



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS



Mirele Bastos

**Modelagem computacional de nanotubos de carbono como
nanofiltros e nanosensores para controle ambiental: um
estudo de Primeiros Princípios**

Alfenas, MG

2013

MIRELE BASTOS

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DE NANOTUBOS DE CARBONO
COMO NANOFILTROS E NANOSENSORES PARA CONTROLE
AMBIENTAL: UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química. **Área de concentração:** Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Ihosvany Camps Rodriguez

Alfenas - MG

2013

Bastos, Mirele.

Modelagem computacional de nanotubos de carbono como nanofiltros e nanosensores para controle ambiental: um estudo de primeiros princípios / Mirele Bastos. - 2013.

114 f. -

Orientador: Ihosvany Camps Rodriguez.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2013.

Bibliografia.

1. Níquel. 2. Cádmió. 3. Chumbo. 4. Nanotubos de Carbono. 5. Simulação por Computador. I. Camps Rodriguez, Ihosvany. II. Título.

CDD: 541.3

Mirele Bastos

Modelagem Computacional de Nanotubos de Carbono como Nanofiltros e
Nanosensores para Controle Ambiental: Um Estudo de Primeiros Princípios

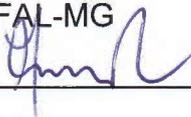
A Banca Examinadora abaixo assinada aprova o Exame de Defesa de Mestrado apresentado ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química.

Aprovada em:

Profº. Dr. Ihosvany Camps Rodriguez (Orientador)

Instituto de Química – UNIFAL-MG

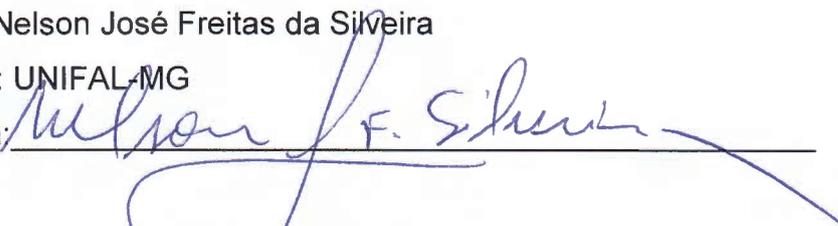
Assinatura: _____



Profº. Dr. Nelson José Freitas da Silveira

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: _____



Profº. Dr. Teodorico de Castro Ramalho

Instituição: UFLA

Assinatura: _____



Aos meus pais e a meu esposo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. I. Camps, pela orientação em cinco anos de trabalhos juntos, por todos os ensinamentos que envolvem desde a Química computacional aos princípios para formação de uma pesquisadora, obrigada também pela ajuda e discussões no desenvolvimento deste trabalho e por todas as oportunidades oferecidas.

Ao corpo docente, discente, técnico e administrativo do Instituto de Química e Ciências Exatas da UNIFAL-MG.

À Capes pela bolsa concedida.

Ao CNPq e Fapemig pelo suporte financeiro.

Ao CENAPAD-SP pelo valioso suporte computacional para realização de parte dos cálculos envolvidos neste trabalho.

Agradeço também ao que é essencial em minha vida:

A Deus.

Meu porto seguro, meus pais, Marlene e Levi, e meus irmãos, Cyro e Amanda.

Ao meu esposo Rulian, pelo amor e carinho e por sempre estar ao meu lado em todos os momentos.

E a todos que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Nas últimas décadas, com o avanço industrial e tecnológico e a falta de cuidado no descarte dos resíduos tóxicos gerados para o meio ambiente, como por exemplo, os metais pesados níquel, cádmio, chumbo, crômio, cobre, mercúrio, zinco e manganês tem sido uma grande preocupação da saúde pública quanto a exposição destes à população. Diante disto, propomos estudar através de simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando o programa SIESTA, as interações dos metais Ni, Cd e Pb com o nanotubo de carbono (10,0) de parede única (SWCNT), puro (SWCNT-P) e funcionalizado com os grupos orgânicos carboxila (SWCNT-COOH) e hidroxila (SWCNT-OH), com o intuito de sugerir estes nanomateriais como filtros e sensores destes metais. A primeira investigação se baseou no estudo das mudanças das propriedades estruturais e eletrônicas do SWCNT-P após as funcionalizações. Neste estudo, constatamos alterações nas distâncias de ligação e distorção do nanotubo após as funcionalizações, evidenciando uma funcionalização de caráter covalente. O estudo das propriedades eletrônicas para o SWCNT-COOH mostrou, através da estruturas eletrônica de bandas, que a funcionalização provocou a indução da polarização de *spin* (não observada para o SWCNT-P) e uma redução significativa no *gap*. Para o SWCNT-OH, não houve a indução da polarização de *spin*, porém houve uma mudança no caráter da condutividade de semicondutor para metálico. Após isso, realizamos o estudo das interações dos metais com os nanotubos. Os metais Ni e Pb foram quimiossorvidos em todos os nanotubos. Já o Cd só foi quimiossorvido no SWCNT-OH. Através das energias de ligação observamos que as funcionalizações aumentaram a reatividade do nanomaterial, porém isso dificulta a reutilização do mesmo. Diante disso, quando o interesse é reutilizar o material utilizado como filtro, sugerimos o SWCNT-P, já que o mesmo apresentou baixas energias de ligação com os metais. O estudo das propriedades eletrônicas dos sistemas resultantes foi através das estruturas eletrônica de bandas, da densidade de estado total (DOS), da densidade de estado (projetada) parcial (PDOS), do cálculo do momento magnético resultante, do cálculo das transferência de cargas e do estudo do mapa de contorno da densidade eletrônica. Através das estruturas eletrônica de bandas, vimos que o caráter da adsorção influenciou diretamente nas propriedades eletrônicas, pois quando o Cd foi fisiossorvido poucas modificações foram observadas. A partir de todos estes cálculos o nanotubo que apresentou uma maior sensibilidade na condutividade para os três metais foi o SWCNT-OH e o que apresentou maior seletividade no caráter magnético foi o SWCNT-COOH. Assim, os nanotubos funcionalizados são os mais adequados para construção de dispositivos para sensoriamento destes metais.

PALAVRAS-CHAVE: Níquel. Cádmio. Chumbo. Nanotubo de carbono. DFT.

ABSTRACT

In recent decades, technological and industrial advances and lack of care in the disposal of toxic waste generated for the environment, such as, heavy metals nickel, lead, cadmium, chromium, copper, mercury, zinc and manganese has been a great concern of public health as exposure to the population of these. Given this, we propose to study through computer simulations based on Density Functional Theory (DFT), using the SIESTA code, the interactions of metals Ni, Cd and Pb with carbon nanotubes (10,0) single-walled (SWCNT), pure (SWCNT-P) and functionalized with organic grouping carboxyl (SWCNT-COOH) and hydroxyl (SWCNT-OH) in order to suggest nanomaterials such as filters and sensors of these metals. The first investigation was based on the study of changes of structural and electronic properties in the SWCNT-P after functionalization. In this study, we observed changes in bond distances and distortion tubes after functionalizations, showing a functionalization of covalent character. The study of the electronic properties for SWCNT-COOH showed through electronic band structure, the functionalization provoked an induction of polarization of spin (not observed for the SWCNT-P) and a significant reduction in gap. For the SWCNT-OH there was no induction polarization of spin, however there were a change in the character of the conductivity of semiconducting to metallic. After that, we study the interactions of metals with nanotubes. The metals Ni and Pb were chemisorbed nanotubes. Already Cd was only physisorbed in SWCNT-OH. Through the binding energies we observed that functionalizations increased reactivity of the nanomaterial, but this makes it difficult to reuse the same. Therefore, when the interest is to reuse the material used as a filter, we suggest the SWCNT-P, since it showed low binding energies with metals. The study of the electronic properties of the resulting systems was through the electronic band structure, the total state density (DOS), state density partial(projected) (PDOS), calculation of the resulting magnetic moment, of charge transfer and study of contour map of electron density. Through the electronic band structures, we saw that the character of adsorption directly influence the electronic properties, because when the Cd was physisorbed few modifications were observed. From all these calculations the nanotube which showed greater sensitivity in conductivity for the three metals was SWCNT-OH and with the highest selectivity in magnetic character was SWCNT-COOH. Thus, the nanotubes functionalized are best suited for the construction of devices for sensing these metals.

KEYWORDS: Nickel. Cadmium. Lead. Carbon nanotube. DFT.

Lista de Figuras

- Figura 2.1 - Nanotubos de carbono de parede múltiplas observados por Iijima. Fonte: Adaptado de Iijima (1991). 25
- Figura 2.2 - Em (a) micrografia eletrônica de feixes de nanotubos de carbono de parede única, crescidos a partir de catalizadores metálicos. Em (b) micrografia eletrônica de nanotubos de carbono de parede única individuais. Fonte: Adaptado de Iijima (1993). 25
- Figura 2.3 - Principais vetores que caracterizam os nanotubos de carbono a partir de um plano hexagonal de carbonos. Fonte: Adaptado de DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. (2004). 27
- Figura 2.4 - Tipos de estrutura dos CNTs: (a) (n, m) quiral, (b) (n, n) *armchair* e (c) $(n, 0)$ *zigzag*. Fonte: Adaptado de WONG, H. -S. P.; AKINWANDE, D. (2011, p. 75). 28
- Figura 2.5 - Em (a) o losango representa a célula unitária do grafeno, delimitada pelos vetores de rede no espaço real. Em (b) os vetores unitários e a ZB por eles delimitados da estrutura do grafeno no espaço recíproco. Fonte: Adaptado de Barros, E. B. (2006, p. 23). 28
- Figura 2.6 - Estados permitidos de um nanotubo de carbono superpostos à primeira zona de Brillouin do grafeno. Fonte: Adaptado de Harris, P. J. F. (1999, p. 279). 30
- Figura 2.7 - Estruturas eletrônica de bandas dos nanotubos: (a) *armchair* (5,5), (b) *zigzag* (8,0) e *zigzag* (12,0). A linha pontilhada em vermelho corresponde à energia de Fermi. Fonte: Adaptado de Bevilaqua, R. C. A. (2010, p. 21). 31
- Figura 2.8 - Fluxograma para as n-ésimas interações no procedimento autoconsistente para resolver as equações de Kohn–Sham. Fonte: adaptado de Bevilaqua, R. C. A. (2010, p. 48). 42
- Figura 2.9 - Ilustração da configuração da supercélula utilizada em todos os cálculos no SI-ESTA. Figura obtida a partir do *software XCrySDen* (KOKALJ, 2003). Fonte: Do AUTOR. 55

Figura 2.10 - Estudo de convergência <i>Grid Cutoff</i> para: (a) SWCNT-P, (b) SWCNT-COOH, (c) SWCNT-OH, (d) Ni, (e) Cd, (f) Pb, (g) SWCNT-P-Ni, (h) SWCNT-P-Cd, (i) SWCNT-P-Pb, (j) SWCNT-COOH-Ni, (k) SWCNT-COOH-Cd, (l) SWCNT-COOH-Pb, (m) SWCNT-OH-Ni, (n) SWCNT-OH-Cd, (o) SWCNT-OH-Pb. Fonte: Do AUTOR.	57
Figura 2.11 - Estudo de convergência para o número de <i>pontos-k</i> para (a) SWCNT-P, (b) SWCNT-COOH, (c) SWCNT-OH, (d) SWCNT-P-Ni, (e) SWCNT-P-Cd, (f) SWCNT-P-Pb, (g) SWCNT-COOH-Ni, (h) SWCNT-COOH-Cd, (i) SWCNT-COOH-Pb, (k) SWCNT-OH-Ni, (k) SWCNT-OH-Cd, (l) SWCNT-OH-Pb. Fonte: Do AUTOR.	58
Figura 3.1 - Configuração estrutural dos SWCNTs estudados neste trabalho: (a) SWCNT-P, (b) SWCNT-COOH (c) SWCNT-OH. Figura obtida a partir do <i>software XCrySDen</i> (KOKALJ, 2003). Fonte: Do AUTOR.	60
Figura 3.2 - Estruturas eletrônica de bandas dos sistemas (a) SWCNT-P, (b) SWCNT-COOH, (c) SWCNT-OH. A linha sólida na cor preta pertence as bandas para o <i>spin down</i> , a linha traço-ponto na cor vermelha pertence as bandas para o <i>spin up</i> e a linha pontilhada na cor verde refere-se a energia de Fermi. Fonte: Do AUTOR.	61
Figura 4.1 - Estudo da distância versus energia para: (a) SWCNT-P-Ni, (b) SWCNT-P-Cd, (c) SWCNT-P-Pb. r_0 é a distância de equilíbrio e E_0 é a energia do sistema na distância de equilíbrio. Fonte: Do AUTOR.	65
Figura 4.2 - Geometrias de equilíbrio dos sistemas: (a) SWCNT-P-Ni, (b) SWCNT-P-Cd, (c) SWCNT-P-Pb. Figura obtida a partir do <i>software XCrySDen</i> (KOKALJ, 2003). Fonte: Do AUTOR.	66
Figura 4.3 - Estrutura eletrônica de bandas: (a) SWCNT-P ; (b) SWCNT-P-Ni; (c) SWCNT-P-Cd; (d) SWCNT-P-Pb. A linha sólida na cor preta pertence as bandas para o <i>spin down</i> , a linha traço-ponto na cor vermelha pertence as bandas para o <i>spin up</i> e a linha pontilhada na cor verde refere-se ao nível de Fermi. Fonte: Do AUTOR.	68
Figura 4.4 - Em (a) e (b) temos a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-P antes e após a adsorção do Ni, respectivamente, em (c) a DOS do SWCNT-P-Ni, em (d) a PDOS para os átomos de carbono C1 e C2 do SWCNT-P cujos os índices correspondem aos da Figura 4.2 e (e) a PDOS do átomo de Ni adsorvido no SWCNT-P. Fonte: Do AUTOR.	72
Figura 4.5 - Em (a) e (b) temos a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-P e após a adsorção do Cd, respectivamente, em (c) a DOS do SWCNT-P-Cd, em (d) a PDOS para os átomos de carbono C1 e C2 do SWCNT-P cujos os índices correspondem aos da Figura 4.2 e (e) a PDOS do átomo de Cd adsorvido no SWCNT-P. Fonte: Do AUTOR.	73

- Figura 4.6 - Em (a) e (b) temos a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-P e após a adsorção do Pb, respectivamente, em (c) a DOS do SWCNT-P-Pb, em (d) a PDOS para os átomos de carbono C1 e C2 do SWCNT-P cujos os índices correspondem aos da Figura 4.2 e (e) a PDOS do átomo de Pb adsorvido no SWCNT-P. Fonte: Do AUTOR. 74
- Figura 4.7 - Mapa de contorno da $\rho(\vec{r})$ ((A1), (B1), (C1)) e da $\delta\rho(\vec{r})$ ((A2), (B2) e (C2)) para os sistemas: SWCNT-P-Ni, SWCNT-P-Cd e SWCNT-P-Pb. Em todos os casos o plano passou pelos átomos C1-MP-C2. As curvas de isodensidade da $\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de 0,01 até $1,0e/\text{Å}^3$ com um espaço entre elas de $0,05e/\text{Å}^3$. No mapa de contorno da $\delta\rho(\vec{r})$ a linha sólida na cor preta e a pontilhada na cor vermelha, representam os locais com acumulação e depleção das cargas, respectivamente. As curvas de isodensidade da $\delta\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $-0,1$ a $0,1e/\text{Å}^3$ com um espaço entre as linhas de $0,02e/\text{Å}^3$. Fonte: Do AUTOR. 75
- Figura 5.1 - Estudo distância versus energia para: (a) SWCNT-COOH-Ni, (b) SWCNT-COOH-Cd, (c) SWCNT-COOH-Pb. r_0 é a distância de equilíbrio e E_0 é a energia na distância de equilíbrio. Fonte: Do AUTOR. 79
- Figura 5.2 - Geometrias de equilíbrio dos sistemas: (a) SWCNT-COOH-Ni, (b) SWCNT-COOH-Cd e (c) SWCNT-COOH-Pb. Figura obtida a partir do *software XCryS-Den* (KOKALJ, 2003). Fonte: Do AUTOR. 80
- Figura 5.3 - Estrutura eletrônica de bandas: (a) SWCNT-COOH; (b) SWCNT-COOH-Ni; (c) SWCNT-COOH-Cd; (d) SWCNT-COOH-Pb. A linha sólida na cor preta pertence as bandas para o *spin down*, a linha traço-ponto na cor vermelha pertence as bandas para o *spin up* e a linha pontilhada na cor verde refere-se ao nível de Fermi. Fonte: Do AUTOR. 82
- Figura 5.4 - Em (a) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-COOH, (b) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-COOH-Ni, (c) a DOS do SWCNT-COOH-Ni, (d) a PDOS para os átomos C1 e C2, cujos os índices correspondem aos da Figura 5.2, (e) a PDOS para os todos os átomos do grupamento -COOH do SWCNT-COOH e (f) a PDOS do átomo de Ni após a adsorção no SWCNT-COOH. Fonte: Do AUTOR. 85
- Figura 5.5 - Em (a) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-COOH, (b) a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-COOH-Cd, (c) a DOS do SWCNT-COOH-Cd, (d) a PDOS para os átomos C1 e C2, cujos os índices correspondem aos da Figura 5.2, (e) a PDOS para os todos os átomos do grupamento -COOH do SWCNT-COOH e (f) a PDOS do átomo de Cd após a adsorção no SWCNT-COOH. Fonte: Do AUTOR. 86
- Figura 5.6 - Em (a) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-COOH, (b) a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-COOH-Pb, (c) a DOS do SWCNT-COOH-Pb, (d) a PDOS para os átomos C1 e C2, cujos os índices correspondem aos da Figura 5.2, (e) a PDOS para os todos os átomos do grupamento -COOH do SWCNT-COOH e (f) a PDOS do átomo

