão para todas as ilustrações deste capítulo.

Observa-se que a maior concentração de carga do HOMO está localizada sobre o átomo de oxigênio e nitrogênios da molécula, enquanto que o LUMO está distribuído sobre a molécula exceto nos átomos de hidrogênio. Desta forma, a partir da concentração de carga do HOMO, podemos usar estas regiões (próximas ao átomo de oxigênio ou nitrogênios) como centros de interação com os nanotubos, por exemplo.

5.2.2 Adsorção da Vitamina B3 no SWCN: Propriedades Estruturais e Eletrônicas

Com o objetivo de estudar a adsorção da molécula de vitamina B3 (nicotinamida) na superfície do SWCN, diversas configurações estruturais foram analisadas. As estruturas otimizadas mais estáveis para esta interação são mostradas na Figura 5.3.

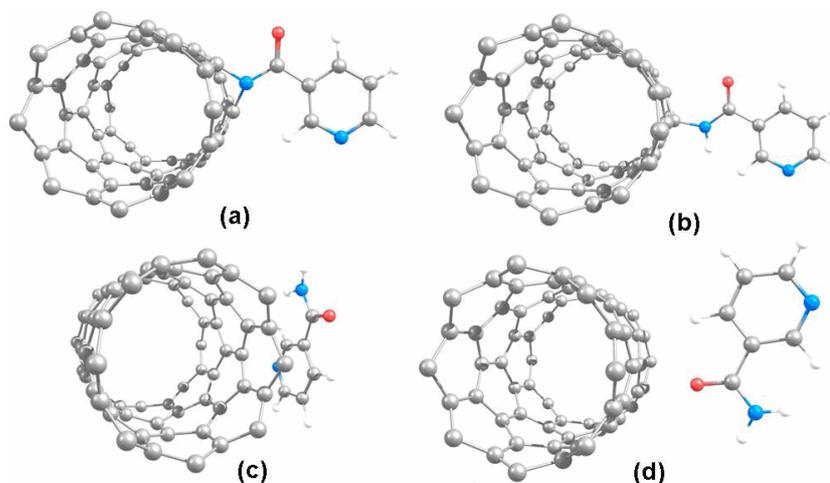


Figura 5.3: Estrutura atômica relaxada para (a) B-radical-2H, (b) B-radical-1H, (c) B-paralelo e (d) B-perpendicular.

A estrutura da Figura 5.3 (a), na qual chamaremos de B-radical-2H, corresponde à interação da molécula de vitamina B3 funcionalizada com o SWCN, onde a vitamina sofreu a remoção de dois átomos de hidrogênio do grupo amina, sendo aproximada do SWCN através do átomo de nitrogênio deste grupo. Foi simulada também, a interação do SWCN com a vitamina B3 funcionalizada com a retirada de apenas um átomo de hidrogênio do grupo amina, Figura 5.3 (b) (B-radical-1H), sendo aproximada da mesma forma que no arranjo B-radical-2H. Estas

duas configurações avaliadas podem ser obtidas experimentalmente via a reação do grupo amina com nanotubos [45].

A vitamina B3 pura interagindo com o SWCN (8,0) foi avaliada em duas diferentes configurações, como mostra a Figura 5.3 (c) e (d). Na Figura 5.3 (c) (B-paralelo), a vitamina B3 foi aproximada do SWCN através da parte cíclica da molécula e na Figura 5.3 (d) (B-perpendicular), foi aproximada por meio do átomo de oxigênio.

Na Tabela 5.1, as distâncias interatômicas relevantes para as configurações mais estáveis da molécula de vitamina B3 interagindo com o SWCN (8,0) são apresentadas. Para a configuração B-radical-2H, a distância entre o átomo de N e os átomos de C do nanotubo é de 1,39 Å, valor este que é cerca 18,80% maior que a distância carbono-nitrogênio no sistema HCN. Já para o sistema B-radical-1H a distância N-C é de 1,47 Å, que é 25,64% maior que a distância C-N em HCN. Para as configurações B-paralelo e B-perpendicular a menor distância entre o nanotubo e a molécula de vitamina B é de 2,70 e 2,46 Å, respectivamente.

Quando foi formado o sistema B-radical-2H, houve uma variação nas distâncias de ligação médias entre os átomos, tanto no SWCN quanto na molécula de vitamina B3. Ao ser estabelecida a ligação do átomo de nitrogênio da vitamina com dois átomos de carbono do tubo, a distância aproximada de 1,44 Å entre estes átomos de carbono passou a ser 2,20 Å. O afastamento entre estes átomos fez com que os outros átomos do tubo se rearranjassem, de modo que as ligações destes com os átomos adjacentes sofreram uma diminuição no comprimento (entre 0,01 e 0,04 Å, aproximadamente). Conseqüentemente, as outras ligações no tubo também sofreram pequenas variações de comprimento, de forma a compensar a deformação provocada pela ligação do SWCN com a vitamina B3. A distância entre o carbono e o nitrogênio da ligação com o tubo, na molécula de vitamina B3, sofreu um aumento de 0,02 Å aproximadamente, sendo que as outras ligações sofreram variações de 0,01 Å, em média, aumentando ou diminuindo.

No caso do sistema B-radical-1H, ao ocorrer a ligação entre o nitrogênio da vitamina com um carbono do tubo, houve um aumento das distâncias de ligação entre este átomo de carbono e os átomos vizinhos no SWCN; aumento este de 0,08 Å para duas ligações e de 0,07 Å para uma, aproximadamente. Logo, as ligações dos átomos vizinhos ao carbono da ligação com o nitrogênio com os átomos de carbono subseqüentes sofreram diminuições e assim, sucessivamente. Neste caso,

a molécula de vitamina B3 não sofreu alterações significativas, onde a maior variação ocorrida numa distância de ligação foi menor que 0,01 Å.

Tabela 5.1: Distâncias interatômicas e energias de ligação para as diferentes configurações da vitamina B3 interagindo com o SWCN.

Configuração	Ligação	Distância (Å)	E_{lig} (eV)
B-radical-2H	C _{tubo} -N	1,39	7,07
B-radical-1H	C _{tubo} -N	1,47	3,22
B-paralelo	C _{tubo} -O	2,70	0,24
B-perpendicular	C _{tubo} -O	2,46	0,04

Os valores de energia de ligação (calculados via equação (5.1)) obtidos para as diferentes configurações estudadas da vitamina B3 são apresentados na Tabela 5.1.