	de Pb após a adsorção no SWCNT-COOH. Fonte: Do AUTOR.	87
Figura 5.7	- Mapa de contorno da $\rho(\vec{r})$ ((A1), (B1), (C1)) e da $\delta\rho(\vec{r})$ ((A2), (B2) e (C2)) para os sistemas: SWCNT-P-Ni, SWCNT-P-Cd e SWCNT-P-Pb. Para os sistemas SWCNT-COOH-Ni e SWCNT-COOH-Cd os mapas foram feitos com um plano que passou pelos átomos $O1 - MP - O2$. Para o SWCNT-COOH-Pb o plano passou pelos átomos $C2-Pb-O2$. As curvas de isodensidade da $\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $0,01$ até $1,0e/\text{Å}^3$ com um espaço entre elas de $0,05e/\text{Å}^3$. No mapa de contorno da $\delta\rho(\vec{r})$ a linha sólida na cor preta e a pontilhada na cor vermelha, representam os locais com acumulação e depleção das cargas, respectivamente. As curvas de isodensidade da $\delta\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $-0,1$ a $0,1e/\text{Å}^3$ com um espaço entre as linhas de $0,02e/\text{Å}^3$. Fonte: Do AUTOR.	88
Figura 6.1	- Estudo distância versus energia para: (a) SWCNT-OH-Ni, (b) SWCNT-OH-Cd, (c) SWCNT-OH-Pb. r_0 é a distância de equilíbrio e E_0 é a energia na distância de equilíbrio. Fonte: Do AUTOR.	92
Figura 6.2	- Geometrias de equilíbrio dos sistemas: (a) SWCNT-OH-Ni, (b) SWCNT-OH-Cd, (c) SWCNT-OH-Pb. Figura obtida a partir do <i>software XCrySDen</i> (KOKALJ, 2003). Fonte: Do AUTOR.	93
Figura 6.3	- Estrutura eletrônica de bandas: (a) SWCNT-OH-Ni, (b) SWCNT-OH-Ni, (c) SWCNT-OH-Cd e (d) SWCNT-OH-Pb. A linha sólida na cor preta pertence as bandas para o <i>spin down</i> , a linha traço-ponto na cor vermelha pertence as bandas para o <i>spin up</i> e a linha pontilhada na cor verde refere-se ao nível de Fermi. Fonte: Do AUTOR.	95
Figura 6.4	- Em (a) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-OH, (b) a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-OH-Ni, (c) a DOS do SWCNT-OH-Ni, (d) a PDOS para os átomos C1, C2, C5 e C6 cujos os índices correspondem aos da Figura 6.2, (e) a PDOS para os átomos O e H do SWCNT-OH e (f) a PDOS do átomo de Ni após a adsorção no SWCNT-COOH. Fonte: Do AUTOR.	98
Figura 6.5	- Em (a) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-OH, (b) a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-OH-Cd, (c) a DOS do SWCNT-OH-Cd, (d) a PDOS para os átomos C1 e C2, cujos os índices correspondem aos da Figura 6.2, (e) a PDOS para os átomos O e H do SWCNT-OH e (f) a PDOS do átomo de Cd após a adsorção no SWCNT-COOH. Fonte: Do AUTOR.	99
Figura 6.6	- Em (a) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-OH, (b) a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-OH-Pb, (c) a DOS do SWCNT-OH-Pb, (d) a PDOS para os átomos C1, C2, C4 cujos os índices correspondem aos da Figura 6.2, (e) a PDOS para os átomos O e H do SWCNT-OH e (f) a PDOS do átomo de Pb após a adsorção no SWCNT-COOH. Fonte: Do AUTOR.	100

Figura 6.7 - Mapa de contorno da $\rho(\vec{r})$ ((A1), (B1), (C1)) e da $\delta\rho(\vec{r})$ ((A2), (B2) e (C2)) para o sistema SWCNT-OH-Ni. Para este sistema os planos realizados passaram pelos átomos: C1-Ni-C5 ((A1) e (A2)), C1-Ni-C2 ((B1) e (B2)) e C2-Ni-C6 ((C1) e (C2)). As curvas de isodensidade da $\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $0,01$ até $1,0e/\text{Å}^3$ com um espaço entre elas de $0,05e/\text{Å}^3$. No mapa de contorno da $\delta\rho(\vec{r})$ a linha sólida na cor preta e a pontilhada na cor vermelha, representam os locais com acumulação e depleção das cargas, respectivamente. As curvas de isodensidade da $\delta\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $-0,1$ a $0,1e/\text{Å}^3$ com um espaço entre as linhas de $0,02e/\text{Å}^3$. Fonte: Do AUTOR. 101

Figura 6.8 - Mapa de contorno da $\rho(\vec{r})$ ((A1), (B1), (C1)) e da $\delta\rho(\vec{r})$ ((A2), (B2) e (C2)) para os sistemas SWCNT-OH-Cd e SWCNT-OH-Pb. Para o sistema o SWCNT-OH-Cd o plano realizado passou pelos dos átomos C1-Cd-O ((A1) e (A2)) e para o sistema SWCNT-OH-Pb foram realizados dois planos, são eles: C4-Pb-C1 ((B1) e (B2)) e C1-Pb-O ((C1) e (C2)). As curvas de isodensidade da $\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $0,01$ até $1,0e/\text{Å}^3$ com um espaço entre elas de $0,05e/\text{Å}^3$. No mapa de contorno da $\delta\rho(\vec{r})$ a linha sólida na cor preta e a pontilhada na cor vermelha, representam os locais com acumulação e depleção das cargas, respectivamente. As curvas de isodensidade da $\delta\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $-0,1$ a $0,1e/\text{Å}^3$ com um espaço entre as linhas de $0,02e/\text{Å}^3$. Fonte: Do AUTOR. 103

Figura 7.1 - Relação: Energia de ligação (E_{lig}) de cada um dos metais após a adsorção em cada um dos SWCNTs. Fonte: Do AUTOR. 107

Figura 7.2 - Relação: Momento magnético resultante ($\Delta S(\mu_B)$) antes e após a adsorção dos metais em cada SWCNTs. Fonte: Do AUTOR. 107

Lista de Tabelas

Tabela 4.1	- Distâncias interatômicas C1-C2 (d_{C1-C2}), C-MP (d_{C-MP}) e energia de ligação ($E_{lig.}$), após a adsorção dos MPs no SWCNT-P. Fonte: Do AUTOR.	68
Tabela 4.2	- Transferência eletrônica de cargas (ΔQ_{MP}), momento magnético resultante (ΔS) e <i>gap</i> , após a adsorção dos MPs no SWCNT-P. Fonte: Do AUTOR. ..	71
Tabela 5.1	- Distâncias interatômicas e energia de ligação ($E_{lig.}$), após a adsorção dos MPs no SWCNT-COOH. As letras S e N indicam se há (S) ou se não há (N) ligação entre os átomos em questão. Fonte: Do AUTOR.	81
Tabela 5.2	- Transferência eletrônica dos MPs para SWCNT-COOH (ΔQ_{MP}), Momento magnético resultante (ΔS) e <i>gap</i> após a adsorção dos MPs no SWCNT-COOH. Fonte: Do AUTOR.	84
Tabela 6.1	- Energia de ligação $E_{lig.}$ e distâncias interatômicas entre aqueles átomos mais próximos do Ni após sua adsorção no SWCNT-OH.	93
Tabela 6.2	- Energia de ligação $E_{lig.}$ e distâncias interatômicas entre aqueles átomos mais próximos do Cd após sua adsorção no SWCNT-OH. Fonte: Do AUTOR. ..	94
Tabela 6.3	- Energia de ligação $E_{lig.}$ e distâncias interatômicas entre aqueles átomos mais próximos do Pb após sua adsorção no SWCNT-OH. Fonte: Do AUTOR. ..	94
Tabela 6.4	- Transferência eletrônica dos MPs para SWCNT-OH (ΔQ_{MP}), momento magnético resultante (ΔS) e <i>gap</i> após a adsorção dos MPs no SWCNT-OH. Fonte: Do AUTOR.	97

Lista de abreviaturas e siglas

BSSE	<i>(Basis Set Superposition Error)</i> Erro de Superposição de Bases
CA	Ceperley-Alderou
Cd	Cádmio
CNT	<i>(Carbon Nanotube)</i> Nanotubo de Carbono
CNTs	<i>(Carbon Nanotubes)</i> Nanotubos de Carbono
Cr	Crômio
Cu	Cobre
DFT	<i>(Density Functional Theory)</i> Teoria do Funcional da Densidade
DOS	<i>(Total Density of States)</i> Densidade de Estado Total
GGA	<i>(Generalized Gradient Approximation)</i> Aproximação do Gradiente Generalizado
GTO	<i>(Gaussian-type orbitals)</i> Orbitais do tipo Gaussiana
Hg	Mercúrio
LCAO	<i>(Linear Combination of Atomic Orbitals)</i> Combinação Linear de Orbitais Atômicos
LDA	<i>(Local Density Approximation)</i> Aproximação da Densidade Local
MP	Metal Pesado
MWCNTs	<i>(Multi-Wall Carbon Nanotubes)</i> Nanotubos de Carbono com Múltiplas Paredes
NAO	<i>(Numerical Atomic Orbitals)</i> Orbitais Atômicos Numéricos
Ni	Níquel
PAOs	<i>(Pseudo-Atomic Orbitals)</i> Pseudo-Orbitais Atômicos
Pb	Chumbo
PDOS	<i>(Partial (Projected) Density of States)</i> Densidade de Estado (Projetada) Parcial
PZ	Perdew-Zunger
SIESTA	<i>Spanish Initiative for Eletronic Simulation with Thousands of Atoms</i>
STO	<i>(Slater-type orbitals)</i> Orbitais do tipo Slater
SWCNT	<i>(Single-Wall Carbon Nanotube)</i> Nanotubo de Carbono de Parede Única
SWCNT-COOH	Nanotubo de Carbono de Parede Simples Carboxilado
SWCNT-COOH-Cd	Sistema: Nanotubo de Carbono Carboxilado com o Cd adsorvido
SWCNT-COOH-MP	Sistema: Nanotubo de Carbono Carboxilado com o Metal Pesado adsorvido
SWCNT-COOH-Ni	Sistema: Nanotubo de Carbono Carboxilado com o Ni adsorvido
SWCNT-COOH-Pb	Sistema: Nanotubo de Carbono Carboxilado com o Ni adsorvido
SWCNT-OH	Nanotubo de Carbono de Parede Simples hidroxilado
SWCNT-OH-Cd	Sistema: Nanotubo de Carbono Hidroxilado com o Cd Adsorvido

SWCNT-OH-MP	Sistema: Nanotubo de Carbono Hidroxilado com o Metal Pesado Adsorvido
SWCNT-OH-Ni	Sistema: Nanotubo de Carbono Hidroxilado com o Ni Adsorvido
SWCNT-OH-Pb	Sistema: Nanotubo de Carbono Hidroxilado com o Pb Adsorvido
SWCNT-P	Nanotubo de Carbono de Parede Simples Puro
SWCNT-P-Cd	Sistema: Nanotubo de carbono Puro com Cd adsorvido
SWCNT-P-MP	Sistema: Nanotubo de Carbono Puro com o Metal Pesado adsorvido
SWCNT-P-Ni	Sistema: Nanotubo de carbono Puro com Ni adsorvido
SWCNT-P-Pb	Sistema: Nanotubo de carbono Puro com Ni adsorvido
ZB	Zona de Brillouin
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	MATERIAIS E MÉTODO	21
2.1	MATERIAIS	21
2.1.1	Metal Pesado	21
2.1.1.1	Níquel	22
2.1.1.2	Cádmio	22
2.1.1.3	Chumbo	23
2.1.2	Nanotubos de Carbono	24
2.1.2.1	Propriedades Gerais dos Nanotubos de Carbono	25
2.1.2.2	Espaço Recíproco	27
2.1.2.3	Propriedades Eletrônica dos Nanotubos de Carbono	29
2.1.2.4	Funcionalização de Nanotubos de Carbono	31
2.2	MÉTODO	33
2.2.1	A Equação de Schrödinger para Sistemas de muitos Elétrons	33
2.2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	34
2.2.3	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	35
2.2.3.1	Aproximação de Thomas – Fermi	36
2.2.3.2	Teoremas de Hohenberg e Kohn	37
2.2.3.3	Equações de Kohn – Sham	38
2.2.3.4	Funcionais de Troca e Correlação	43
2.2.3.5	Aproximação LDA	43
2.2.3.6	Aproximação GGA	44
2.2.4	Pseudopotencial	44
2.2.5	Programa SIESTA	47
2.2.5.1	Hamiltoniano eletrônico	48
2.2.5.2	Orbitais Atômicos	50
2.2.5.3	Orbitais Atômicos Numéricos (NAOs)	50
2.2.5.4	Alcance dos Orbitais	51
2.2.5.5	Forma de Confinamento dos NAOs	52
2.2.6	Erro de Superposição de Base	53
2.3	PROCEDIMENTOS DOS CÁLCULOS	53
2.3.1	Testes de Convergência: <i>Grid Cutoff</i> e Número de Pontos- <i>k</i>	55
3	NANOTUBO DE CARBONO (10,0): PURO E FUNCIONALIZADO COM CARBOXILA E HIDROXILA	59
3.1	ESTUDO ESTRUTURAL	59
3.2	ESTUDO ELETRÔNICO	60
3.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	62
4	INTERAÇÃO DOS METAIS COM O NANOTUBO DE CARBONO PURO	64
4.1	ADSORÇÃO DOS METAIS NO NANOTUBO DE CARBONO PURO	64
4.1.1	Estudo Geométrico	64
4.2	METAIS ADSORVIDOS NO NANOTUBO DE CARBONO PURO	66
4.2.1	Estudo Estrutural	66

4.2.2	Estudo Eletrônico	67
4.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	76
5	INTERAÇÃO DOS METAIS COM O NANOTUBO DE CARBONO FUNCIO- NALIZADO COM A CARBOXILA	78
5.1	ADSORÇÃO DOS METAIS NO NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONA- LIZADO COM A CARBOXILA	78
5.1.1	Estudo Geométrico	78
5.2	METAIS ADSORVIDOS NO NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZA- DO COM A CARBOXILA	80
5.2.1	Estudo Estrutural	80
5.2.2	Estudo Eletrônico	82
5.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	89
6	INTERAÇÃO DOS METAIS COM O NANOTUBO DE CARBONO FUNCIO- NALIZADO COM A HIDROXILA	91
6.1	ADSORÇÃO DOS METAIS NO NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONA- LIZADO COM A HIDROXILA	91
6.1.1	Estudo Geométrico	91
6.2	METAIS ADSORVIDOS NO NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALI- ZADO COM A HIDROXILA	92
6.2.1	Estudo Estrutural	92
6.2.2	Estudos Eletrônico	95
6.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	104
7	CONCLUSÕES GERAIS	106
	REFERÊNCIAS	109

1 INTRODUÇÃO

O processo de contaminação ambiental, iniciado concomitantemente às primeiras atividades humanas sobre o ambiente, teve um crescimento expressivo com o surgimento da indústria e o conseqüente aumento no consumo de energia e matéria-prima. Nas grandes cidades, as atividades industriais aparecem como uma das principais causas da contaminação ambiental, dentre elas estão a queima de carvão mineral e petróleo, que são utilizadas como fontes de energia nas indústrias. Estas e outras práticas promovem a liberação de diversas substâncias tóxicas para o meio ambiente, como por exemplo, os metais pesados (Cd (cádmio), Cr (cromo), Cu (Cobre), Hg (Mercúrio), Ni (Níquel), Pb (Chumbo) e Zn (Zinco)) (OGA, 2003). Diante disso, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas objetivando monitorar a presença de metais pesados no ar, nas águas e no solo, para que às indústrias obedçam os limites impostos pelas normas e padrões nacionais, não causando riscos à saúde humana, dos animais e das plantas (SOYLAK; ERDOGAN, 2006).