Para o caso da vitamina B3 funcionalizada adsorvendo no SWCN, obtivemos o valor de 7,07 eV para a energia de ligação da configuração B-radical-2H e 3,22 eV para B-radical-1H, valores estes que representam fortes interações. Para efeito de comparação, estes valores de energia de ligação a partir do N da vitamina B3 com os carbonos do tubo são muito similares aos obtidos com a remoção de dois ou um átomo de H da molécula de NH₃ (6,8 e 3,24 eV, respectivamente) usando os mesmos parâmetros de simulação. Este fato demonstra a forte interação entre o radical e o nanotubo, o que pode ser considerado como um processo de adsorção química similar ao observado para COOH e NH₂ em nanotubos [44,45].

Já as energias de ligação obtidas para as moléculas de vitamina B3 puras interagindo com o SWCN, nas configurações B-paralelo e B-perpendicular, são de 0,24 e 0,04 eV, respectivamente. Para a configuração B-paralelo, a energia de ligação indica um regime de adsorção física com interações entre orbitais π , também conhecidas como interações van der Waals [48,49,50]. Sabe-se que a LDA superestima as energias de ligação, mas é uma das aproximações que melhor descreve as interações do tipo van der Waals [48]. Um dos exemplos mais comuns é a interação entre camadas de grafeno no grafite, onde a GGA mostra uma energia de repulsão entre elas e a LDA fornece valores de energia muito próximos dos experimentais (< 0,35 eV) [48]. Por outro lado, a configuração B-perpendicular apresenta uma grande distância entre os sistemas interagentes, um compartilhamento de carga nulo e uma energia de ligação extremamente baixa, a qual é da ordem do limite de erro das nossas simulações (da ordem de 10^{-2} eV),

indicando que esta pode ser uma configuração meta-estável. A correção BSSE é importante nos cálculos de energia de ligação para interações fracas, e para comparação, o valor da energia de ligação encontrado para o sistema B-perpendicular, se fosse calculado sem a correção BSSE seria de 0,22 eV ao invés de 0,04 eV.

As estruturas eletrônicas de bandas para as configurações mais estáveis estudadas são apresentadas na Figura 5.4.

Na interação B-radical-2H, Figura 5.4 (b), não são observadas alterações na estrutura de bandas nas proximidades da energia de Fermi, apesar de existir uma forte interação, comparado com o nanotubo puro (Figura 5.4 (a)). Isto se deve ao fato de que o átomo de nitrogênio assume a conformação do SWCN, adaptando-se de forma a manter as ligações sp^2 entre os átomos do nanotubo. A Figura 5.5 (a) mostra plots de densidade de carga local para o HOMO e LUMO do sistema. Observa-se que estes estados eletrônicos estão delocalizados sobre a superfície do SWCN, sem contribuição na molécula de nicotinamida (vitamina B3), corroborando o fato de que o átomo de N é incorporado à superfície do nanotubo.

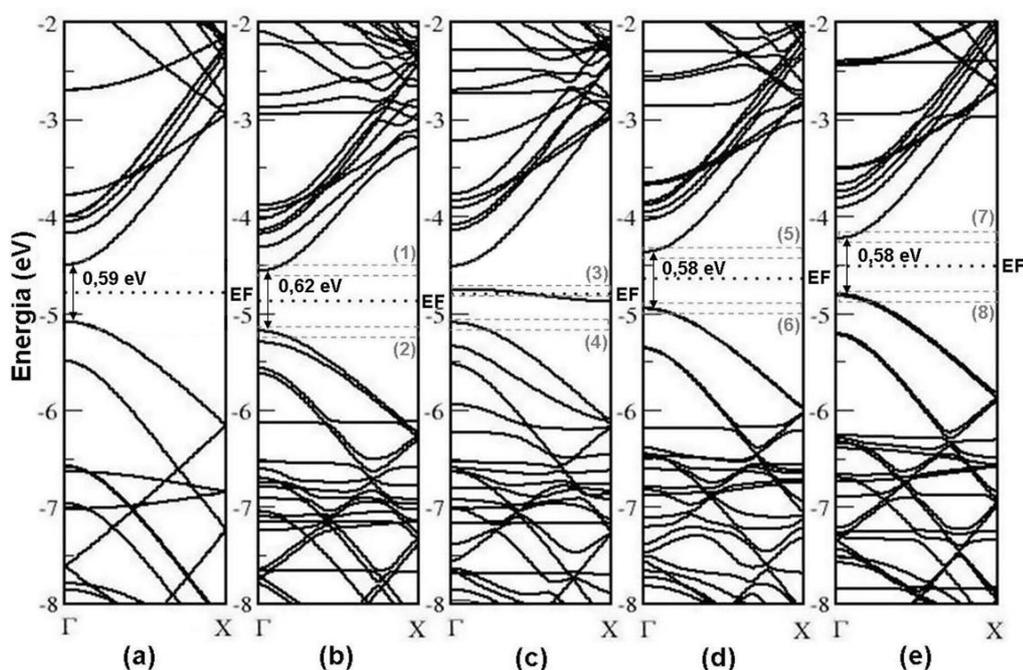


Figura 5.4: Estrutura de bandas eletrônicas para os sistemas (a) SWCN (8,0) puro, (b) B-radical-2H, (c) B-radical-1H, (d) B-paralelo e (e) B-perpendicular.

Para a interação B-radical-1H (Figura 5.4 (c)) há a formação de um estado semi-preenchido na região da energia de Fermi. Este nível é característico da rehibridização sp^3 do átomo de C que forma uma ligação covalente com a molécula

(átomo) adsorvida(o) [42]. A Figura 5.5 (b(3)) apresenta o *plot* da densidade de carga localizada no nível semi-preenchido na região da energia de Fermi. Este nível está localizado na superfície do SWCN e na região próxima a ligação do SWCN com a vitamina B3 funcionalizada.

As estruturas de bandas para os sistemas B-paralelo e B-perpendicular, Figuras 5.4 (d) e (e), não exibem nenhuma mudança significativa na estrutura de bandas na região próxima a energia de Fermi, confirmando a fraca interação das moléculas da vitamina B3 com a superfície do SWCN, como indicado pelos valores de energia de ligação. Comparando a estrutura de bandas do tubo puro (Figura 5.4 (a)) com as configurações B-paralelo e B-perpendicular (Figuras 5.4 (d) e (e), respectivamente) observamos que os níveis pertencentes à molécula, mais próximos da energia de Fermi, estão localizados em torno de 2 eV acima ou abaixo do nível de Fermi, em ambos os casos. *Plots* da densidade local de carga para os estados HOMO e LUMO das configurações B-paralelo e B-perpendicular são ilustrados nas Figuras 5.5 (c) e (d), onde se observa uma maior contribuição nos átomos de carbono do SWCN, com uma pequena contribuição no átomo de oxigênio nos dois casos.