Recentemente, vários estudos têm mostrado que os nanotubos de carbono (CNTs) descobertos por Iijima (1991), possuem diversas características interessantes como nanocapilaridade, porosidade, extensa área superficial e propriedades eletrônicas sensíveis ao ambiente exposto (DAI, 2002). Atualmente vários exemplos de utilização dos CNTs em aplicações tecnológicas estão sendo sugeridos, como: sensores de gases, diodos emissores de luz (LEDs), display, fotodetectores, transistores, filtros para vários poluentes, como por exemplo, de bioaerosol, metais pesados, poluentes orgânicos, além de várias outras aplicações (SLOBODIAN et al., 2011; CHOPRA et al., 2003; M et al., 2009; YUKUI; CHANGCHUN; XINGHUI, 2002; GUAN; YAO, 2010; TIAN et al., 2012; LIU et al., 2009; CAO et al., 2012; UPADHYAYULA et al., 2009; YUKUI; CHANGCHUN; XINGHUI, 2002).

Apesar de todas estas propriedades, pesquisadores discutem sobre a baixa reatividade de CNTs perfeitos, devido às suas fortes ligações C-C com hibridizações sp^2 . No entanto, a maioria das aplicações principalmente em solução aquosas realizam-se tratamentos prévios, como por exemplo, a oxidação para promover a dispersão uniforme dos CNTs, levando a inserção de grupos hidrofílicos ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, entre outros) funcionalizando os mesmos. Este procedimento sugere aumentar a reatividade do material, aumentando a troca catiônica, bem como, as interações eletrostáticas. Além disso, a funcionalização os CNTs podem ocorrer de várias formas como: a ligação de grupos funcionais e átomos na parede do nanotubo, dopagem, produção de defeitos (vacâncias) e deformação (BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005; COLLINS et al., 2000; FAGAN; SILVA; MOTA, 2003; SILVA et al., 2008; SILVA; FAGAN; MOTA, 2009). A escolha pelo tipo de funcionalização depende do método utilizado e da aplicação que se quer obter.

Vários estudos reportados na literatura mostram que ferramentas computacionais têm auxiliado na compreensão de possíveis rotas de interação de diversas substâncias com CNTs, ajudando no processo de entendimento e elucidação de resultados experimentais (ZHUANG; ZHENG; SOH, 2008; ZHAO; DING, 2008; ZHAO et al., 2004; ZHANG; WANG; HOU, 2012; XIE; HUO; ZHANG, 2012). Diante de todo este contexto, focou-se neste trabalho de mestrado buscar, através de um estudo teórico com o formalismo da teoria do funcional da densidade (do inglês: “*Density Functional Theory*” - DFT) (KOHN; SHAM, 1965; HOHENBERG; KOHN, 1964), compreender a interação que ocorre entre os metais pesados Ni, Cd e Pb e o nanotubo de carbono de parede única (do inglês: “*Single-Wall Carbon Nanotube*” - SWCNT) com quiralidade (10,0) puro (SWCNT-P) (nanotubo de carbono puro), isto é, livre de qualquer imperfeição, e também funcionalizado com os grupamentos orgânicos carboxila (SWCNT-COOH) (nanotubo funcionalizado com carboxila) e hidroxila (SWCNT-OH) (nanotubo funcionalizado com hidroxila).

O presente trabalho teve como principais objetivos: estudar a interação que ocorre entre os metais Ni, Cd e Pb (no estado fundamental) com cada um dos CNTs, o SWCNT-P, o SWCNT-COOH e o SWCNT-OH por meio de um estudo estrutural e eletrônico com o objetivo

de propor um material para funcionar como filtros e/ou sensores destes metais. O estudo das propriedades dos SWCNTs para verificar a possibilidade de utilizá-los como filtro foi através de um estudo classificado como estrutural, por meio dos cálculos das energias de ligação, das modificações estruturais (os comprimentos de ligação) e da densidade eletrônica que foi visualizada com construção de mapas de contorno da densidade de carga total e da diferença das densidades de carga, todos eles após a adsorção dos metais. Já o estudo das propriedades eletrônicas para utilizá-los como parâmetros na construção de sensores, foi por meio das modificações no comportamento eletrônico (cálculos da estrutura eletrônica de bandas, da densidade de estados total (do inglês: “*Total Density of States*” - DOS), da densidade estados (projetada) parcial (do inglês: “*Partial (Projected) Density of States*” - PDOS) e do momento magnético resultante antes e após a adsorção de cada dos metais nos SWCNTs.

A dissertação está organizada da seguinte maneira, no capítulo 2 exploramos primeiramente as características dos materiais de interesse, os metais pesados Ni, Cd e Pb e o SWCNT (10,0) puro e funcionalizado com -COOH e -OH (seção 2.1) e na seção 2.2 foi discutido a metodologia e as aproximações necessárias para realização deste trabalho, juntamente com os procedimentos adotados para as simulações. No capítulo 3 foram mostrados os estudos estruturais e eletrônicos realizados para o SWCNT-P, SWCNT-COOH e SWCNT-OH juntamente com a conclusão parcial deste estudo. Nos capítulos 4, 5 e 6 foram apresentados os estudos da interação dos metais com o SWCNT-P, SWCNT-COOH e SWCNT-OH, que foram divididos nas seguintes seções: estudo estrutural, estudo eletrônico e uma conclusão parcial para cada um dos sistemas. E finalmente o capítulo 7, temos a conclusão geral de todo o trabalho e nossas perspectivas futuras. Em seguida são apresentadas todas as referências bibliográficas utilizadas.

2 MATERIAIS E MÉTODO

2.1 MATERIAIS

A seguir será descrito as principais características dos metais pesados Níquel, Cádmio e Chumbo.

2.1.1 Metal Pesado

O termo Metal Pesado (MP) foi utilizado pela primeira vez em 1936, no livro de química inorgânica escrito pelo dinamarquês Niels Bjerrum, que definiu essa classe de elementos em função da densidade (BJERRUM; BELL, 1960). Porém, algum tempo depois foi visto que essa definição não conseguia expressar a reatividade dos mesmos e vários estudos foram realizados até que estes metais foram classificados em termos do peso atômico ou massa, levando à uma maior proximidade da tabela periódica.

Durante as últimas décadas outros esforços foram feitos por pesquisadores e autores para definir o termo MP em função de sua toxicidade, já que várias publicações reportavam uma preocupação da legislação que relacionavam-os com os riscos e o uso seguro destes elementos (DUFFUS, 2002). A preocupação em relação aos MPs está na elevada reatividade e no seu poder de bioacumulação, pois além de serem capazes de desencadear diversas reações químicas, não são metabolizáveis (organismos vivos não são capazes de degradá-los), o que faz com que permaneçam em caráter cumulativo ao longo da cadeia alimentar, provocando graves doenças, sobretudo em mamíferos.

Entretanto, embora eles não sejam metabolizáveis, alguns dos MPs em pequenas quantidades, participam de certas atividades metabólicas, como, por exemplo, o cobalto, que participa da produção das hemácias; o cobre, que compõe diversas enzimas e é essencial para a síntese

da hemoglobina; o vanádio, que interfere na atividade da insulina; entre outros (VANLOON; DUFFY, 2000). Porém, se a quantidade destes elementos no corpo exceder os níveis essenciais, eles passam a serem tóxicos, causando sérios riscos à saúde^{1 2}.

Diante disso, neste trabalho escolhemos estudar dentre os MPs, o Ni, o Cd e o Pb. A seguir serão mostradas algumas das principais características destes metais.

2.1.1.1 Níquel

O níquel é classificado como metal de transição pertencente ao grupo 10 (8B) da tabela periódica. Ele aparece na forma de metal nos meteoros junto com o ferro (formando as ligas kamacita e taenita), e acredita-se que exista no núcleo da Terra junto com o mesmo metal. É um metal branco-prateado, dúctil, maleável, condutor de eletricidade e calor e apresenta um certo caráter ferromagnético. Tem um número atômico igual a 28, com símbolo Ni, e sua configuração eletrônica no estado fundamental é $[Ar] 3d^8 4s^2$ (RUSSEL, 2004).

O Ni é considerado um elemento essencial, pois atua como um ativador de diversas enzimas, além de aumentar a atividade da insulina. Mas, em quantidade excessiva pode ser muito tóxico e afetar a atividade das células naturais, podendo causar câncer de pulmões e levar à morte (AMAIS et al., 2007). São vários os processos industriais que podem liberar este metal para a atmosfera, incluindo a queima do petróleo, usinas de carvão, incineradores de lixo e indústria metalúrgica. Além disso, o Ni também pode entrar em ambientes aquáticos através da dissolução de óxido e sulfureto de rochas que contém níquel, combinado com outros elementos. Assim, a exposição de Ni pode ser feita pelo ar, alimentos, água potável e principalmente pelo contato da pele com solos contaminados (MERIAN; ANKE; IHNAT, 2004).

2.1.1.2 Cádmio

O cádmio é um elemento químico, também considerado um metal de transição, que ocupa, juntamente com o zinco e o mercúrio, o grupo 12 (IIB) da tabela periódica. É um metal

¹Disponível em: <http://www.infoescola.com/quimica/metais-pesados/>

²Disponível em: <http://www.vivaterra.org.br/vivaterra-metais-pesados.html>

branco acinzentado, dúctil a temperatura ambiente, tão mole que pode ser cortado com uma faca, bom condutor de calor e eletricidade. Ele é frequentemente encontrado na crosta terrestre e geralmente associado a minérios de zinco, como a esfarelita (ZnS), na qual se encontra na proporção de 0,1 a 0,5%. O cádmio também ocorre na forma de sulfeto, formando a greenocita, um minério sem importância comercial (RUSSEL, 2004). Possui número atômico igual a 48, representado pelo símbolo Cd e possui uma configuração eletrônica no estado fundamental $[Kr]4d^{10}5s^2$.

Apesar de ser considerado um elemento essencial, sua função biológica ainda não é esclarecida e é considerado um dos metais mais tóxicos devido seu poder de bioacumulação. Dentre todas fontes de contaminação ambiental por Cd, a disposição de baterias recarregáveis com ligas de Ni/Cd e a combustão do carvão são as mais preocupantes hoje. Também já foi constatado que a água potável pode ser contaminada por Cd devido à presença do metal em tubulações galvanizadas, soldas e acessórios metálicos. O Cd adsorvido na argila ou material orgânico pode entrar na cadeia alimentar e se bioacumular em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos. Este MP é considerado carcinogênico, além de seu acúmulo no organismo acarretar problemas a saúde, como desenvolvimento de hipertensão e doenças do coração^{3 4}.

2.1.1.3 Chumbo

O chumbo, juntamente com o carbono, o silício, o germânio e o estanho formam o grupo 14 da tabela periódica, considerado um elemento representativo com um certo caráter ferromagnético e classificado como MP devido sua alta toxicidade. Geralmente este metal é encontrado na crosta terrestre e também em depósitos minerais, de onde são extraídos de 3 a 10%. É um metal de cor cinza azulada, com número atômico igual a 82 (sendo o mais elevado entre todos os elementos estáveis), representado pelo símbolo Pb e configuração eletrônica no seu estado fundamental igual a $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$.

Por não ser considerado um elemento essencial, o Pb é altamente nocivo a saúde

³Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf>

⁴Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/E4B1AB8F/Doc-BiodispMetais-Ivig-Coppe-UFRJ-5oGT.pdf>

mesmo em quantidades mínimas. Os primeiros efeitos adversos por contaminação de chumbo são observados no sistema nervoso, medula óssea e rins, enquanto que os distúrbios na função do sistema nervoso e os desvios na síntese do grupo heme são considerados como efeitos tóxicos críticos.

A maior parte do chumbo utilizado pela indústria vem da exploração de minérios (“primária”) ou da reciclagem de fragmentos de metal ou baterias (“secundária”). As atividades humanas têm espalhado o chumbo por todo o ambiente (SARYAN; ZENZ, 1994). Atualmente, as fontes ambientais de chumbo que contribuem para a ingestão diária são ar, poeira, alimentos, bebidas e tinta. Este elemento também tem sido identificado em uma enorme variedade de ambientes (água de superfície, lençóis d’água, chorume, solo, sedimento, peixes e animais de caça), sendo que em depósitos de lixo é o local onde o mesmo é mais frequentemente encontrado (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

2.1.2 Nanotubos de Carbono

Os CNTs têm mostrado um papel especial na nanociência. Com suas propriedades físico-químicas determinadas pelo seu tamanho diminuto porém, com grande área superficial e propriedades eletrônicas singulares que dependem de suas características geométricas vêm despertando interesses em diversas áreas científicas e tecnológicas (DAI, 2002).

Este nanomaterial que em 1991, foi observado por Iijima com auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão, é outra forma alotrópica do carbono; além do diamante, grafite e fulerenos. O trabalho de Iijima demonstrou a formação de cilindros concêntricos (dois ou mais), com espaçamento de $0,34nm$, diâmetro externo da ordem de $4 - 30nm$, diâmetro do cilindro mais interno da ordem de $2,2nm$ e comprimentos de até $1\mu m$ (Figura 2.1). Por essa razão, estes foram nomeados de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês: “*Multi-Wall Carbon Nanotubes*” - MWCNTs) (IJIMA, 1991).

Mas o interesse por esse novo material cresceu ainda mais quando em 1993, Iijima e Bethune, independentemente conseguiram sintetizar pela primeira vez o nanotubo de carbono

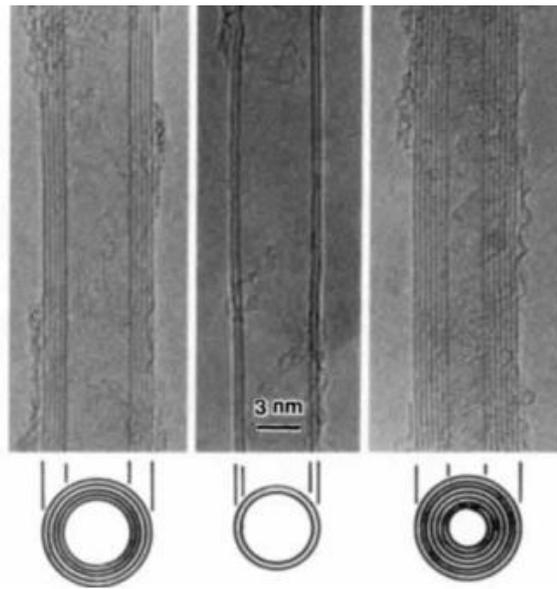


Figura 2.1 – Nanotubos de carbono de parede múltiplas observados por Iijima.
Fonte: Adaptado de Iijima (1991).

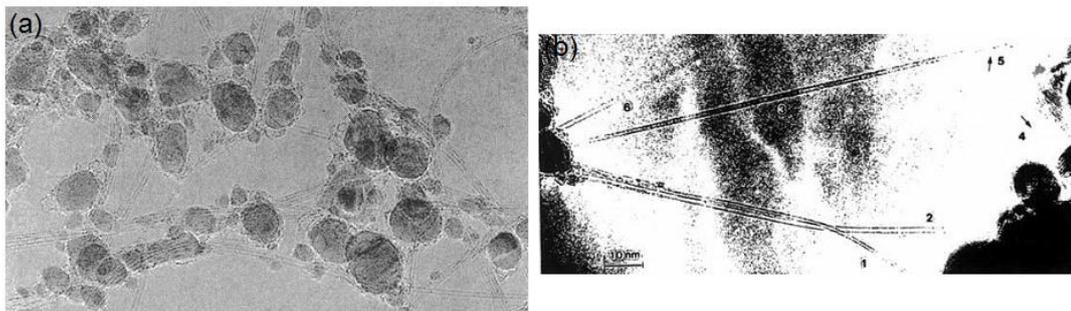


Figura 2.2 – Em (a) micrografia eletrônica de feixes de nanotubos de carbono de parede única, crescidos a partir de catalizadores metálicos. Em (b) micrografia eletrônica de nanotubos de carbono de parede única individuais.
Fonte: Adaptado de Iijima (1993).

de parede única, o SWCNT (do inglês: “*Single-Wall Carbon Nanotube*” - SWCNT), utilizando para isso catalisadores metálicos (Figura 2.2) (BETHUNE et al., 1993; IJIMA; ICHIHASHI, 1993).

2.1.2.1 Propriedades Gerais dos Nanotubos de Carbono

Os CNTs são estruturas cilíndricas, cujas paredes são formadas por átomos tri-coordenados, apresentando simetria axial e uma conformação espiral que denominamos quiralidade.

Para entendermos a origem de diferentes CNTs basta considerarmos que os mesmos são construídos a partir de uma única folha de grafite, chamada grafeno, em que levando em conta a maneira com que a enrolamos, podemos descrever a estrutura de um SWCNT. No entanto, deve-se ter em mente que dobrar uma folha de grafeno para formar o nanotubo de carbono (CNT) é simplesmente uma idéia para estudar as propriedades básicas dos CNTs, sendo que atualmente os CNTs crescem naturalmente com a ajuda de um catalisador, não envolvendo nenhuma dobragem de grafeno no sentido físico.

Na Figura 2.3 está apresentada a rede hexagonal bidimensional do grafeno. Sua célula unitária é definida pelo vetor quiral \vec{C}_h , que é escrito em termos dos vetores de rede do grafeno, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , juntamente com o vetor translação \vec{T} (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO, 2004). Dessa forma, podemos definir este vetor quiral \vec{C}_h que determina a circunferência do nanotubo, como:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (2.1)$$

onde os valores de n e m são números inteiros arbitrários que vão caracterizar a estrutura do CNT. Ao unirmos os pontos O com A e B com B', temos uma parte do CNT. O vetor translação \vec{T} (\vec{OB}) é aquele que define a periodicidade da rede na direção do eixo do tubo (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).

O CNT caracteriza-se também pelo seu diâmetro d_t e pelo seu ângulo quiral θ , que estão relacionados com o comprimento do vetor quiral $C_h = |\vec{C}_h| = \pi d_t$ e com a orientação do mesmo em relação à folha de grafeno (Figura 2.3). Os valores de d_t e θ estão relacionados com índices (n, m) pelas expressões: $d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$ e $\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{(2n+m)}$, em que $a = \sqrt{3}a_{c-c} = 0,246nm$ é o parâmetro de rede para o grafeno e $a_{c-c} = 0,142nm$ é a distância de ligação C-C entre os primeiros vizinhos.

A construção deste vetor quiral é muito importante, pois é através dele que se obtém informações importantes como as denominações aquirais e quirais que vão dar as características físicas e eletrônicas dos CNTs. Os CNTs aquirais podem ser de dois tipos, os (n,n) chamados

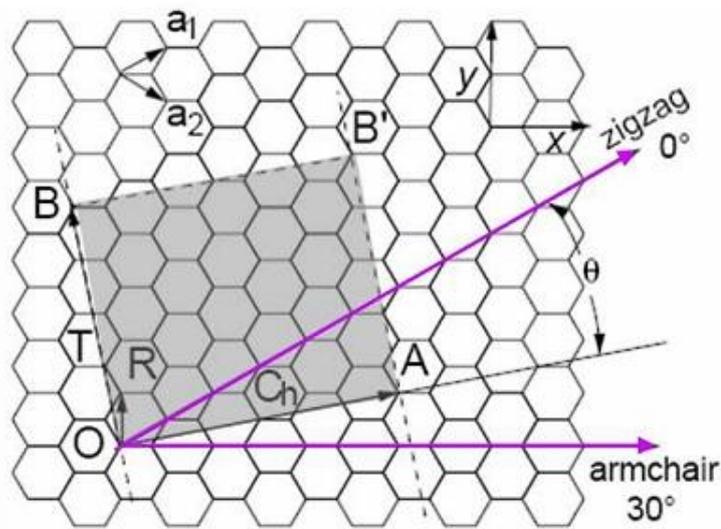


Figura 2.3 – Principais vetores que caracterizam os nanotubos de carbono a partir de um plano hexagonal de carbonos.

Fonte: Adaptado de DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. (2004).

armchair e os nanotubos $(n,0)$ chamados *zigzag*, (Figura 2.4(b) e (c), respectivamente). Já os quirais (n,m) são aqueles que apresentam $m \neq n$ e $m \neq 0$ (Figura 2.4(a)) (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998; WONG; AKINWANDE, 2011).

2.1.2.2 Espaço Recíproco

Após definir a célula unitária primitiva do CNT, construiremos a rede recíproca e a Zona de Brillouin (ZB) (célula primitiva do espaço recíproco), para posteriormente ajudar na determinação da estrutura eletrônica dos CNTs.

Da mesma forma que para a rede real, na rede recíproca (também chamado de espaço K) temos os vetores base para o grafeno, são eles:

$$b_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), b_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.2)$$

Na Figura 2.5(a) e (b), temos representada a rede real e a rede recíproca do grafeno, respectivamente. Através desta figura podemos observar que há uma diferença de 30° entre a orientação dos hexágonos no espaço real (Figura 2.5(a)) e no espaço recíproco (Figura 2.5(b))

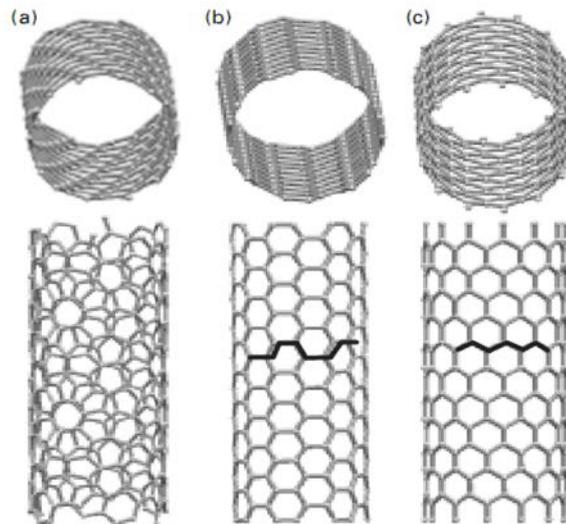


Figura 2.4 – Tipos de estrutura dos CNTs: (a) (n,m) quiral, (b) (n,n) *armchair* e (c) $(n,0)$ *zigzag*.

Fonte: Adaptado de WONG, H. -S. P.; AKINWANDE, D. (2011, p. 75).

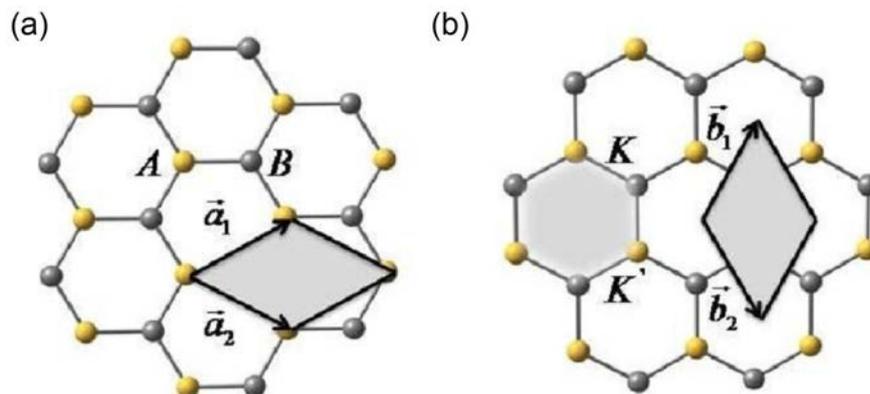


Figura 2.5 – Em (a) o losango representa a célula unitária do grafeno, delimitada pelos vetores de rede no espaço real. Em (b) os vetores unitários e a ZB por eles delimitados da estrutura do grafeno no espaço recíproco.

Fonte: Adaptado de Barros, E. B. (2006, p. 23).

(BARROS, 2006). A Figura 2.5(a) mostra um losango que representa a célula unitária do grafeno no espaço real envolvendo dois átomos, A e B, e da mesma maneira, na Figura 2.5(b) temos os vetores de rede do espaço recíproco, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , que definem a ZB do grafeno (área losangular). Também pode-se definir a ZB como um dos hexágonos da rede recíproca, envolvendo dois pontos não equivalentes K e K' (MARULANDA, 2011).

Em sua grande maioria o foco está principalmente na primeira ZB, já que esta região possui os valores originais das funções de onda e energias permitidas, podendo ser reproduzidas para todas outras zonas.

2.1.2.3 Propriedades Eletrônica dos Nanotubos de Carbono

A estrutura eletrônica dos CNTs é definida através da estrutura eletrônica do grafeno. No grafeno, a banda de condução (primeira banda vazia) e banda de valência (última banda preenchida) tocam os pontos K, sendo este ponto o mais alto estado ocupado quando o sólido se encontra no estado fundamental (0K), conhecido como energia de Fermi. Esta degenerescência em um ponto K resulta em um *gap* nulo e um caráter metálico para o grafeno.

Ao enrolarmos o grafeno para formar o CNT, os vetores de onda que antes eram permitidos, sofrerão restrições e apenas alguns serão aceitos, pois os CNTs não são infinitos em todas as direções, por isso suas condições periódicas de contorno são diferentes do grafeno. O número de estados permitidos na direção do eixo do tubo são as mesmas, porém as condições periódicas de contorno ao longo da circunferência são finitas, fazendo com que o número de estados permitidos sejam limitados para os CNTs. Esse número de estados permitidos podem ser analisados pelo número de linhas dentro da primeira ZB do grafeno, uma vez que condições de contorno na direção circunferencial do espaço real impõem a quantização dos vetores de onda \vec{k} na direção correspondente no espaço recíproco. Então, pode assim dizer que esses pontos k 's permitidos dependem do diâmetro e da quiralidade dos CNTs (FAGAN et al., 2003b).

Cada hexágono da célula unitária do nanotubo possui duas linhas correspondentes aos valores acessíveis de k no espaço recíproco, sendo possível projetar sobre a ZB do grafeno $2N$

linhas do CNT. Pela Figura 2.6 podemos observar os valores de k permitidos para o nanotubo (linhas oblíquas) sobrepostos à primeira ZB do grafeno (HARRIS, 1999). Se uma das linhas passam pelo ponto K , quer dizer que há pelo menos um valor do vetor \vec{k} para o qual as bandas π e π^* se cruzam, indicando um caráter metálico ao CNT, ao contrário ele terá um caráter semiconductor.

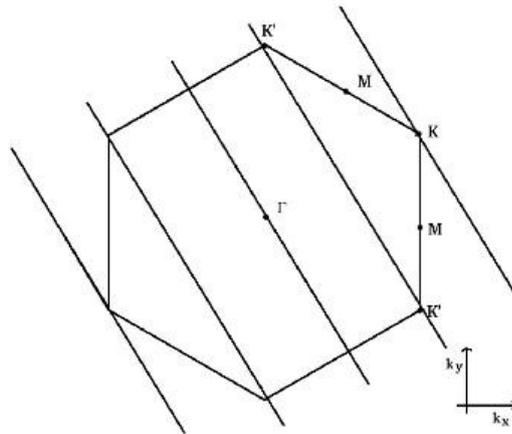


Figura 2.6 – Estados permitidos de um nanotubo de carbono superpostos à primeira zona de Brillouin do grafeno.

Fonte: Adaptado de Harris, P. J. F. (1999, p. 279).

Na Figura 2.7 temos as estruturas de bandas dos nanotubos *armchair* de quiralidade (5,5), *zigzag* (8,0) e *zigzag* (12,0) obtidas a partir de um cálculo *ab initio*. Para o CNT *armchair* (5,5) existem estados cruzando os pontos nas extremidades da primeira ZB, isto é, este CNTs possui caráter metálico (Figura 2.7(a)). Já para aqueles nanotubos em que $n - m$ é diferente de um múltiplo de três ($n - m \neq 3 \times i$) (em que i é um número inteiro) os estados eletrônicos não passam pelos extremos da primeira ZB, originando em um intervalo proibido (*gap*) entre as bandas de valência e condução, característico de CNTs com caráter semiconductor (Figura 2.7(b)) (SAITO et al., 1992). Finalmente, para os CNTs com $n - m$ igual a um múltiplo de três ($n - m = 3 \times i$), alguns estados eletrônicos do nanotubo caem em pontos especiais, caracterizando-o como semi-metálico, entretanto tornam-se semicondutores de *gap* quase nulos devido ao efeito de curvatura do tubo que induz uma re-hibridização nos orbitais (Figura 2.7(c)) (FAGAN et al., 2003c; BEVILAQUA, 2010).

Portanto, percebe-se que considerando somente a forma de enrolar o nanotubo pode-se

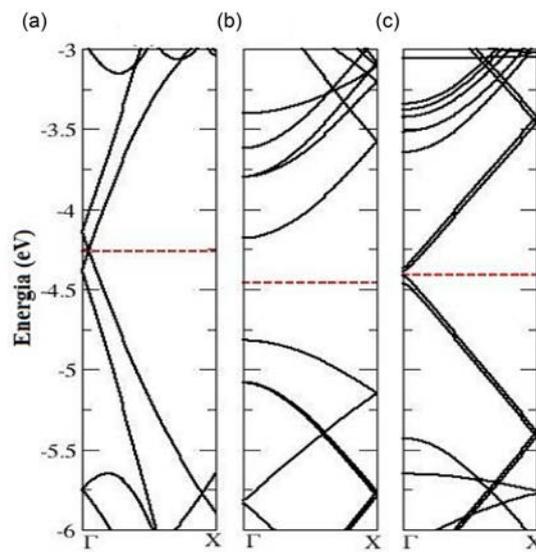


Figura 2.7 – Estruturas eletrônica de bandas dos nanotubos: (a) *armchair* (5,5), (b) *zigzag* (8,0) e *zigzag* (12,0). A linha pontilhada em vermelho corresponde à energia de Fermi. Fonte: Adaptado de Bevilaqua, R. C. A. (2010, p. 21).

modificar a condutividade deste material. A extrema sensibilidade das propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono frente a mudanças estruturais faz com que este material tenha propriedades intrigantes. Nesse sentido, vários trabalhos teóricos e experimentais reportados na literatura, têm demonstrado o interesse em modificar as propriedades dos nanotubos para diversas aplicações (BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005; COLLINS et al., 2000; FAGAN et al., 2003a; SILVA et al., 2008; SILVA; FAGAN; MOTA, 2009).

Na próxima seção será abordado algumas formas de modificar as propriedades intrínsecas dos CNTs, através da funcionalização.

2.1.2.4 Funcionalização de Nanotubos de Carbono

Semelhante ao grafeno, a razão principal pela qual os CNTs são relativamente não reativos se devem às suas fortes ligações C-C do tipo sp^2 , deixando o sistema altamente estável. No entanto, a facilidade em perturbar e medir as perturbações, seja eletricamente ou opticamente são atributos essenciais que dão aos CNTs e ao grafeno, um poder altamente atrativo na pesquisa e no desenvolvimento de uma ampla gama de produtos químicos e sensores moleculares e biológicos.

Como vimos nas seções anteriores, a curvatura do nanotubo juntamente com sua quiralidade estão diretamente relacionadas às propriedades dos CNTs. A literatura relata que SWCNTs metálicos, quando colocados em diferentes ambientes químicos não tiveram suas propriedades alteradas significativamente. Por outro lado, os SWCNTs semicondutores são muito sensíveis ao ambiente em que se encontram, podendo haver modificações intensas em suas propriedades eletrônicas, tornando-os semicondutores de *gap* quase nulo (FAGAN, 2003b). Além disso, as propriedades dos SWCNTs dependentes da estrutura tem atraído grande atenção devido às suas potenciais aplicações em catálise heterogênea, o uso de substratos para destruição de células cancerígenas, aplicações como sensores biológicos químicos, entre outros (MENON; ANDRIOTIS; FROUDAKIS, 2000; HAYES; LEE, 2012; KAM et al., 2005, 2005; FIRME; BANDARU, 2010; REIS et al., 2011; LI et al., 2011; PERKINS et al., 2013) .

Mesmo que já exista uma variedade de técnicas para empregar os CNTs em diferentes áreas, o princípio básico para adequar características físicas e químicas de interesse, pode ser resumida da seguinte forma: CNTs perfeitos e de alta qualidade precisam ser quimicamente tratados, para melhorar a sua sensibilidade e seletividade para a espécie ou interações de interesse. Esta melhoria no desempenho dos CNTs pode ser alcançada por meio de dopagens substanciais, funcionalização covalente, adição de átomos ou devido a produção de vacâncias (TALLA, 2012; DARABI et al., 2012; MOTA; FAGAN; FAZZIO, 2007; LÓPEZ-CORRAL et al., 2012). Previsões teóricas e realizações experimentais têm mostrado que radicais orgânicos, tais como, carboxila e hidroxila podem mediar interações do CNTs com substâncias orgânicas. Além disso, experimentos têm demonstrado que a estrutura eletrônica para o sistema resultante é afetada na presença destas substâncias, o que abre a possibilidade de projetar dispositivos de detecção, através da interação destes grupos funcionais com a substância de interesse (ZHAO et al., 2004; WANG et al., 2006; KAKADE; PILLAI, 2008; VEDALA et al., 2008).

Existem várias formas de funcionalizar a superfície do CNT com grupamentos orgânicos (principalmente grupos contendo oxigênio $-OH$ e $-COOH$), dentre elas estão o processo de oxidação utilizando misturas de ácidos fortes, como ácido sulfúrico e nítrico concentrado, a utilização de gases oxidantes ou também através de reações de adição. Dentre estas técnicas

a mais vantajosa é a última, pois é a mais robusta durante a manipulação e processamento (BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005; DARABI et al., 2012).

2.2 MÉTODO

A descrição de sistemas de muitas partículas foi um objetivo importante para a Física do século XX e continua sendo até os dias de hoje. Com o surgimento da mecânica quântica houve um aumento da expectativa em desenvolver modelos capazes de prever e explicar propriedades físicas e químicas, dos pontos de vista atômico e nuclear (JONES; GUNNARSSON, 1989). Porém, mesmo com o advento da equação de Schrödinger, foi percebido pelos físicos que as soluções analíticas e numericamente exata da equação de Schrödinger somente são possíveis para sistemas com um único elétron.

Dessa forma, com a ajuda do avanço computacional e o uso de ferramentas de aproximação para os cálculos de mecânica quântica, conseguem-se atualmente realizar simulações de sistemas com milhares de átomos. Além disso, podemos observar na literatura especializada que o desenvolvimento de técnicas computacionais têm ajudado no avanço do desenvolvimento de novos materiais, em particular, aqueles materiais em escala nanométrica (SILVA; FAGAN; MOTA, 2004; MOTA; FAGAN; FAZZIO, 2007; LI et al., 2011).