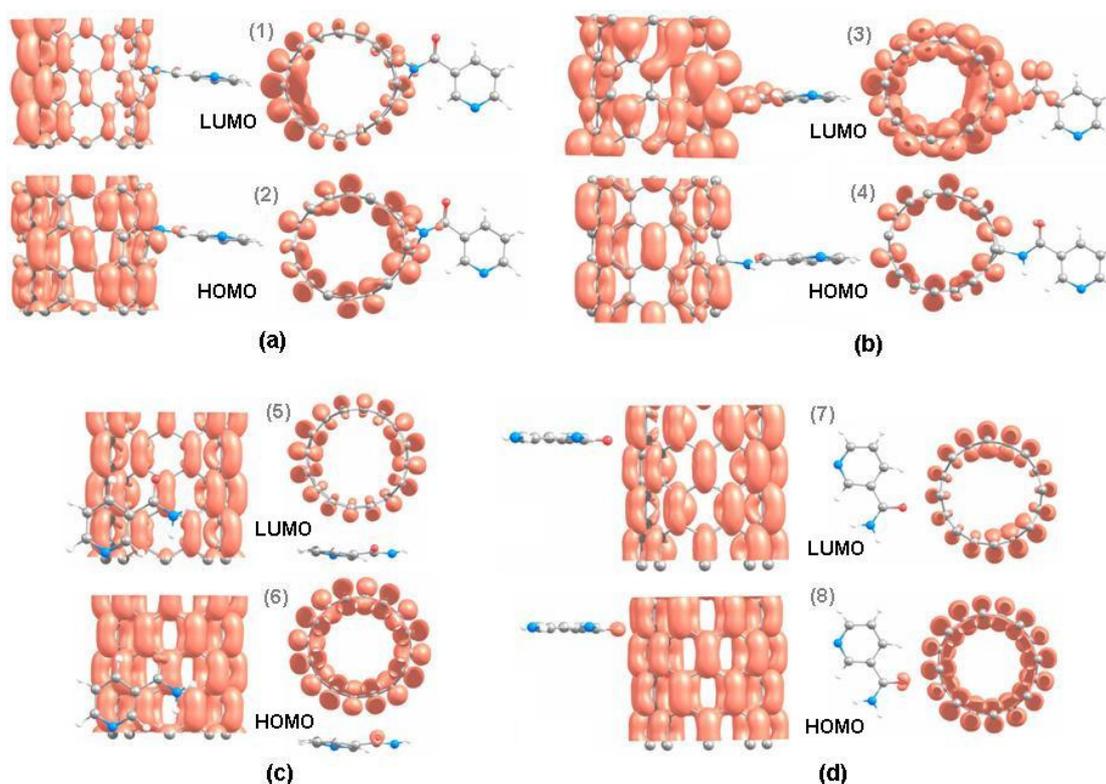
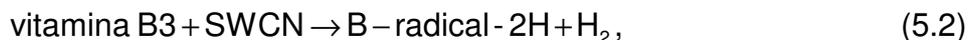


Figura 5.5: *Plots* da densidade de carga (isosuperfície de $0,0001 e/\text{Å}^3$) dos sistemas **(a)** B-radical-2H (regiões (1) e (2) da Figura 5.5 (b)), **(b)** B-radical-1H ((3) e (4) da Figura 5.5 (c)), **(c)** B-paralelo ((5) e (6) da Figura 5.5 (d)) e **(d)** B-perpendicular ((7) e (8) da Figura 5.5 (e)).

Cálculos de energia total também foram realizados para avaliar duas possíveis rotas de obtenção do sistema B-radical. As duas reações são esquematizadas como:



Onde iniciamos o processo com SWCN e vitamina B3 originando a estrutura B-radical-2H (equação (5.2)) mais o produto H_2 ou B-radical-1H (equação (5.3)) mais o produto $\frac{1}{2}\text{H}_2$. Considerando o balanço energético entre os reagentes e os produtos desta reação, obtivemos que ambas as reações são exotérmicas por 2,09 e 1,15 eV, respectivamente, sugerindo a possibilidade deste processo do ponto de vista energético, sem considerar a cinética da reação envolvida.

A partir dos resultados obtidos, observa-se que usando o tubo e a molécula de vitamina B3 não funcionalizada, ocorre uma interação fraca, em um regime de adsorção física, como observado na interação de outras moléculas orgânicas com SWCNs [43,44,48]. Já nos casos da molécula modificada quimicamente, com a remoção de um ou dois hidrogênios, tem-se a formação de uma ligação covalente modificando a configuração estrutural do nanotubo original.

Do ponto de vista das propriedades eletrônicas, para as configurações com a vitamina B3 pura (B-paralelo e B-perpendicular) não se observa nenhuma mudança abrupta na região da energia de Fermi. Entretanto, para a configuração B-radical-1H, observa-se a presença de um nível semi-preenchido na região do nível de Fermi. Notamos que este fato é devido à quebra de simetria do tubo originada pela forte interação entre um carbono do SWCN e o nitrogênio da vitamina. Já para o caso da vitamina funcionalizada na configuração B-radical-2H, a estrutura eletrônica semicondutora original do tubo é recuperada em relação à configuração B-radical-1H, já que o átomo de nitrogênio é incorporado na superfície do SWCN restaurando a sua simetria.

Com base nestes resultados, podemos concluir que os nanotubos de carbono podem ser usados para a adsorção física ou química da vitamina B3 e que suas propriedades eletrônicas e estruturais são sensíveis à forma como a vitamina é adsorvida.

5.3 Interação de nanotubos de carbono com moléculas de vitamina C (ácido ascórbico)

A vitamina C (também conhecida como ácido ascórbico) é uma das 13 principais vitaminas que fazem parte de um grupo de substâncias químicas complexas necessárias para o funcionamento adequado do organismo. É uma molécula hidrossolúvel, usada na hidroxilação de várias outras em reações bioquímicas nas células. Sua principal função é a hidroxilação do colágeno, ajudando as células do organismo (incluindo ossos, dentes, gengivas, tendões, ligamentos e vasos sanguíneos) a crescer e permanecer saudáveis. Também ajuda o organismo a responder à infecção e ao stress emocional ou físico, além de auxiliar na utilização eficiente de ferro. Além disso, é um poderoso antioxidante, sendo usado para transformar os radicais livres (responsáveis pelo envelhecimento) de oxigênio em formas inertes, amplamente usada em tratamentos da pele [83,84,85]. É também usada na síntese de algumas moléculas que servem como hormônios ou neurotransmissores.