Nas próximas seções deste capítulo foi realizado uma breve discussão sobre o método de cálculo utilizado neste trabalho, bem como, as aproximações utilizadas para resolver o problema da equação de Schrödinger para sistemas de muitos elétrons.

2.2.1 A Equação de Schrödinger para Sistemas de muitos Elétrons

Sabemos que é a função de onda de um dado sistema, quem determina seu estado, assim como suas propriedades físicas e químicas. Para que se possa obter a estrutura do estado fundamental de um sistema qualquer, é necessário resolver a equação de Schrödinger independente do tempo não relativística, que possui a seguinte forma geral (SCHRÖDINGER, E., 1926):

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.3)$$

sendo \hat{H} o operador Hamiltoniano, Ψ a função de onda do sistema e (\vec{r}, \vec{R}) as coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente. O operador Hamiltoniano pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.4)$$

em que \hat{T}_e é o operador energia cinética eletrônico, \hat{T}_n o operador da energia cinética nuclear, \hat{V}_{ee} o operador energia potencial referente à repulsão elétron-elétron, \hat{V}_{nn} o operador energia potencial referente à repulsão núcleo-núcleo e \hat{V}_{en} o operador energia potencial referente à atração elétron-núcleo.

A ideia central da teoria de estrutura eletrônica é o desenvolvimento de métodos que tratem as correlações eletrônicas com precisão suficiente para prever fenômenos da matéria a partir da equação 2.3. Considerando que a matéria é composta de núcleos positivamente carregados e de elétrons, é preciso que se leve em conta o fato que os núcleos são cerca de 10^3 a 10^4 mais pesados que os elétrons, o que torna possível realizarmos a aproximação muito comum para sólidos e moléculas, chamada aproximação de Born-Oppenheimer, a qual descreveremos na próxima seção.

2.2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Basicamente, Born e Oppenheimer separou a função de onda molecular em função de onda eletrônica e função de onda nuclear, levando em conta que a massa do núcleo atômico é cerca de duas mil vezes maior que a massa da nuvem do elétron, ou seja, a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena, de forma que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons e podem ser considerados fixos. Dessa forma, considera-se que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos, o que faz com que o problema de muitos corpos seja reduzido a resolução da dinâmica eletrônica (BORN; OPPENHEIMER, 1927).

Nesta aproximação o termo da energia cinética nuclear \hat{T}_n da equação 2.4 é muito menor que os outros termos que aparece nesta equação, e portanto, pode ser desprezado. Além disso, também pode-se considerar que o termo da energia potencial devido a repulsão núcleo-núcleo (\hat{V}_{nn}) é uma constante. Assim, o Hamiltoniano passa a ser chamado de Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_{ele} , sendo descrito da seguinte forma:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.5)$$

em que $\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne}$, com coordenadas nucleares constantes. Os termos \hat{T}_e e \hat{V}_{ee} são universais, pois qualquer que seja o sistema de muitos elétrons, eles possuem a mesma forma. O que especifica o sistema em particular está presente no termo \hat{V}_{ext} que representa a energia de interação entre os elétrons e os núcleos.

Mesmo utilizando esta aproximação bastante útil, o problema eletrônico ainda permanece sem uma solução analítica, mas sim numérica. Para resolver este impasse, optamos pelo uso da teoria do funcional da densidade (DFT), em que a grandeza fundamental do sistema não mais é uma função de onda, mas sim a densidade eletrônica do sistema ($\rho(\vec{r})$).

2.2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A DFT tem como princípio fundamental descrever o sistema de muitas partículas interagentes em termos da densidade eletrônica total do estado fundamental (MARTIN, 2004). Com isso, a equação de Schrödinger que antes tinha $3N$ variáveis, passa agora a ser escrita em função da densidade eletrônica que tem apenas três variáveis. Além disso, a densidade eletrônica é uma quantidade mais simples de ser interpretada e menos abstrata que a função de onda que descreve o sistema.

A física do estado sólido acolheu de imediato a DFT, pois passou a ajudar no desenvolvimento e aplicações importantes de materiais, atuando como uma ferramenta fundamental em áreas tão diversas, como por exemplo, a nanotecnologia, biotecnologia, desenvolvimento de materiais, entre outros. Por tudo isto, Walter Kohn e John Pople partilharam o prêmio Nobel da

Química de 1998 ⁵ (KOHN; SHAM, 1965).

Para entendermos melhor esta teoria começaremos pela Aproximação de Thomas-Fermi, em que se considera que todas os componentes da energia são escritas em função da $\rho(\vec{r})$ com o potencial variando suavemente em \vec{r} .

2.2.3.1 Aproximação de Thomas – Fermi

A teoria de Thomas-Fermi foi publicada de forma independente por L.H. Thomas (1927) e E. Fermi (1927), sendo uma aproximação baseada no procedimento semi-clássico, proposta para resolver problemas de muitos elétrons de acordo com o modelo de Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres e não interagentes. Esse método permitiu que a energia total do sistema fosse escrita pela primeira vez em termos da $\rho(\vec{r})$, isto é, $E[\rho(\vec{r})]$. Sendo baseado em quatro hipóteses:

- (i) Despresavam-se correções relativísticas;
- (ii) No átomo havia um campo efetivo dado por um potencial v , dependendo somente da distância r dos núcleos, tal que $v \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$ e $vr \rightarrow Ze$ (carga nuclear) quando $r \rightarrow 0$;
- (iii) Os elétrons estariam distribuídos uniformemente no espaço de dimensão três, isto é, faz uso da densidade uniforme de elétrons;
- (iv) O potencial v é dado por ele mesmo, determinado pela carga nuclear e sua distribuição eletrônica.

Entretanto, essa aproximação de Thomas - Fermi possuía defeitos, como a de não ser capaz de descrever as camadas atômicas e não levar em consideração os cálculos variacionais e também o termo de troca e correlação eletrônica. Devido isso essa aproximação não apresentou um progresso significativo.

⁵Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel-prizes/chemistry/laureates/1998/index.html>

2.2.3.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Foi baseado na teoria de Thomas - Fermi que Hohenberg e Kohn em 1964, publicaram dois teoremas que demonstraram formalmente que a energia do estado fundamental de um sistema de elétrons, pode ser escrito em função da densidade eletrônica (HOHENBERG; KOHN, 1964). Para descrevermos estes teoremas consideramos um conjunto de N partículas descrito por um Hamiltoniano \hat{H} , com um potencial externo $V_{ext}(\vec{r}_i)$ e escrevemos o Hamiltoniano na forma geral:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\nabla_i^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.6)$$

Assim, N e $V_{ext}(\vec{r}_i)$ determinam todas as propriedades do sistema para o estado fundamental, em que N (número de elétrons) e $\rho(\vec{r})$ (a densidade eletrônica) estão relacionadas através da condição de normalização:

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.7)$$

Dessa forma, o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn considera que a variável básica agora é $\rho(\vec{r})$ e não mais N e $V_{ext}(\vec{r}_i)$, assim tem-se que:

Teorema 1: O potencial externo, $V_{ext}(\vec{r}_i)$, sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Este primeiro teorema nos diz que existe uma única densidade que determina o potencial externo. Assim $\rho(\vec{r})$ determina, N , $V_{ext}(\vec{r}_i)$ e todas as propriedades do estado fundamental, como por exemplo, a energia cinética $T[\rho]$, a energia potencial $V_{ee}[\rho]$ e a energia total $E[\rho]$. O termo $E[\rho]$ é chamada funcional da densidade de carga ou funcional da energia, definido por:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (2.8)$$

Os termos $T[\rho]$ e $V_{ee}[\rho]$ quando agrupados, são chamados de funcional de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ em que, $T[\rho]$ é o operador energia cinética de partículas não interagentes e $V_{ee}[\rho]$

representa todos os efeitos de interação elétron-elétron. Reescrevendo novamente a equação 2.8, temos que:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + F_{HF}[\rho], \quad (2.9)$$

onde $F_{HF}[\rho]$ depende somente da densidade e não contém informações sobre núcleos e suas posições, logo é funcional universal para qualquer sistema de muitos elétrons.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn baseia-se no princípio variacional da energia, sendo escrito como:

Teorema 2: O valor mínimo do funcional da energia $E_0[\rho]$ é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental.

Assim, o segundo teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que o mínimo do funcional $E[\rho]$ se obtém quando ρ é a densidade do estado fundamental associada ao potencial externo.

Resumindo estes dois teoremas pode-se dizer que, como a energia total é uma observável, é possível escrevê-la em termos de $\rho(\vec{r})$, isto é, $E[\rho(\vec{r})]$. Minimizando este funcional, obtém-se o estado fundamental do sistema e sua densidade. Por sua vez, a partir desta densidade pode-se calcular qualquer propriedade.

No entanto, Hohenberg e Kohn 1964 afirmaram apenas que a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica, mas não conseguiram determinar a forma explícita de sua dependência com respeito à densidade, o que de certa forma deixa os cálculos tão difíceis quanto antes. Dessa forma, a densidade de carga é determinada resolvendo-se as equações de Kohn e Sham que serão descritas a seguir (MARTIN, 2004).

2.2.3.3 Equações de Kohn – Sham

Considerando o fato que as interações de Coulomb são de longo alcance, é conveniente separar a parte clássica da energia de Coulomb do funcional universal $F_{HK}[\rho]$,

$$F_{HK}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G(\rho), \quad (2.10)$$

tal que $E[\rho]$ é:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G(\rho), \quad (2.11)$$

em que o termo que expressa a energia devido a interação coulombiana clássica entre os elétrons é expressa pelo segundo termo e $G(\rho)$ é um funcional universal da densidade semelhante a $F_{HK}[\rho]$.

A maneira que Kohn e Sham 1965 propuseram atacar o problema foi transladar o sistema dos elétrons para um sistema de partículas que não interagem e que estão sujeitas a um potencial efetivo v_{eff} , em que os termos de interação podem ser incluídos neste. Primeiramente, Kohn e Sham propuseram que o funcional $G[\rho]$ fosse escrito da seguinte forma:

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.12)$$

em que $T[\rho]$ é a energia cinética de um sistema não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ e $E_{xc}[\rho]$ contém a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$.

O termo de troca é devido ao princípio de exclusão de Pauli e o termo de correlação corresponde a uma correção que aparece devido as interações elétron-elétron serem consideradas na forma de uma média, ou seja, cada elétron participa do potencial que dá origem ao movimento de todos os elétrons, não havendo um tratamento detalhado. Cada elétron é correlacionado com o movimento de todos os outros, embora a fórmula exata para o funcional $E_{xc}[\rho]$ não seja simples nem ao menos conhecida. Com toda esta descrição, a energia pode ser escrita com um funcional da densidade da seguinte forma:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T[\rho] + \int \rho(\vec{r})E_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (2.13)$$

O funcional acima está associado com um sistema de elétrons que não interagem en-

tre si, pois o termo $T[\rho]$ não corresponde à energia cinética do sistema real. O termo E_{xc} é mais complexo porque é nele que estão contidas todas as correlações, bem como a correção na energia por calcular a energia cinética com um modelo de partículas independentes, ou seja, efeitos não clássicos de troca e correlação são excluídos dos outros termos (termo ausente na formulação de Thomas e Fermi).

A condição de mínimo para o funcional da energia $E[\rho]$ deve ser restrita, pois existe um vínculo, fazendo com que o número de elétrons do sistema seja constante, podendo ser expresso da seguinte forma:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \Leftrightarrow \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N = 0, \quad (2.14)$$

para introduzir este vínculo na equação da energia total, utilizaremos os multiplicadores de Lagrange μ , que neste caso representa fisicamente o potencial químico do sistema:

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right) = 0, \quad (2.15)$$

para encontrar o mínimo da equação 2.15, que consiste em fazer as derivadas funcionais em torno da densidade eletrônica e por fim igualar estas quantidades a zero, deve-se proceder da seguinte forma:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0. \quad (2.16)$$

Para facilitar a compreensão da derivação das equações de Kohn e Sham é conveniente iniciar com um caso mais simples, por exemplo, o caso de N elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Portanto, a expressão torna-se:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.17)$$

Substituindo a equação 2.17 na equação 2.16 e minimizando-a, obtém-se:

$$\frac{\delta T_s[\rho_0]}{\delta[\rho_0]} + V_{ext}(\vec{r}) - \mu = 0. \quad (2.18)$$

Escrevendo $T_s[\rho_0] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\vec{r}$, em que ϕ_i representa os orbitais de Kohn e Sham e dada densidade de carga de estado fundamental para um sistema não interagente, tem-se que:

$$\rho_0^s = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.19)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais ocupados de Kohn e Sham, assim a solução da equação 2.18 pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma única partícula,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.20)$$

A energia do estado fundamental é dada pela soma dos autovalores,

$$E[\rho] = T_s[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (2.21)$$

Agora, considerando um sistema de elétrons interagentes a expressão fica da seguinte forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.22)$$

sendo que a diferença entre a equação 2.20 e a equação 2.22 é basicamente a substituição do $V_{ext}(\vec{r})$ pelo $V_{eff}(\vec{r})$, sendo o potencial efetivo dado por:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.23)$$

que por definição usamos, $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0}$. O potencial da equação 2.23 é conhecido como potencial de Kohn e Sham.

Representando a densidade de carga através da soma dos quadrados dos módulos dos orbitais de Kohn-Sham, para uma partícula:

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.24)$$

Para resolver as equações de Kohn-Sham (equações 2.22, 2.23, 2.24) consistentemente, começa-se com uma aproximação para a densidade de carga $\rho(\vec{r})$. Assumindo-se, via critérios físicos aceitáveis, alguma forma para a dependência aproximada de E_{xc} na densidade, calcula-se v_{xc} como uma função de \vec{r} . O conjunto das equações de Kohn-Sham são então resolvidos para obter um conjunto inicial de orbitais de Kohn-Sham. Esse conjunto de orbitais é então usado para calcular uma nova densidade (equação 2.24) e o processo é repetido até que a densidade alcance a convergência dentro de alguma tolerância (Figura 2.8). Após este ciclo a energia eletrônica é então calculada através de equação 2.13.

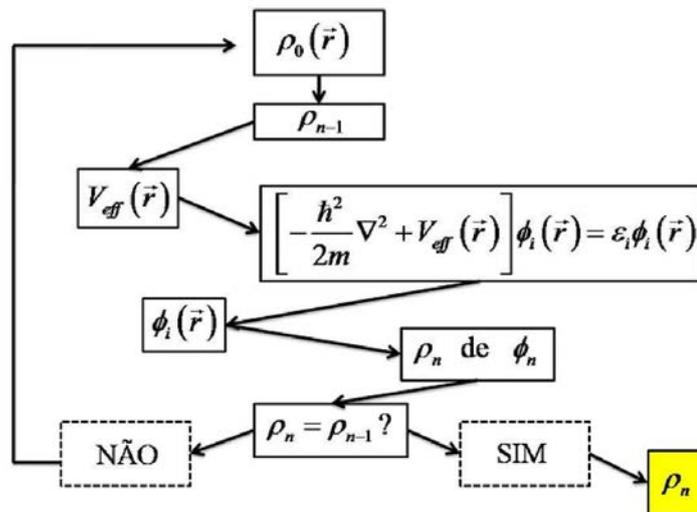


Figura 2.8 – Fluxograma para as n-ésimas interações no procedimento autoconsistente para resolver as equações de Kohn-Sham.

Fonte: adaptado de Bevilaqua, R. C. A. (2010, p. 48).

Os orbitais Kohn-Sham em cada iteração podem ser calculados numericamente ou podem ser expressos em termos de um conjunto de funções de base. Resolvendo a equação Kohn-Sham, encontram-se os coeficientes na expansão do conjunto de base.

Para que as equações do formalismo de Hohenberg e Kohn e Kohn e Sham possam

ser utilizadas de forma eficiente algumas aproximações são adotadas para o funcional $v_{xc}(\vec{r})$, sendo elas detalhadas na próxima seção.

2.2.3.4 Funcionais de Troca e Correlação

A DFT é, em princípio, exata, mas quando aplicada para sistemas reais, certas aproximações devem ser usadas para o potencial de troca e correlação, uma vez que sua forma analítica não é conhecida. Para contornar essa dificuldade, dois tipos de aproximações mais utilizadas para o potencial de troca e correlação são: aproximação da densidade local (do inglês: “*Local Density Approximation*” – LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (do inglês: “*Generalized Gradient Approximation*” – GGA), que serão discutidas a seguir.

2.2.3.5 Aproximação LDA

A aproximação mais usada e mais simples para o potencial de troca e correlação $v_{xc}(\vec{r})$, é a aproximação LDA. Essa aproximação é baseada no modelo de gás de elétrons, na qual

$$V_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.25)$$

em que v_{xc} é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo e de densidade constante, dada por:

$$v_{xc}(\vec{r}) = v_{xc}^{\text{hom}}(\vec{r})[\rho(\vec{r})]. \quad (2.26)$$

A LDA assume que o funcional energia de troca e correlação é puramente homogêneo, e que de acordo com essa aproximação cada elemento de volume contribui com a energia total de troca e correlação como se fosse um sistema com a mesma densidade. Nesse sentido, para o caso em que a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ não for fortemente uniforme a energia de troca e correlação utilizando a densidade de gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. Uma forma de corrigir a LDA para sistemas não homogêneos é expressar o funcional v_{xc} em termos do gradiente da densidade de carga total, conhecida como GGA.

2.2.3.6 Aproximação GGA

Se a densidade do sistema for considerada não uniforme, podemos recorrer à aproximação GGA que é uma forma de melhorar a LDA, de forma que o $v_{xc}(\vec{r})$ de cada célula não dependa somente da densidade local, mas também da densidade de células vizinhas. Essa aproximação GGA tem a seguinte expressão funcional:

$$V_{xc}[\rho, \nabla\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]. \quad (2.27)$$

Essa aproximação depende da escolha de $v_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$, de modo que diferentes parametrizações levam a funcionais diferentes, ao contrário da LDA. Atualmente, a GGA mais utilizada é o PBE (Perdew, Burke e Ernzenhof) (PERDEW; ERNZERHOF, 1996). Ao contrário da LDA, a GGA leva em conta aspectos não-locais (não homogêneos) da densidade eletrônica no cálculo da energia de correlação e troca por elétron. Agora esta energia vai depender da densidade eletrônica no ponto \vec{r} , bem como, do gradiente da densidade eletrônica naquele ponto. É importante lembrar que a GGA corrige alguns problemas em relação à LDA, mas isso não é necessariamente válido para todos os sistemas (FUCHS et al., 1998)

2.2.4 Pseudopotencial

O sucesso do DFT ainda não é suficiente para resolver os problemas *ab initio* de sistemas muito grandes, já que o custo computacional se torna muito alto. Dessa forma, surgiu a necessidade de técnicas para tornar estes métodos aplicáveis e a ideia consiste em dividir os estados eletrônicos, presentes em moléculas e sólidos, em dois tipos:

- (i) Os elétrons mais internos que estão fortemente ligados aos núcleos atômicos, portanto, são vistos como quimicamente inertes, ou seja, quase não participam das ligações químicas permanecendo quase inalterados quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. A principal contribuição das funções de onda dos elétrons do cerne para a ligação química é forçar as funções de onda dos elétrons de valência a serem ortogonais

aos autoestados do cerne. Portanto, elimina-se a necessidade de incluir estados dos cernes nos cálculos de estrutura eletrônica.

- (ii) Os elétrons de valência são responsáveis pelas ligações químicas sendo que, são mais fracamente ligados ao núcleo, além de determinarem as propriedades físicas de um sólido ou molécula. Tais elétrons de valência são sujeitos a um potencial bem menos atrativo e seus orbitais apresentam formas mais suaves. A ideia, então, é substituir o forte potencial iônico e o potencial causado pelos elétrons mais internos por um pseudopotencial agindo em pseudofunções de onda de valência.

A utilização de um pseudopotencial permitiu simplificar o cálculo da estrutura eletrônica, pois consegue eliminar os estados eletrônicos mais internos e com isso, as funções de onda dos elétrons de valência devem oscilar fortemente na região da estrutura eletrônica mais interna, de forma a manter a ortogonalidade com as funções de onda dos elétrons desta região. Sendo assim, torna-se impraticável uma representação por ondas planas nesta região, pois muitas destas são necessárias para uma representação adequada das funções de onda na região do caroço. Com a teoria dos pseudopotenciais, tornou possível, na prática, o uso de ondas planas.

Dessa forma, isto justifica a remoção dos elétrons de caroço e a substituição do forte potencial coulombiano por um potencial mais suave, o pseudopotencial, e a substituição das funções de onda de valência, que oscilam muito na região do cerne, por uma pseudofunção de onda sem nós (nodos), suaves na região de caroço e idêntica à função de onda de todos os elétrons na região de valência. Com esta substituição, 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 resultante de um cálculo de todos os elétrons e, como consequência direta, há uma diminuição no tamanho da matriz Hamiltoniana, isto é, um menor esforço computacional é requerido.

Os pseudopotenciais podem ser construídos dentro do formalismo da DFT, utilizando tanto a aproximação LDA quanto a GGA. Se desejarmos construir o pseudopotencial para um

átomo isolado, primeiramente teremos que utilizar as equações de Kohn e Sham para os elétrons deste átomo. Considerando um átomo de número atômico Z , temos:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + v_H + v_{xc}[\vec{r}, \rho(\vec{r})] \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.28)$$

em que v_H é conhecido como potencial de Hartree e a densidade é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_{n, \text{ocupado}}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.29)$$

sendo a soma sobre os estados ocupados. Assim o potencial de Hartree é então determinado por:

$$\nabla^2 v_H(\vec{r}) = -4\pi en(\vec{r}), \quad (2.30)$$

que descreve a interação eletrostática de um elétron com a densidade de carga do sistema.

Conhecidos esses termos, resolve-se então a equação de Kohn-Sham para este átomo utilizando um procedimento autoconsistente para os potenciais de Hartree e troca e correlação.

A maioria dos pseudopotenciais usados em cálculos de estrutura eletrônica são gerados a partir do cálculo da função de onda atômica de todos os elétrons, sendo que a maioria dos pseudopotenciais construídos obedecem quatro condições básicas.

- (1) As pseudofunções de onda de valência (PS), que forem geradas usando-se o pseudopotencial, não devem conter nodos, uma vez que se desejam pseudofunções de onda mais suaves e, portanto as oscilações associada aos nodos são indesejáveis;
- (2) Os autovalores das pseudofunções de onda e da função de onda real devem ser iguais, ou seja,

$$E_i^{PP} = E_i^{real}. \quad (2.31)$$

- (3) As pseudofunções de ondas também devem ser iguais às funções de onda reais a partir de

um raio de corte definido:

$$\Psi^{PP}(\vec{r}) = \Psi^{real}(\vec{r}), r > r_c. \quad (2.32)$$

(4) A carga abaixo do r_c deve ser igual para ambas as funções de onda normalizada:

$$\int |\Psi^{PP}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int |\Psi^{real}(\vec{r})|^2 d\vec{r}. \quad (2.33)$$

Assim, se o pseudopotencial assume todas estas condições citadas acima ele é dito ser um pseudopotencial de norma conservada e uma transferibilidade será assegurada.

2.2.5 Programa SIESTA

O programa SIESTA (do inglês: “*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*”) é uma iniciativa de pesquisadores de diversos centros europeus (SOLER et al., 2002). Este programa é usado para realizar cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular para átomos, moléculas, sólidos e superfícies (SOLER et al., 2002).

É um programa totalmente autoconsistente que utiliza o formalismo da DFT, resolvendo as equações de Kohn e Sham 1965 padrão com aproximações LDA e GGA para o potencial de troca e correlação. Ele também utiliza pseudopotenciais de norma conservada e uma base de orbitais atômicos numéricos ou gaussianos, ambos estritamente localizados para calcular as autofunções do Hamiltoniano, sendo esta aproximação denominada de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (do inglês: “*Linear Combination of Atomic Orbitals*”- LCAO). As simulações realizadas com o SIESTA são baseadas em:

- (1) Geração dos orbitais que irão servir como base;
- (2) Construção das matrizes Hamiltonianas de Kohn-Sham e de *overlap* (sobreposição);
- (3) Resolução do Hamiltoniano.

No SIESTA as funções bases são pseudo-orbitais atômicos (PAOs)), sendo estes orbitais de valência do estado fundamental, do átomo neutro da aproximação do pseudopotencial.

Será feito agora um estudo do Hamiltoniano de Kohn-Sham e depois dos orbitais e das bases para a expansão dos estados eletrônicos utilizados no programa SIESTA.

2.2.5.1 Hamiltoniano eletrônico

Partindo do Hamiltoniano de Kohn e Sham que possui a seguinte forma:

$$H_{KS} = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\vec{r}', \rho] \right], \quad (2.34)$$

separa-se em potenciais locais e não locais para o potencial $V_{ion}(\vec{r})$, segundo o esquema de Kleinman e Bylander (BYLANDER; KLEINMAN, 1982) e o hamiltoniano de Kohn e Sham se transforma em:

$$H_{KS} = \left[T + \sum \left(V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) \right) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right]. \quad (2.35)$$

A parte local do pseudopotencial é um operador de longo alcance, que além do raio de corte do pseudopotencial possui a forma $\frac{Z}{r}$, sendo Z a carga do pseudo-íon, isto é, a carga atômica menos a carga dos elétrons internos. A maneira que o SIESTA utiliza para descrever esse termo, com o objetivo de eliminar o longo alcance em r é necessário truncá-lo. A partir disso, a forma proposta pelo SIESTA é dividir a carga eletrônica em uma soma de carga dos átomos neutros isolados $\rho(\vec{r})$ mais uma carga $\delta\rho(\vec{r})$ que tem a informação da redistribuição de carga devido às ligações químicas. A soma das cargas dos átomos neutros e isolados $\rho(\vec{r})$ é obtida através da ocupação dos orbitais de valência com cargas apropriadas:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}) = \sum_{at} \rho_{at}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \delta\rho(\vec{r}). \quad (2.36)$$

Levando em conta a linearidade da equação de Poisson, esta decomposição se estende ao potencial de Hartree:

$$V_{Hartree}(\rho) = V_{Hartree}(\rho_0 + \delta\rho) = V_{Hartree}(\rho_0) + \delta V_{Hartree}(\rho). \quad (2.37)$$

A soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga ρ_0 é definido como sendo o potencial do átomo neutro.

Para manter a neutralidade de carga, este potencial deve-se anular fora do raio de corte do orbital mais estendido, assim temos um potencial de curto alcance:

$$V_{at}^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = V_{at}^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + V_{at}^{Hartree}(\rho). \quad (2.38)$$

Já à parte não local do pseudopotencial, V_{at}^{nlocal} , de curto alcance, depende do momento angular e é separado dentro do esquema proposto por Kleinman-Bylander. Então, o hamiltoniano pode ser re-escrito como:

$$H_{KS} = \left[T + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\vec{r}) + \sum_{at} V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) + \delta V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right]. \quad (2.39)$$

Os elementos de matriz dos dois primeiros termos da equação envolvem integrais de dois centros dos orbitais atômicos da base, que são calculadas no espaço recíproco e armazenam-se em função da distância interatômica. De modo análogo são calculadas as matrizes de *overlap*. O terceiro termo é uma soma de pseudopotenciais blindados de curto alcance que são tabelados como uma função da distância dos átomos, sendo facilmente interpolada para alguns pontos do *grid* (malha) desejado. Os dois últimos termos dependem da densidade de carga no espaço real, que é calculada em cada ponto do *grid* através da matriz densidade monoelétrica, definida a partir das autofunções eletrônicas. Em cada ponto que se discretiza no espaço, calcula-se a densidade de carga, o potencial de Hartree, o potencial de troca e correlação e o potencial do átomo neutro. Para o cálculo desses valores são necessárias as somas apenas sobre pontos em que os orbitais da base se interceptam (*overlap*). Portanto, pelo SIESTA, a energia total é dada por:

$$E_{total} = T + V_{nlocal}^{KB} + E_{neutro} - E_{ion} + \int V_{neutro}(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \delta V_H(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \varepsilon_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.40)$$

em que $\rho(\vec{r}) = \rho_{local} + \rho_0$, sendo ρ_{local} a densidade de carga fictícia, a qual geraria o pseudo-potencial local.

2.2.5.2 Orbitais Atômicos

Como já discutido acima, para resolver a equação de Kohn e Sham (1965) pode-se utilizar um conjunto de funções base para descrever os pseudo-orbitais $\phi_i(\vec{r})$. O programa SIESTA, faz uso de orbitais atômicos numéricos localizados (do inglês: “*Numerical Atomic Orbitals*” - NAO) como base. As vantagens de se utilizar tais bases são: baixo custo computacional e a obtenção de resultados com uma boa precisão. No entanto, em contrapartida apresentam uma desvantagem relacionada à convergência, de forma que se faz necessário um cuidado especial ao se ajustar as bases para cada tipo de átomo.

Na literatura encontramos diferentes considerações sobre sua geração, em que uma delas é utilizar a equação de Schrödinger para os pseudo-átomos isolados, com a mesma aproximação para sólidos e moléculas (o mesmo tipo de potencial de troca e correlação e o mesmo pseudopotencial). A localização das funções base é assegurada pela imposição de uma condição de contorno, pela adição de um potencial de confinamento ou pela multiplicação de orbitais de átomos livres por uma função de corte. Desta forma, descrevemos três principais características para o conjunto de base de orbitais atômicos: (i) o número de orbitais por átomo; (ii) o alcance dos raios de corte dos orbitais; (iii) a forma de confinamento dos NAOs (SOLER et al., 2002).

2.2.5.3 Orbitais Atômicos Numéricos (NAOs)

Como já mencionamos o SIESTA utiliza bases localizadas numéricas ou gaussianas. Os orbitais de Kohn-Sham, $\phi_i(\vec{r})$, podem ser expandidos em funções de base φ_i que são os orbitais pseudo-atômicos. Por sua vez, estes orbitais são expandidos em combinação linear de funções,

as chamadas funções ζ (zeta). Uma das escolhas para funções de base são os orbitais do tipo Slater (do inglês: “*Slater-type orbitals*”- STO) e as do tipo Gaussiana (do inglês: “*Gaussian-type orbitals*”- GTO) .

O número de ζ dá o nome da base atômica no SIESTA. Uma única função- ζ constitui uma base *single- ζ* (SZ), a base mais simples, isto é, uma função é utilizada para representar cada orbital de valência dos elétrons de valência. Duas funções- ζ constitui uma *double- ζ* (DZ), isto é, duas funções são utilizadas para representar cada orbital de valência dos elétrons de valência. E muitas bases- ζ constituem uma base *multiple- ζ* (MZ). O número de funções- ζ pode melhorar significativamente os resultados, mas nem sempre este aumento implica em melhoras significativas nas quantidades de interesse.

Além dessas funções ζ , podemos acrescentar funções de polarização (P) à base. Estas funções são as soluções perturbativas do problema do átomo em um campo elétrico fraco. No entanto, quando ligações se formam entre os átomos, os orbitais ficam distorcidos (ou polarizados) pela presença dos átomos adjacentes. Essa distorção pode ser levada em conta pela inclusão de funções de base com valor dela acima do “mínimo”. A adição destas funções de polarização a um conjunto de base DZ dá origem a um conjunto de base Double- ζ polarizada (DZP) (ATKINS; FRIEDMNA, 2007).

2.2.5.4 Alcance dos Orbitais

A grande vantagem de se utilizar orbitais atômicos estritamente localizados está no fato de que as interações se estendem em uma região finita de átomos vizinhos. Um dado orbital é insensível ao aumento do tamanho do sistema, portanto, este não poderá interagir com os novos orbitais a serem introduzidos na supercélula se estes estiverem além dos seus raios de corte.

O problema, para estas bases estritamente localizadas, é encontrar uma maneira sistemática de definir todos os raios das funções base, uma vez que tanto a exatidão como a eficiência computacional dependem deles. O modelo usual, no qual todos os raios são definidos em função de um só parâmetro, é através de um deslocamento de energia (do inglês:

“*energy shift*”) que sofre o orbital quando está confinado (SOLER et al., 2002). Este processo aumenta a curvatura do orbital e, portanto, sua energia cinética.

Limitando-se todos os raios de maneira que este incremento seja o mesmo para todos os orbitais, gera-se uma base que evita a transferência de carga. Essa esfera define todos os raios de uma maneira balanceada permitindo uma convergência sistemática das quantidades físicas para a precisão desejada. O esquema proposto, no qual todos os raios são definidos em função de um só parâmetro, é a correção na energia (*energy-shift*), isto é um incremento na energia que sofre o orbital quando está confinado (SOLER et al., 2002). Quanto menor for o *energy-shift* mais rigorosa deverá ser a base, portanto mais estendidas serão as funções bases e maior será o raio de corte. Uma das grandes vantagens de escolhermos orbitais atômicos localizados (orbitais que se anulam acima de um determinado raio de corte) é que as interações estendem-se a um alcance finito de camadas de vizinhos.

2.2.5.5 Forma de Confinamento dos NAOs

Quando se utiliza a aproximação dos pseudopotenciais é necessário que as funções de base se adaptem à forma do pseudopotencial na região próxima ao núcleo. Para que se possa obter isto, utiliza-se como base as soluções do Hamiltoniano de Kohn-Sham para o pseudopotencial correspondente ao átomo livre. A forma dos orbitais para raios maiores depende do raio de corte e da maneira pela qual se produz o confinamento (SOLER et al., 2002; MARTIN, 2004).