O ácido ascórbico está envolvido no desenvolvimento do tecido conjuntivo, no processo de cicatrização e recuperação após queimaduras e ferimentos, na resistência às infecções e na redução de inflamações. É importante na resposta imune, em reações alérgicas, na produção de linfócitos e glóbulos brancos e na respiração celular. Pode diminuir os riscos de doenças coronárias e alguns tipos de câncer, além de estimular as glândulas supra-renais e proteger os vasos sanguíneos, atuando como redutor de triglicérides e colesterol. Além de todos esses benefícios, o ácido ascórbico desintoxica o corpo e ajuda a reduzir efeitos colaterais de algumas drogas e poluentes.

O ácido ascórbico presente em frutas e legumes é destruído por temperaturas altas por um período prolongado. Também sofre oxidação irreversível, perdendo a sua atividade biológica, em alimentos frescos guardados por longos períodos.

Encontrada em cremes de manipulação ou industrializada, a vitamina C é utilizada como despigmentante clareando manchas leves, protege a pele do sol prevenindo o fotoenvelhecimento [83,84,85], e, por estimular a produção de colágeno, diminui rugas finas e flacidez leve. É indicada, principalmente, para pessoas que apresentam linhas de expressão, rugas e alguns outros danos causados por alta exposição ao sol. Geralmente é bem tolerada, podendo ser usada

inclusive no tratamento das linhas ao redor dos olhos. Ao contrário dos ácidos, não provoca irritação ou vermelhidão, além de não deixar a pele sensível ao sol. Mas nem tudo é perfeito; a duração de seu princípio ativo é curta. A vitamina C é bastante instável e sua utilização tópica deve contemplar sua atuação no tecido conjuntivo, devendo, para tanto, penetrar na pele. Isso se deve ao fato de haver inúmeras variáveis, tais como pH, peso molecular, veículo, percentagem do derivado ascórbico viável na derme, para citar apenas algumas, o que dificulta o desenvolvimento de um produto para aplicação tópica de ácido ascórbico [86].

Apesar de existirem muitos cremes com vitamina C, só alguns grandes laboratórios têm tecnologia para produzir um produto que seja eficiente. Devido a esta instabilidade e às dificuldades encontradas no desenvolvimento de produtos, é de extrema relevância estudar a combinação da molécula da vitamina C com outros materiais, como os nanotubos de carbono.

5.3.1 Vitamina C: Propriedades Estruturais e Eletrônicas

A geometria de equilíbrio calculada para a molécula de vitamina C isolada pode ser vista na Figura 5.6 (a), onde as principais distâncias de ligação entre os átomos estão indicadas.

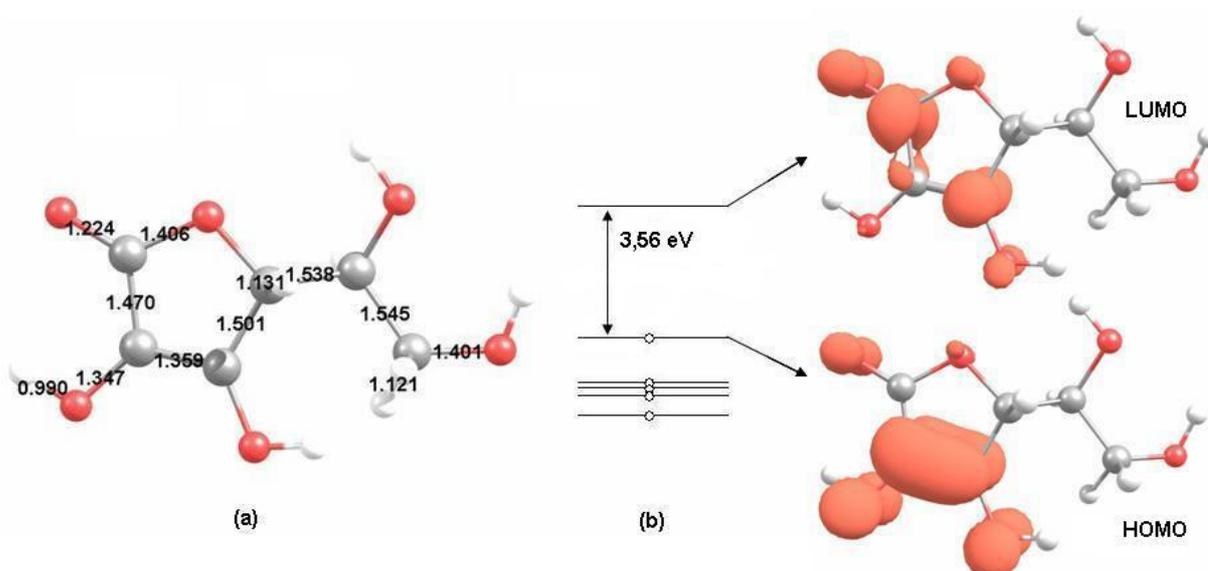


Figura 5.6: (a) Estrutura atômica relaxada para a vitamina C e (b) níveis de energia da vitamina C com as densidades de carga (isosuperfície de 0,0008 $e/\text{Å}^3$) para as regiões indicadas na figura.

A Figura 5.6 (b) ilustra um esquema para os níveis de energia eletrônicos com

uma diferença HOMO – LUMO de 3,56 eV. Os *plots* da densidade de carga para o HOMO e para o LUMO também são apresentados onde a distribuição de carga não é uniforme ao longo da molécula.

5.3.2 Adsorção da Vitamina C no SWCN: Propriedades Estruturais e Eletrônicas

Para a observação da adsorção da molécula de vitamina C no SWCN, também diversas configurações iniciais para estes arranjos foram analisadas. A Figura 5.7 ilustra as estruturas mais estáveis obtidas as quais foram completamente otimizadas.

Na Figura 5.7 (a) (C-radical), a estrutura corresponde à interação da molécula da vitamina C funcionalizada com o SWCN, onde a vitamina teve um átomo de hidrogênio retirado do grupo hidroxila, sendo direcionada ao SWCN através do oxigênio deste grupo. Esta configuração pode ser obtida através da reação do grupo hidroxila com o nanotubo conforme mostra a referência [45].