A forma mais utilizada para este potencial confinante, evita os problemas de confinamento abruptos e (ou) descontinuidades, anulando-se na região próxima ao núcleo, sendo de forma contínua, assim como todas suas derivadas contínuas em um raio interno r_i divergindo em r_c assegurando uma localização suave (ARTACHO et al., 1999). Sua forma é:

$$V(r) = V_0 \frac{e^{\frac{-r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r} \quad (2.41)$$

2.2.6 Erro de Superposição de Base

Para complementar o estudo sobre propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas, existe um fator de grande relevância para caracterizar a intensidade de uma interação entre duas estruturas, A e B, que é a energia de ligação (E_{lig}) envolvida no processo. Esta baseia-se na diferença entre a energia do sistema AB interagente e a soma das energias das estruturas, A e B, isoladas uma da outra. Porém, para obter de forma precisa a energia de ligação é necessário levar em conta o erro de superposição de base (do inglês: “*Basis Set Superposition Error*” – BSSE) pois, o cálculo da E_{AB} apresenta um valor maior que a E_A e a E_B separadamente. Isto é, no cálculo da energia de ligação existe um erro intrínseco quando bases localizadas são utilizadas, já que liberdade variacional é maior no cálculo da energia do sistema interagente, provocando uma diminuição artificial no valor da E_{lig} .

Nesse sentido, se associarmos essa questão a uma de nossas propostas de estudo, podemos definir o sistema A como o SWCNT-P e B um MP, como por exemplo, o Ni. Assim podemos utilizar a seguinte relação:

$$E_{lig} = E_{SWCNT-P-Ni} - E_{SWCNT-PNi^f} - E_{SWCNT-P^fNi} \quad (2.42)$$

na qual o superescrito “f” refere-se à presença de funções orbitais nas correspondentes posições dos átomos, mas sem a existência do potencial atômico e sem adição de elétrons provenientes destes átomos chamados de “fantasmas”. Dessa forma, a energia de A é calculada a partir da expansão de suas funções eletrônicas com uma base composta não apenas pelos orbitais de A, mas também pelos orbitais centralizados nas posições dos átomos de B e vice-versa para a energia de B (BOYS; BERNARDI, 1970).

2.3 PROCEDIMENTOS DOS CÁLCULOS

Grande parte do trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Modelagem Computacional – LaModel sob a supervisão do Prof. Dr. Ihosvany Camps e conta com a seguinte

estrutura: 2 servidores QuadCore com Linux CentOS 64bits e um servidor SGI com 24 núcleos e Linux CentOS 64bits. Cada um dos servidores têm disponível os compiladores para Fortran e C++ 27 da Intel, assim como outras ferramentas necessárias para a eficiente execução dos cálculos (pacotes matemáticos otimizados, sistema Message Passing Interface - MPI para rodar em paralelo, já que todos os cálculos foram realizados em paralelo). Uma pequena parte dos cálculos foram realizados no centro nacional de processamento de alto desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP). O CENAPAD-SP disponibiliza de um ambiente computacional poderoso, baseado em máquinas RISC (IBM) e Intel/Itanium2 (SGI), com sistema operacional baseado em Unix. Neste trabalho utilizamos somente o ambiente Intel/Itanium2 (SGI). O sistema SGI Altix ICE 8400 LX instalado no CENAPAD-SP tem 64 CPU's (384 cores) Intel Xeon Six Core 5680 de 3.33GHz, 1152 GB de memória RAM e interconexão Infiniband. O sistema Operacional é o SUSE LINUX Enterprise Server 11 SP1 (x86-64) kernel 2.6.32.13, 64 bits e seus compiladores são o Intel Fortran e Intel C e suas bibliotecas a Intel MKL (Math Kernel Library) 10.3.1.

Todos nossos cálculos foram realizados utilizando o programa SIESTA, que por sua vez, usa o formalismo DFT. Como vimos anteriormente para utilização deste programa é necessário definir alguns parâmetros como: o funcional de troca e correlação que escolhemos foi a aproximação LDA, com o esquema proposto por Ceperley-Alderou (CA) (1980) e parametrizado por Perdew e Zunger (1981). Atualmente esta aproximação é a mais utilizada para cálculos de energia total via LDA. A escolha pela LDA se deve ao fato dela ser capaz de descrever de maneira satisfatória as propriedades do estado fundamental de diversos sistemas sólidos. O pseudopotencial utilizado foi o de norma conservada segundo o esquema de Troullier e Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991). Este pseudopotencial garante uma rápida convergência nos cálculos da energia total do sistema e, conseqüentemente, das propriedades deste em relação ao aumento das funções bases. Na otimização das geometrias, as estruturas foram relaxadas até que as forças de Hellmann-Feynman, (SOLER et al., 2002) fossem menores que $0,04eV/\text{Å}$ e todos os cálculos foram realizados com polarização de *spin* (do inglês: *spin polarized*). Como discutido na subseção 2.2.5, este programa necessita da escolha de uma base numérica que é ob-

tida a partir dos pseudo-orbitais atômicos, para descrever as funções de onda dos sistemas. Em todos os nossos estudos utilizamos bases *double ζ* , complementada com um orbital polarização (DZP) (SANKEY; NIKLEWSKI, 1989). Esta base permite se ter uma boa expansão dos orbitais moleculares, liberdade variacional, bem como, efeitos de polarização dos metais interagentes com os SWCNTs.

Em todos cálculos foram utilizadas condições periódicas na direção do eixo z e todos os sistemas foram colocados em uma caixa com dimensões $(38 \times 25 \times 12) \text{Å}$, resultando em um vácuos da ordem de 17Å nas direções laterais (x, y), simulando uma supercélula (Figura 2.9).

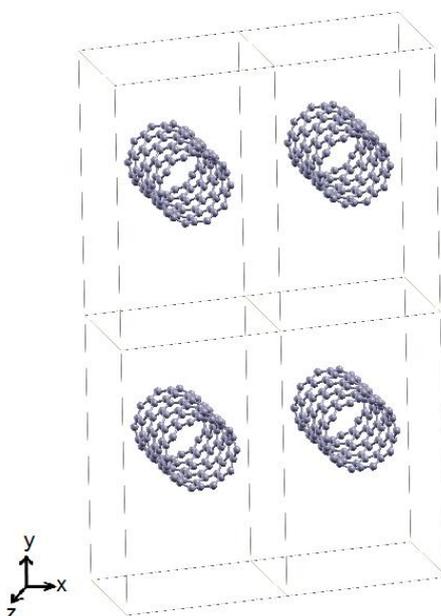


Figura 2.9 – Ilustração da configuração da supercélula utilizada em todos os cálculos no SIESTA. Figura obtida a partir do *software XCrySDen* (KOKALJ, 2003).
Fonte: Do AUTOR.

O valor do *grid cutoff* e dos números de pontos- k foram escolhidos a partir de um teste de convergência para cada sistema, que serão mostrados a seguir (SOLER et al., 2002).

2.3.1 Testes de Convergência: *Grid Cutoff* e Número de Pontos- k

Sabe-se que a densidade eletrônica é uma função contínua variando suavemente no espaço real. A realização do *grid* de integração deste espaço, necessita da escolha de um valor de corte conhecido como *grid cutoff*. A melhor maneira de fazer esta escolha é realizando um estudo de convergência, já que cada sistema possui determinada densidade de carga ou outras

quantidades do espaço real.

Nesse sentido, o estudo de convergência do *grid cutoff* foi feito variando o valor de 50 a 400Ry e calculando a energia total durante as otimizações estruturais realizadas para os SWCNTs isolados (SWCNT-P, SWCNT-COOH e SWCNT-OH), para os metais Ni, Cd e Pb e por fim para os sistemas formados pelos SWCNTs e os MPs, separadamente. A Figura 2.10 apresenta os gráficos com o teste realizado. Neles observamos que praticamente em todos os casos a convergência foi alcançada com um valor de 200Ry. Dessa forma, pode ser escolhido um valor de *grid cutoff* nesta faixa sem comprometer a precisão dos resultados. Assim, escolhemos um valor de 300Ry para todos os sistemas, uma vez que este valor é suficiente para obter resultados precisos utilizando um tempo computacional satisfatório.

Anteriormente foi descrito que para simular um sistema periódico, condições periódicas precisam ser adotadas. Para se ter uma melhor descrição das propriedades eletrônicas de sistemas periódicos, é necessário que se faça uma amostragem dos pontos- k na primeira ZB. Nesse sentido, realizamos um segundo teste de convergência, em que realizamos a amostragem dos pontos- k na primeira ZB, na direção axial dos nanotubos (direção z), utilizando para isso o esquema especial de pontos- k de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976).

Na Figura 2.11 temos o teste de convergência apresentado através dos gráficos dos pontos k em função da energia. Em praticamente todos os casos, a convergência da energia total foi alcançada próximo de um valor de 8 pontos- k , no entanto, para uma maior precisão na descrição das propriedades eletrônicas dos sistemas, 11 pontos- k foram escolhidos para todos os sistemas.

Após a escolha de todos os parâmetros, nos próximos capítulos apresentaremos os resultados, bem como, às análises das propriedades estruturais e eletrônicas após a adsorção dos metais nos SWCNTs. Porém, antes disto, iniciamos realizando um estudo preliminar das mudanças estruturais e eletrônicas ocorridas, após a funcionalização do SWCNT com -COOH e -OH (Capítulo 3).

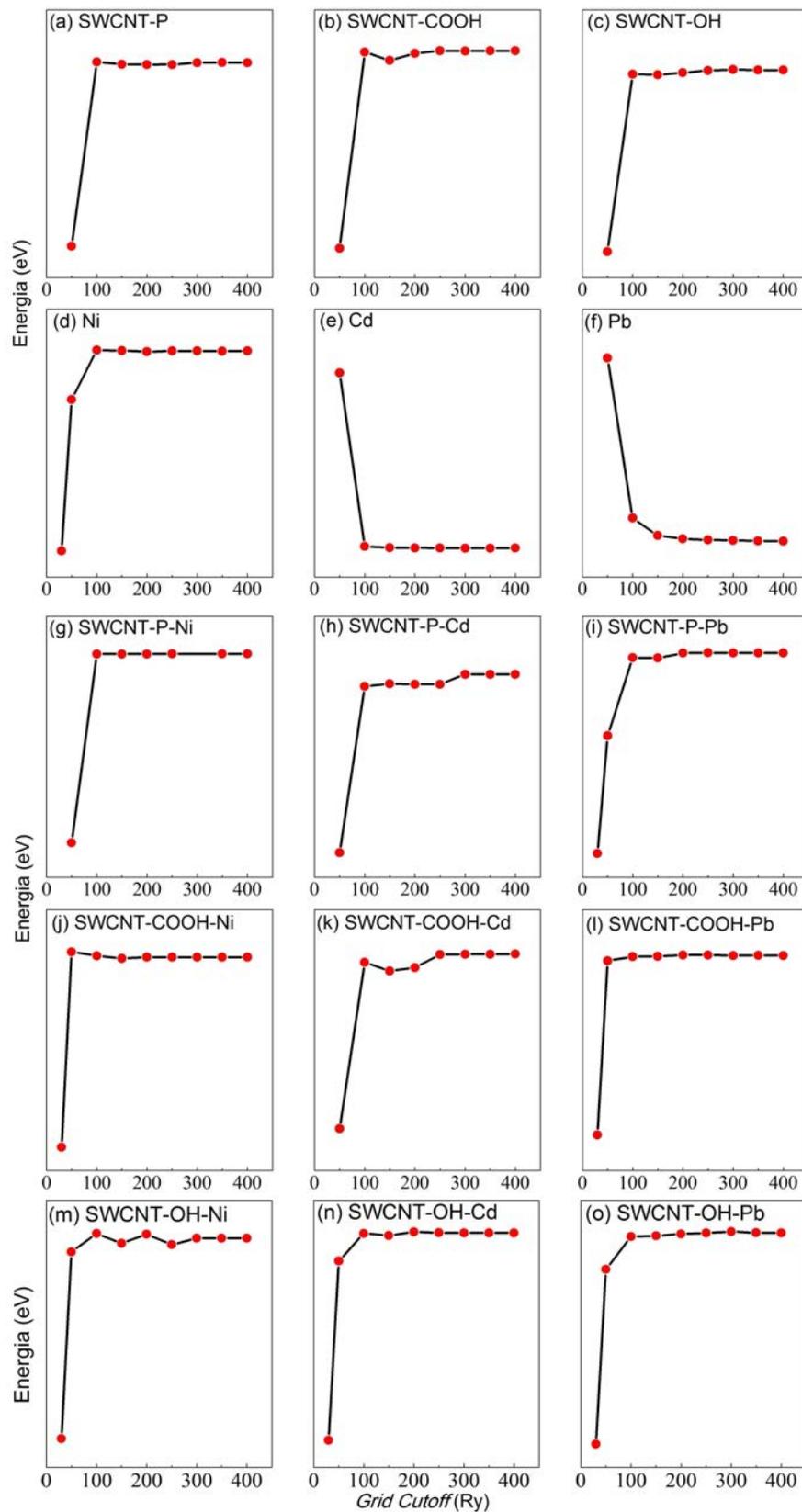


Figura 2.10 – Estudo de convergência *Grid Cutoff* para: (a) SWCNT-P, (b) SWCNT-COOH, (c) SWCNT-OH, (d) Ni, (e) Cd, (f) Pb, (g) SWCNT-P-Ni, (h) SWCNT-P-Cd, (i) SWCNT-P-Pb, (j) SWCNT-COOH-Ni, (k) SWCNT-COOH-Cd, (l) SWCNT-COOH-Pb, (m) SWCNT-OH-Ni, (n) SWCNT-OH-Cd, (o) SWCNT-OH-Pb.

Fonte: Do AUTOR.

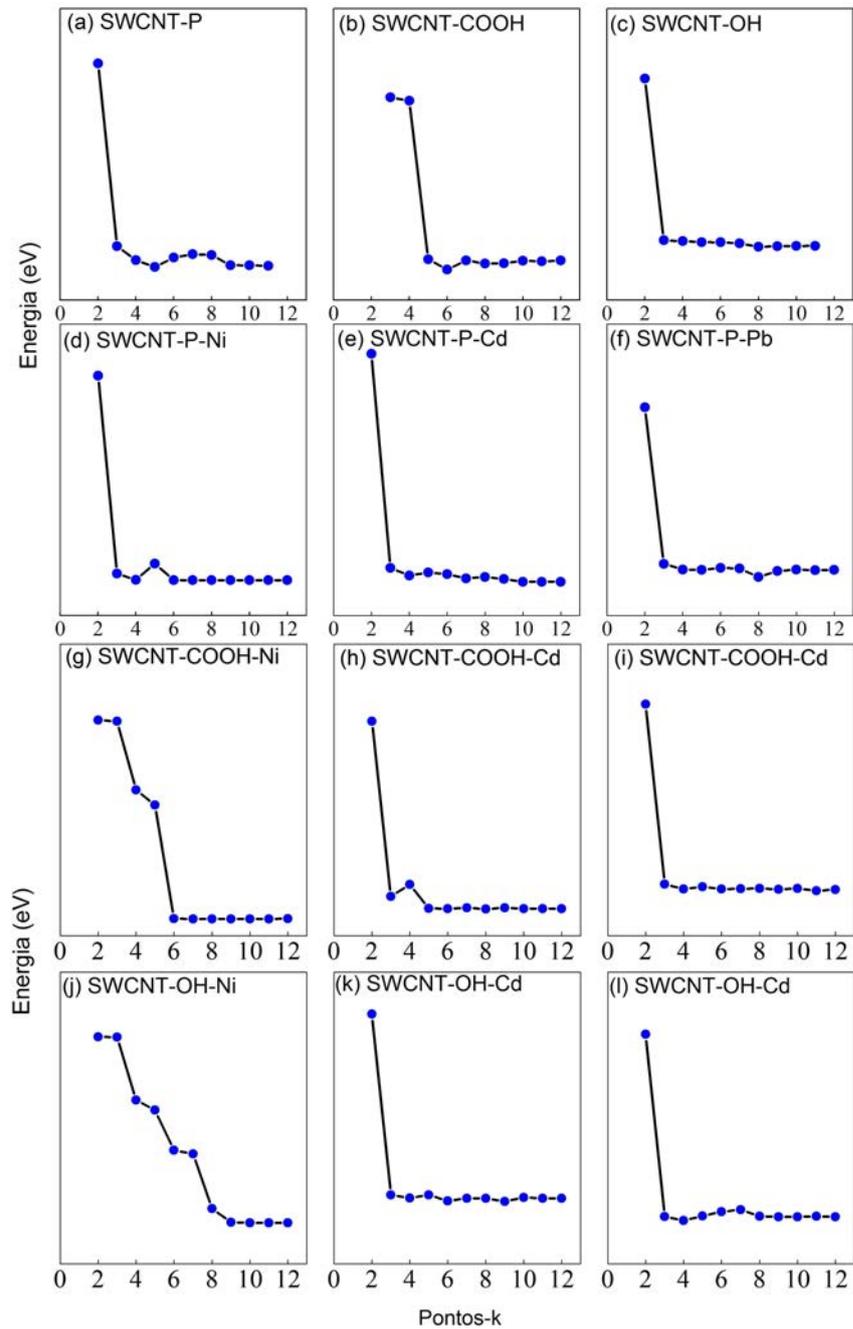


Figura 2.11 – Estudo de convergência para o número de *pontos-k* para (a) SWCNT-P, (b) SWCNT-COOH, (c) SWCNT-OH, (d) SWCNT-P-Ni, (e) SWCNT-P-Cd, (f) SWCNT-P-Pb, (g) SWCNT-COOH-Ni, (h) SWCNT-COOH-Cd, (i) SWCNT-COOH-Pb, (k) SWCNT-OH-Ni, (k) SWCNT-OH-Cd, (l) SWCNT-OH-Pb.