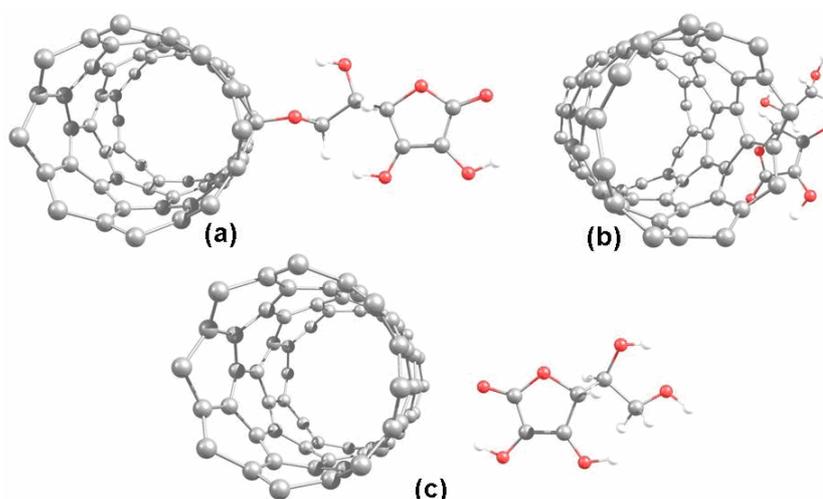


Figura 5.7: Estrutura atômica relaxada para (a) C-radical, (b) C-paralelo e (c) C-perpendicular.

Duas configurações distintas foram avaliadas para vitamina C interagindo com o SWCN, conforme a Figura 5.7 (b) e (c). A estrutura da Figura 5.7 (b) (C-paralelo) ilustra a aproximação da vitamina C com relação ao SWCN através da parte cíclica da molécula e a estrutura da Figura 5.7 (c) (C-perpendicular), ilustra a aproximação do oxigênio da vitamina C com a superfície do SWCN.

A Tabela 5.2 lista as distâncias interatômicas relevantes para as

configurações mais estáveis das interações entre a vitamina C e o SWCN (8,0) estudadas.

Para a configuração C-radical, a distância entre os átomos de C do SWCN e o átomo de O da vitamina C é de apenas 1,45 Å. No caso dos sistemas C-paralelo e C-perpendicular, as menores distâncias entre o SWCN e a molécula de vitamina C são 2,37 Å e 2,59 Å, respectivamente.

Tabela 5.2: Distâncias interatômicas e energias de ligação para as diferentes configurações da interação da vitamina C com o SWCN.

Configuração	Ligação	Distância (Å)	E _{lig} (eV)
C-radical	C _{tubo} -O	1,45	2,11
C-paralelo	C _{tubo} -H	2,37	0,29
C-perpendicular	C _{tubo} -O	2,59	0,10

Quando foi formado o sistema C-radical, também ocorreram variações nas distâncias de ligação médias entre os átomos, tanto no SWCN quanto na molécula de vitamina C. Ao ser estabelecida a ligação do átomo de oxigênio da vitamina com o átomo de carbono do tubo, houve um aumento das distâncias de ligação entre este carbono e os átomos vizinhos no SWCN; aumento este de 0,08 Å para duas ligações e de 0,06 Å para uma, aproximadamente. Assim sendo, as ligações entre os átomos vizinhos ao carbono da ligação com o oxigênio e os átomos de carbono subsequentes sofreram diminuições e, sucessivamente, as ligações foram sofrendo variações cada vez menores. As ligações na vitamina C opostas à região de interação com o SWCN foram as que sofreram as maiores variações, onde as mais expressivas foram as ligações C-C (diminuição de 0,03 Å, aproximadamente) e C-O (diminuição de 0,05 Å, aproximadamente), na parte cíclica da molécula.

No estudo da adsorção da vitamina C funcionalizada no SWCN (configuração C-radical), foi obtido o valor de 2,11 eV para a energia de ligação, o que representa uma forte interação, também denominada adsorção química.

Já no caso das moléculas de vitamina C puras interagindo com o SWCN, foram obtidos os valores de 0,29 e 0,10 eV para a energia de ligação dos sistemas C-paralelo e C-perpendicular, respectivamente. Estes valores indicam que o sistema na configuração C-paralelo está sob um regime de adsorção física e na configuração C-perpendicular pode ser um sistema numa configuração meta-estável (para comparação, o valor da energia de ligação para C-perpendicular seria de 0,22 ao invés de 0,10 eV, se fosse calculado sem correção BSSE).

O comportamento para estas duas últimas configurações é similar ao encontrado para os sistemas das vitaminas B3 -paralelo e -perpendicular.

As estruturas eletrônicas de bandas com seus respectivos *gaps* de energia para as diferentes configurações de interação são apresentadas na Figura 5.8.

A interação da vitamina C no sistema C-radical (Figura 5.8 (b)) modifica a estrutura de bandas próxima ao nível de Fermi, removendo a degenerescência dos níveis do tubo original (Figura 5.8 (a)). Esta quebra da degenerescência é devido à quebra de simetria translacional do SWCN. A estrutura eletrônica do nível semi-preenchido possui uma dispersão da ordem de 0,24 eV. Observamos que o defeito sp^3 na parede do SWCN é responsável pela indução deste estado parcialmente ocupado em torno do nível de Fermi, mesmo efeito observado para a interação do SWCN com a vitamina B3 sem um átomo de hidrogênio (B-radical-1H). O *plot* da densidade de carga para esta banda (Figura 5.9 (a(1))) mostra que este estado é localizado no SWCN com maior contribuição na região próxima à ligação com a molécula de vitamina C funcionalizada. O *plot* mostrado na Figura 5.9 (a(2)), que também inclui parte da banda mostrada na Figura 5.8 (b) a qual possui uma maior contribuição de cargas na região próxima da ligação SWCN-vitamina C.

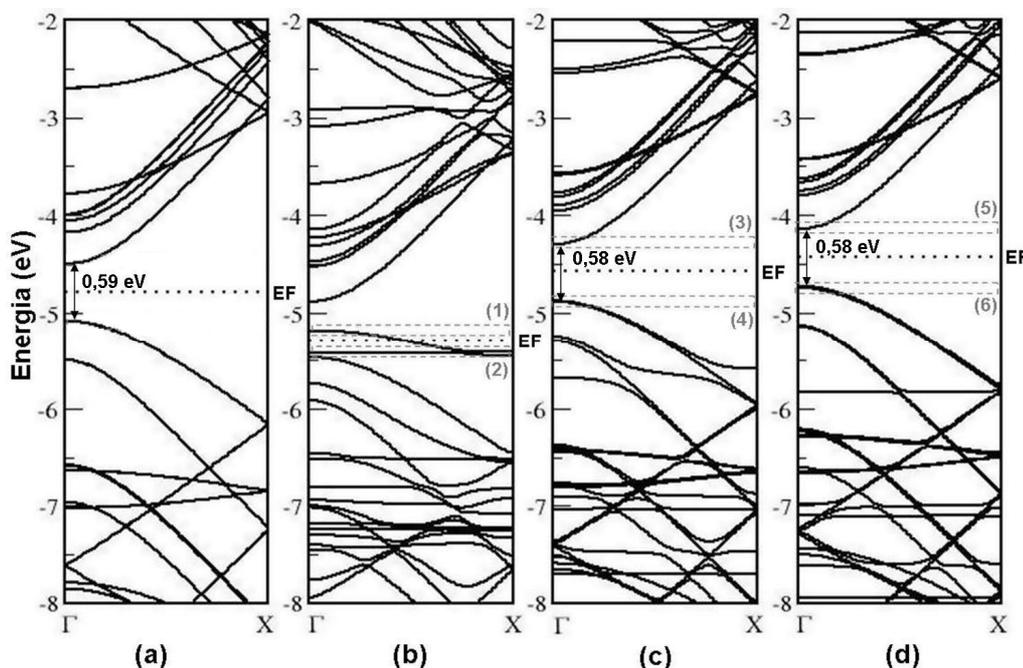


Figura 5.8: Estrutura de bandas eletrônicas para os sistemas (a) SWCN (8,0) puro, (b) C-radical, (c) C-paralelo e (d) C-perpendicular.

As estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas C-paralelo e C-

perpendicular, Figuras 5.8 (c) e (d), são similares às observadas para os sistemas B-paralelo e B-perpendicular, não apresentando nenhuma alteração expressiva nas bandas próximas ao nível de Fermi, ratificando a energia de ligação que representa uma interação física das moléculas de vitamina C com o SWCN. Os *plots* da densidade de carga para o HOMO e LUMO são ilustrados na Figura 5.9 (b) e (c), onde mostram que existe apenas uma pequena contribuição dos átomos de oxigênio mais próximos do tubo, prevalecendo a contribuição de carga dos átomos de carbono do SWCN.

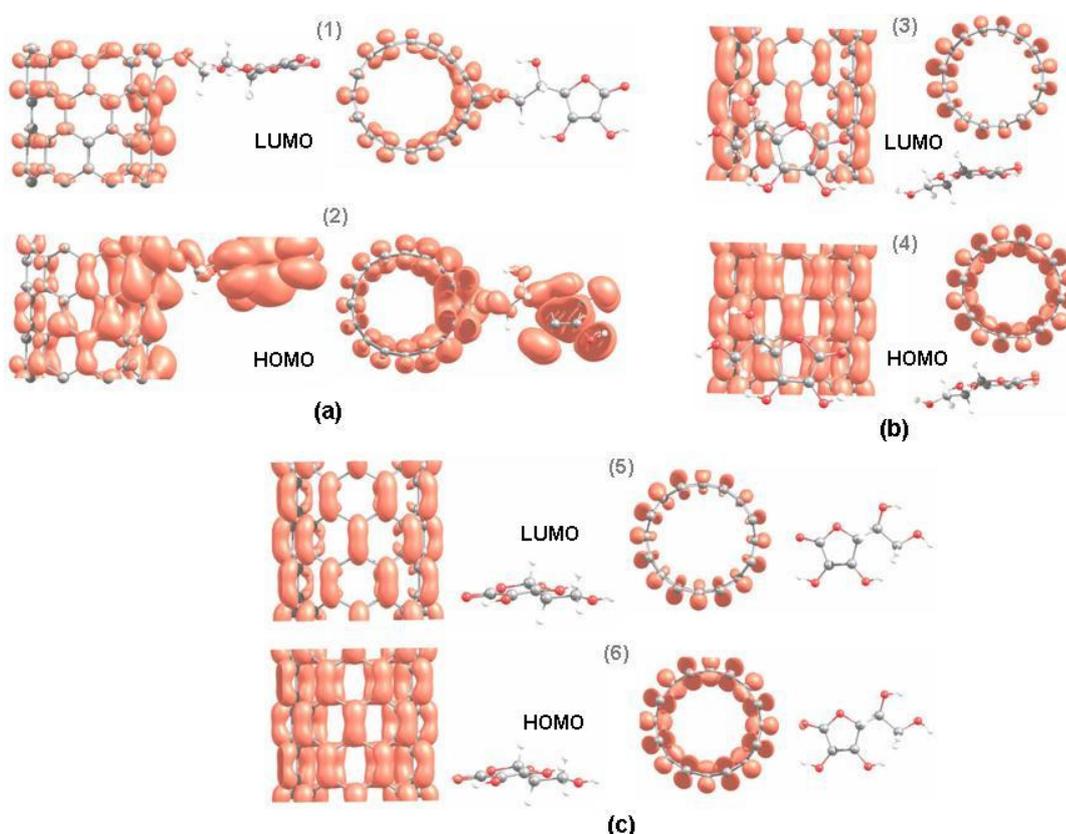


Figura 5.9: *Plots* da densidade de carga (isosuperfície de $0,0001 e/\text{Å}^3$) para os sistemas (a) C-radical (regiões (1) e (2) da Figura 5.9 (b)), (b) C-paralelo ((3) e (4) da Figura 5.9 (c)) e (c) C-perpendicular ((5) e (6) da Figura 5.9 (d)).

Assim como para avaliar duas rotas de obtenção do sistema B-radical foram realizados cálculos de energia total, cálculos semelhantes também foram realizados para a obtenção do sistema C-radical. A reação para a interação do SWCN com a vitamina C funcionalizada é esquematizada sendo



A reação (5.4) descreve uma reação exotérmica (aproximadamente 1,73 eV, obtido

através do balanço energético, desconsiderando a cinética da reação), o que indica que este processo também é energeticamente possível, assim como no caso das funcionalizações consideradas na vitamina B3.

Com base nos resultados encontrados, observa-se que a interação de um tubo com uma molécula de vitamina C não funcionalizada ocorre fracamente, num regime de adsorção física. Entretanto, quando a molécula de vitamina C é quimicamente modificada e interage com o nanotubo, ocorre a formação de uma ligação covalente, o que acarreta mudanças na conformação estrutural do nanotubo original, similarmente ao observado para as interações da vitamina B3 com SWCN.

Não são observadas alterações abruptas nas proximidades do nível de Fermi das estruturas eletrônicas de bandas para as configurações em que a vitamina C é considerada pura. Porém, na interação com a vitamina C funcionalizada, o comportamento é análogo ao observado para o sistema B-radical-1H, onde ocorre a formação de um estado semi-preenchido próximo ao nível de Fermi, induzido por um defeito sp^3 na parede do SWCN. Um estudo semelhante ao nosso corrobora o resultado encontrado para a fraca interação dos sistemas em que a vitamina C é utilizada interagindo com fulerenos [78]. O referido trabalho [78] mostra que para o caso da vitamina C pura interagindo com o C_{60} funcionalizado com grupos carboxila uma interação num regime de adsorção física é observada, com energia de ligação em torno de 0,16 eV, sugerindo que a ligação não-covalente seria uma vantagem em aplicações no carregamento de fármacos [78].

Desta forma, observa-se, a partir do nosso trabalho teórico, que a vitamina C pode adsorver com o SWCN em um regime de interação física (com sua estrutura regular) ou química (quando retirado um hidrogênio).

6 CONCLUSÕES

Devido às suas características singulares, os nanotubos de carbono estão sendo estudados intensamente para possíveis usos em muitos campos de interesse. Os nanotubos de carbono têm sido investigados para uso em detecção ou transporte de moléculas tanto em regimes de adsorção física como química. Desta forma, abre-se a possibilidade de utilizar SWCNs na composição de sistemas de entrega ou sensores de fármacos, o que tem sido um grande desafio para pesquisas tanto teóricas quanto experimentais.

Assim sendo, a presente Dissertação objetivou estudar a adsorção das moléculas puras e funcionalizadas das vitaminas B3 e C na superfície de SWCNs (8,0) semicondutores, via cálculos de primeiros princípios.

Nossos resultados mostraram que a interação das vitaminas B3 e C com os SWCNs depende fortemente da funcionalização dessas moléculas. Para as configurações em que as vitaminas puras são posicionadas paralelamente e perpendicularmente com relação ao tubo a adsorção ocorre em um regime de interação física (interação fraca) onde as energias de ligação são menores que 0,30 eV. Por outro lado, observamos que no caso das vitaminas B3 e C funcionalizadas a adsorção destas no nanotubo se dá via formação de uma ligação covalente (adsorção química).

A adsorção física das vitaminas B3 e C no SWCN não provoca mudanças significativas nas propriedades eletrônicas na região próxima a energia de Fermi do nanotubo (8,0) original. Entretanto, para a adsorção química das vitaminas no tubo, notamos que as variações nas propriedades eletrônicas são dependentes da forma como as moléculas são funcionalizadas no SWCN. Deste modo, no caso em que somente um H é removido da estrutura química da vitamina B3 ou C, níveis semi-preenchidos são observados na região da energia de Fermi. Porém, quando removemos dois H do grupo amina da vitamina B3 e adsorvemos ao nanotubo, notamos que a estrutura eletrônica do SWCN semicondutor é recuperada devido a incorporação do nitrogênio da vitamina na superfície do tubo.

A partir dos resultados avaliados nesta Dissertação, duas questões tornam-se relevantes:

(i) avaliando as vitaminas B3 e C puras interagindo com os SWCNs observa-se uma interação fraca, mas estável quimicamente, comparável com outros resultados teóricos encontrados na literatura [48,50,78,87]. Este tipo de interação é extremamente interessante de forma que o sistema adsorvedor seja mantido conectado ao seu carreador (neste caso o SWCN) sem modificações nos seus princípios ativos originais e podendo ser facilmente removido dos nanotubos, o que é considerado uma propriedade básica para entrega de fármacos. Vale ressaltar que o nanotubo é hidrofóbico, portanto, as vitaminas B3 e C puras adsorvidas em água poderiam interagir fisicamente com os SWCNs.

(ii) partindo-se de configurações onde as vitaminas B3 ou C funcionalizadas estão ligadas ao SWCN, altera-se as propriedades eletrônicas originais do tubo, podendo este ser usado como um agente seletivo para identificação de modificações em moléculas de fármacos.

O estudo de nanotubos de carbono certamente constitui um vasto campo de pesquisas e aplicações tecnológicas, sendo que algumas áreas de pesquisa permanecem ainda pouco exploradas. Almejamos que este trabalho contribua com as possibilidades de aplicação dos nanotubos de carbono para sistemas transportadores de vitaminas ou sensores destas moléculas para o desenvolvimento de novas tecnologias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain e H. A. Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments*, Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [4] F. A. Carey, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, Charlottesville (2000).
- [5] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York (1996).
- [6] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 662 (1947).
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubons, I. V. Grigorieva e A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [8] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov e A. K. Geim, *PNAS* **102**, 10451 (2005).
- [9] Disponível em: <http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/index.html>.
- [10] S. Iijima e T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [11] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez e R. Beyers, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [12] L. Langer, L. Stockman, J. P. Heremans, V. Bayot, C. H. Olk, C. Van Haesendonck, Y. Bruynseraede e J. P. Issi, *J. Mater. Res.* **9**, 927 (1994).

- [13] Y. Nakayama, S. Akita e Y. Shimada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L10 (1995).
- [14] P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex e D. Trauth, *Science* **265**, 1212 (1994).
- [15] R. S. Ruoff e D. C. Lorents, *Carbon* **33**, 925 (1995).
- [16] P. Kim, L. Shi, A. Majumbar e P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 215502 (2001).
- [17] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (1998).
- [18] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim e C. M. Lieber, *Nature* **391**, 62 (1998).
- [19] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
- [20] J. A. Schwarz, C. I. Contescu e K. Putyera, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker, New York (2004).
- [21] M. Meyyappan, *Carbon Nanotubes: Science and Applications*, CCR Press, Boca Raton (2005).
- [22] A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche e J.-P. Salvetat, *Understanding Carbon Nanotubes: From Basics to Applications*, Springer, Berlin (2006).
- [23] S. K. Smart, A. I. Cassady, G. Q. Lu e D. J. Martin, *Carbon* **44**, 1034 (2006).
- [24] L. Lacerda, A. Bianco, M. Prato e K. Kostarelos, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **58**, 1460 (2006).
- [25] G. Jia, H. Wang, L. Yan, X. Wang, R. Pei, T. Yan, Y. Zhao e X. Guo, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1378 (2005).
- [26] C. Journet e P. Bernier, *Appl. Phys. A* **67**, 1 (1998).
- [27] X. Sun, W. Bao, Y. Lv, J. Deng e X. Wang, *Mater. Lett.* **61**, 3956 (2007).

- [28] M. Keidar, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 2388 (2007).
- [29] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer e R. E. Smalley, Science **273**, 483 (1996).
- [30] B. I. Yakobson e R. E. Smalley, Am. Scient. **85**, 324 (1997).
- [31] H. Dai, Surf. Sci. **500**, 218 (2002).
- [32] R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E. C. Dickey e J. Chen, Chem. Phys. Lett. **303**, 467 (1999).
- [33] S. C. Lyu, B. C. Liu, T. J. Lee, Z. Y. Liu, C. W. Yang, C. Y. Park e C. J. Lee, Chem. Commun., **6**, 734 (2003).
- [34] L. C. Venema, J. W. G. Wildöer, C. Dekker, A. G. Rinzler e R. E. Smalley, Appl. Phys. A **66**, S153 (1998).
- [35] J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu, R. W. Cohn, P. C. Eklund, D. T. Colbert, R. E. Smalley e R. C. Haddon, J. Phys. Chem. B **105**, 2525 (2001).
- [36] M. Endo, S. Iijima e M. S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes*, Pergamon, London (1996).
- [37] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito e A. Jorio, Physics Reports **409**, 47 (2005).
- [38] A. G. Souza Filho, A. Jorio, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, R. Saito e M. S. Dresselhaus, Nanotechnology **14**, 1130 (2003).
- [39] A. Hagen e T. Hertel, Nano Lett. **3**, 383 (2003).
- [40] H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie e M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **84**, 2917 (2000).
- [41] S. B. Fagan, L. B. da Silva e R. Mota, Nano Lett. **3**, 289 (2003).

- [42] M. V. Veloso, A. G. Souza, J. Mendes, S. B. Fagan e R. Mota, *Chem. Phys. Lett.* **430**, 71 (2006).
- [43] I. Zanella, S. B. Fagan, R. Mota e A. Fazzio, *Chem. Phys. Lett.* **439**, 348 (2007).
- [44] A. G. Souza e S. B. Fagan, *Quim. Nova* **30**, 1695 (2007).
- [45] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco e M. Prato, *Chem. Rev.* **106**, 1105 (2006).
- [46] B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag, Berlin (2004).
- [47] C. Klumpp, K. Kostarelos, M. Prato e A. Bianco, *Biochim. Biophys. Acta* **1758**, 404 (2006).
- [48] F. Tournus, S. Latil, M. I. Heggie e J. -C. Charlier, *Phys. Rev. B* **72**, 075431 (2005).
- [49] S. B. Fagan, E. J. G. Santos, A. G. Souza, J. Mendes e A. Fazzio, *Chem. Phys. Lett.* **437**, 79 (2007).
- [50] S. B. Fagan, A. G. Souza, J. O. G. Lima, J. Mendes, O. P. Ferreira, I. O. Mazali, O. L. Alves e M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.* **4**, 1285 (2004).
- [51] Y.-P. Sun, K. Fu, Y. Lin e W. Huang, *Acc. Chem. Res.* **35**, 1096 (2002).
- [52] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis e R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **35**, 1105 (2002).
- [53] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny e S. S. Wong, *Adv. Mat.* **17**, 17 (2005).
- [54] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón e D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 2745 (2002).
- [55] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*, Livraria da Física, São Paulo (2004).

[56] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Urbana-Champaign (2004).

[57] S. B. Fagan, *Funcionalização de Nanotubos de Carbono: uma Abordagem de Primeiros Princípios*, Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Maria (2003).

[58] M. Born e J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)* **84**, 457 (1927).

[59] W. A. Lester, Jr., R. N. Barrett, *Encycl. Comput. Chem.* **3**, 1735 (1998).

[60] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).

[61] Disponível em: <http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/index.html>.

[62] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).

[63] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

[64] R. M. Dreizler e E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer, Berlin (1990).

[65] D. M. Ceperly e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).

[66] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).

[67] J. -C. Charlier, X. Gonze e J. -P. Michenaud, *Carbon* **32**, 289 (1994).

[68] L. A. Girifalco e M. Hodak, *Phys. Rev. B* **65**, 125404 (2002).

[69] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

[70] R. G. Amorin, *Cálculos de Primeiros Princípios para o BaO*, Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos (2005).

- [71] G. P. Kerker, J. Phys. C **13**, L189 (1980).
- [72] D. M. Bylander e L. Kleinman, Phys. Rev. B **36**, 3229 (1987).
- [73] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [74] N. Troullier e J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [75] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [76] P. W. Barone, S. Baik, D. A. Heller e M. S Strano, Nat. Mater. **4**, 86 (2005).
- [77] S. C. S. M. Hoelzel, C. C. Hussein e O. E. D. Rodrigues, *Atividade Antioxidante de Nanotubos de carbono funcionalizados com ácido salicílico (SWNT-AS)*, Resumos – II Workshop em Nanociências (2007).
- [78] I. Zanella, S. Guerini, V. Lemos e J. Mendes, J. Comp. Theor. Nanosci. (Aceito para publicação).
- [79] S. F. Boys e F. Bernardi, Mol. Phys. **19**, 553 (1970).
- [80] A. Lin e C. J. Hudson, Prostaglandins, Leukot. and Essent. Fatty Acids **55**, 17 (1996).
- [81] W. Gehring, J. Cosmet. Dermatol. **3**, 88 (2004).
- [82] Disponível em: < <http://www.consultoriafarmaceutica.com.br/Cosmec%EAuticos.htm>>.
- [83] K. L. Keller e N. A. Fenske, J. Am. Acad. Dermatol. **39**, 611 (1998).
- [84] E. Nicolaidou e A. D. Katsambas, Clin. Dermatol. **18**, 94 (2000).
- [85] Z. D. Draelos, Curr. Probl. Dermatol. **12**, 235 (2000).

[86] S. R. Pinnell, H. Yang, M. Omar, N. M. Riviere, H. V. Debuys, L. C. Walker, Y. Wang e M. Levine, *Dermatol. Surg.* **27**, 137 (2001).

[87] M. Simeoni, C. De Luca, S. Picozzi, S. Santucci e B. Delley, *J. Chem. Phys.* **122**, 214710 (2005).

APÊNDICE A: Publicações relacionadas com a Dissertação

[1] **Vivian M. de Menezes**, Solange B. Fagan, I. Zanella e R. Mota. *Nicotinamide and ascorbic acid molecules interacting with carbon nanotubes: first principles calculation* (Submetido para publicação na revista Chemical Physics Letters).

[2] **Vivian M. de Menezes**, I. Zanella, Solange B. Fagan, R. Mota e A. Fazzio. *Ab initio study of pristine and carboxylated carbon nanotubes interacting with nimesulide molecules*. In: XXX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2007, São Lourenço – MG. **Programas e Resumos – XXX ENFMC**, 2007.

[3] **Vivian M. de Menezes**, Solange B. Fagan e I. Zanella. *Estudo Ab Initio da interação de nanotubos de carbono com moléculas de vitamina B3*. In: II Workshop em Nanociências, 2007, Santa Maria – RS. **Resumos – II Workshop em Nanociências**, 2007.