Fonte: Do AUTOR.

3 NANOTUBO DE CARBONO (10,0): PURO E FUNCIONALIZADO COM CARBOXILA E HIDROXILA

Como já exposto acima, o CNT escolhido foi SWCNT (10,0). A escolha deste SWCNT com quiralidade (10,0) remete-se ao fato de Iijima and Ichihashi, pioneiros na síntese de CNTs, terem observado em suas sínteses, a formação preferencial de nanotubos com quiralidade (12,0) e (10,0) (IIJIMA, 1991; IIJIMA; ICHIHASHI, 1993). Além disso, CNTs de parede simples têm despertado interesse da comunidade científica devido suas características e suas aplicações.

Entretanto, a aplicação prática deste nanomaterial, geralmente necessita de um aperfeiçoamento ou ajuste de suas características físicas e químicas. Com base nisso, propomos funcionalizar o SWCNT com radicais orgânicos oxigenados (-COOH, -OH), pois estes grupos têm atuado como mediadores na interação entre CNTs e substâncias orgânicas e inorgânicas (TASIS et al., 2006; VEDALA et al., 2008; WANG et al., 2006). Além da facilidade de obtenção através de tratamentos químicos (ZHANG et al., 2003; SUAREZ-MARTINEZ et al., 2009; LI et al., 2011; MA; ZHAO; YANS, 2013). Nesse sentido, nas seções a seguir será apresentado o estudo estrutural (subseção 3.1) e eletrônico (subseção 3.2) realizado para estas nanoestruturas.

3.1 ESTUDO ESTRUTURAL

Na Figura 3.1 estão apresentadas as estruturas dos SWCNTs nas geometrias de equilíbrio alcançadas após as otimizações estruturais. Inicialmente avaliamos as propriedades estruturais destas nanoestruturas. O SWCNT-P (Figura 3.1 (a)) apresentou um diâmetro de 7.8Å e comprimentos de ligação C-C da ordem de 1.42Å, semelhante a um CNT perfeito que possui majoritariamente ligações C-C hibridizadas sp^2 (FAGAN, 2003a; VELOSO et al., 2006). Ao funcionalizá-lo com a -COOH e -OH, observa-se na Figura 3.1(b) e (c) uma distorção ao longo da direção radial na superfície do tubo (indicadas na Figura 3.1 pelas setas em vermelho). De acordo com Veloso e colaboradores, em um estudo de primeiros princípios, esta distorção é pro-

vocada pela re-hibridização local da ligação C1-C2 de sp^2 para sp^3 (VELOSO et al., 2006). O diâmetro dos SWCNTs funcionalizados com -COOH e -OH foi 8.0Å e 7.96Å, respectivamente. O comprimento das ligações C1-C2 próxima a funcionalização passou de 1,42Å a 1,50Å, sendo essa distância entre as ligações C-C bastante próxima do valor da distância de ligação C-C, encontrada na fase diamante na qual possui majoritariamente a hibridização sp^3 (HEIMANN; EVSVUKOV; KOGA, 1997). Estes resultados foram semelhantes aos resultados obtidos por Zhao e colaboradores, que demonstraram que estas funcionalizações ocorrem em um regime de ligação covalente (ZHAO et al., 2004).

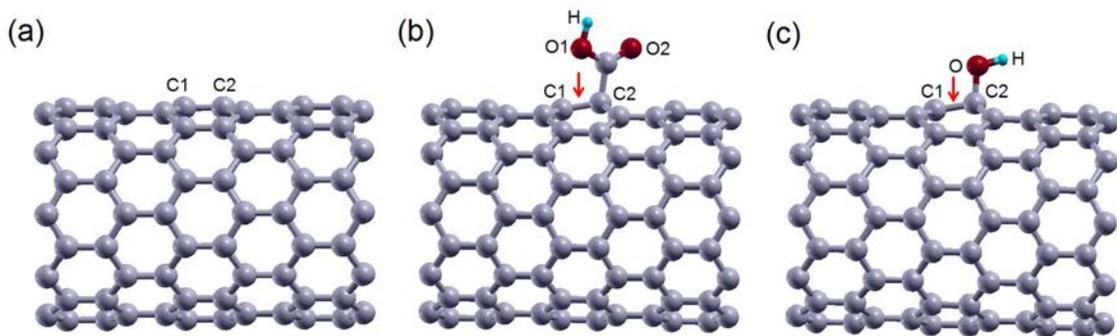


Figura 3.1 – Configuração estrutural dos SWCNTs estudados neste trabalho: (a) SWCNT-P, (b) SWCNT-COOH (c) SWCNT-OH. Figura obtida a partir do *software XCrySDen* (KOKALJ, 2003).

Fonte: Do AUTOR.

3.2 ESTUDO ELETRÔNICO

Partindo das geometrias otimizadas, analisamos sistematicamente as modificações nas propriedades eletrônicas dos SWCNTs antes e após estas funcionalizações. Na Figura 3.2, temos apresentadas as estruturas eletrônica de bandas do SWCNT-P (Figura 3.2(a)), SWCNT-COOH (Figura 3.2(b)) e SWCNT-OH (Figura 3.2(c)). Nela observamos que há três tipos de linhas: a linha sólida na cor preta que representa as bandas pertencentes ao *spin down*, a linha traço-ponto na cor vermelha que representa as bandas pertencentes ao *spin up* e também uma linha pontilhada na cor verde que representa o nível de Fermi. Estas mesmas representações estarão presentes em todas estruturas de bandas deste trabalho.

Pela Figura 3.2 (a) pode-se perceber que o SWCNT-P apresenta as bandas *spin up*

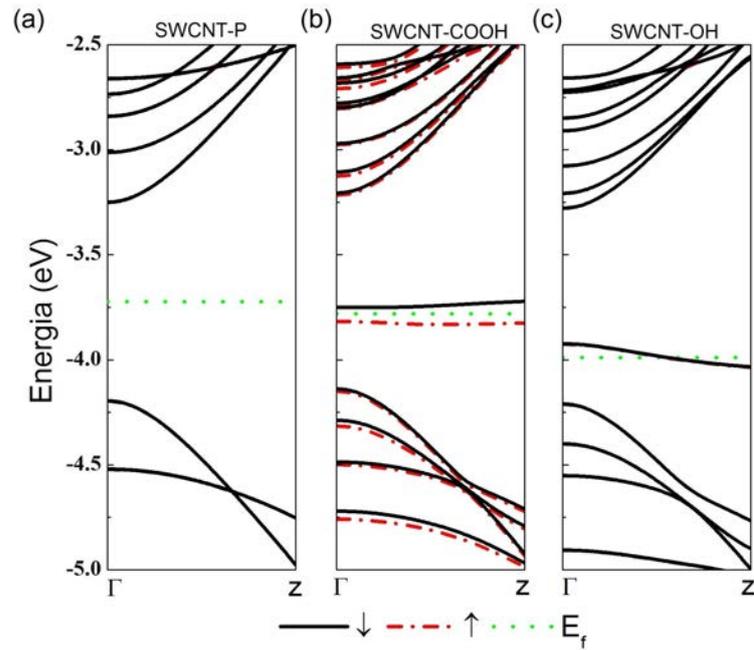


Figura 3.2 – Estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas (a) SWCNT-P, (b) SWCNT-COOH, (c) SWCNT-OH. A linha sólida na cor preta pertence as bandas para o *spin down*, a linha traço-ponto na cor vermelha pertence as bandas para o *spin up* e a linha pontilhada na cor verde refere-se a energia de Fermi.

Fonte: Do AUTOR.

e *spin down* sobrepostas. Para contabilizar o fenômeno da polarização de *spin* é realizado o cálculo do momento magnético resultante (total) (ΔS), que é obtido a partir da diferença do somatório do *spins up* e *spins down*, como dado pela equação:

$$\Delta S = \sum \uparrow - \sum \downarrow, \quad (3.1)$$

Realizando o cálculo do momento magnético resultante para o SWCNT-P, obteve-se um valor nulo. Com base neste resultado e na observação da sobreposição das bandas *spin up* e *spin down*, temos que este nanotubo não apresenta nenhum caráter magnético. Além disso, foi analisado o caráter condutor do SWCNT-P. No gráfico podemos observar que no ponto de mais alta simetria, no ponto Γ , há um *gap* entre a banda de valência e banda de condução da ordem de $0,946\text{eV}$, tendo este nanotubo um caráter semiconductor.

Após a funcionalização do SWCNT-P com -COOH (SWCNT-COOH), observamos na estrutura de bandas apresentada na Figura 3.2(b), a separação das bandas *spin up* (linha traço-

ponto vermelha) e *spin down* (linha sólida na cor sólida), sugerindo um caráter magnético. Realizando o cálculo do momento magnético resultante para o SWCNT-COOH, foi obtido um valor da ordem de $0,691 \mu_B$, confirmando que a funcionalização do nanotubo com -COOH fez com que o mesmo apresentasse um caráter magnético. Também depois da funcionalização, observamos bandas ao redor do nível de Fermi que reduziu o *gap* ($0,066eV$) sem alterar a condutividade. Resultados bastante semelhantes aos nossos foram observados por Veloso e colaboradores, através de um estudo eletrônico do SWCNT-COOH (VELOSO et al., 2006).

Finalmente, a estrutura de bandas do SWCNT-OH (Figura 3.2(c)) mostrou que a funcionalização do nanotubo com -OH não provocou a indução de polarização de spin (bandas *spin up* e *spin down* sobrepostas), porém modificou o caráter semicondutor do SWCNT-P para metálico. Essa mudança da condutividade foi percebida pelas bandas *spin up* e *spin down* que cruzaram o nível de Fermi, isto é, não há nenhum *gap*, já que a banda se encontra sempre preenchida.

3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Através do estudo *ab initio* utilizando a DFT, estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas antes e após a funcionalização da superfície do SWCNT semicondutor (10,0) (SWCNT-P) com os grupos orgânicos carboxila (-COOH) e hidroxila (-OH).

Os resultados encontrados mostraram que a funcionalização com estes grupos oxigenados ocorreram através de um forte caráter covalente. No estudo eletrônico, vimos através da estrutura eletrônica de bandas que o SWCNT-P possui um caráter semicondutor e não possui caráter magnético. Após a funcionalização do nanotubo com o grupamento -COOH, foi possível observar na estrutura de bandas a polarização de *spin*, que forneceu ao nanotubo um caráter magnético e uma redução no *gap* sem alterar o caráter semicondutor. Por fim, a funcionalização do nanotubo com -OH forneceu ao nanotubo um caráter metálico, mas não apresentou nenhum caráter magnético.

As modificações encontradas nos comprimentos de ligação C-C do SWCNT após a

funcionalização e as modificações em sua estrutura eletrônica, mostram que além de fornecer um caminho claro para controlar as propriedades eletrônica do SWCNT, também demonstrou o aumento na reatividade do material. Isso sugere que estes grupos funcionais orgânicos apresentam grande potencial para mediar interações com outras substâncias, podendo funcionar como sensores químicos.

4 INTERAÇÃO DOS METAIS COM O NANOTUBO DE CARBONO PURO

Neste capítulo será apresentado os resultados dos cálculos teórico realizado para a interação dos metais Ni, Cd e Pb com o SWCNT-P.

4.1 ADSORÇÃO DOS METAIS NO NANOTUBO DE CARBONO PURO

4.1.1 Estudo Geométrico

Inicialmente, partindo da estrutura do SWCNT-P já relaxada geometricamente, realizamos um estudo da interação de cada um dos metais com a superfície do SWCNT-P. Foi fixado várias distâncias entre os MPs (na direção vertical) e a superfície do SWCNT-P, calculando o a energia em cada ponto (distância). A partir das distâncias e de suas respectivas energias, construímos uma curva para cada sistema SWCNT-P-MP (Figura 4.1).

Nos gráficos apresentados na Figura 4.1, percebe-se que a medida que a distância entre a superfície do SWCNT-P e o MP diminui, a energia do sistema tende a um mínimo, isto é, as forças de atração e repulsão tendem ao equilíbrio r_o (distância mais energeticamente favorável para os metais). Após atingir este mínimo, se a distância entre eles diminui ainda mais, a energia alcança valores maiores indicando uma repulsão entre eles.

Além disso, através das formas destas curvas podemos estimar as forças de interações. Logo, a curva construída para SWCNT-P-Ni (Figura 4.1(a)) apresentou uma maior profundidade, isto é, uma maior barreira energética o que significa um gasto energético maior para removê-lo do que para a interação com o Pb (Figura 4.1(b)), seguida da interação com o Cd (Figura 4.1(c)). Com base nisso, podemos dizer que a força de interação entre o SWCNT-P e os MPs foi maior para o Ni, seguida pelo Pb e por último o Cd.

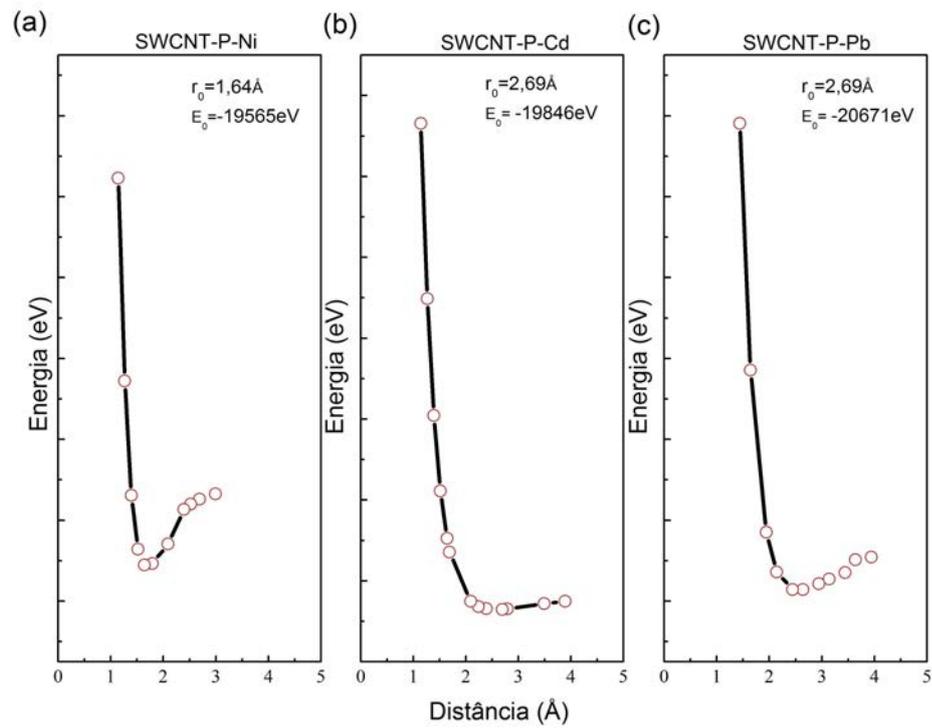


Figura 4.1 – Estudo da distância versus energia para: (a) SWCNT-P-Ni, (b) SWCNT-P-Cd, (c) SWCNT-P-Pb. r_0 é a distância de equilíbrio e E_0 é a energia do sistema na distância de equilíbrio.

Fonte: Do AUTOR.

4.2 METAIS ADSORVIDOS NO NANOTUBO DE CARBONO PURO

Todavia, estudos que envolvem processos de adsorção mostraram que uma otimização geométrica global do sistema, se faz essencial para se ter bons resultados (FAGAN et al., 2003c; FAGAN et al., 2003b). Nesse sentido, após o estudo apresentado acima, permitimos uma relaxação estrutural global de cada uma dos sistemas formados pelo SWCNT-P e os MPs. A partir da configuração geométrica alcançada, realizamos todos os cálculos estruturais e eletrônicas, que serão apresentadas nas subseções a seguir.

4.2.1 Estudo Estrutural

A Figura 4.2 apresenta a configuração de menor energia do SWCNT-P após a adsorção dos MPs. Pela figura 4.2 podemos observar que o Ni e o Pb se ligaram preferencialmente em ponte com os carbonos chamados de C1 e C2 (Figura 4.2(a) e (c), respectivamente), diferente do Cd (Figura 4.2(b)) que não formou nenhum tipo de ligação com a superfície do SWCNT-P. Em outros trabalhos, a adsorção dos metais em ponte com os carbonos da superfície do CNT também já foi observada, porém com outros metais (ZHAO; DING, 2008; LI et al., 2011; FAGAN; FAZZIO; MOTA, 2006). Isto então sugere uma maior estabilidade para esta configuração.

As energias de ligação ($E_{lig.}$) para a adsorção dos MPs no SWCNT-P foram calculadas levando em conta a correção do BSSE (equação 2.42).

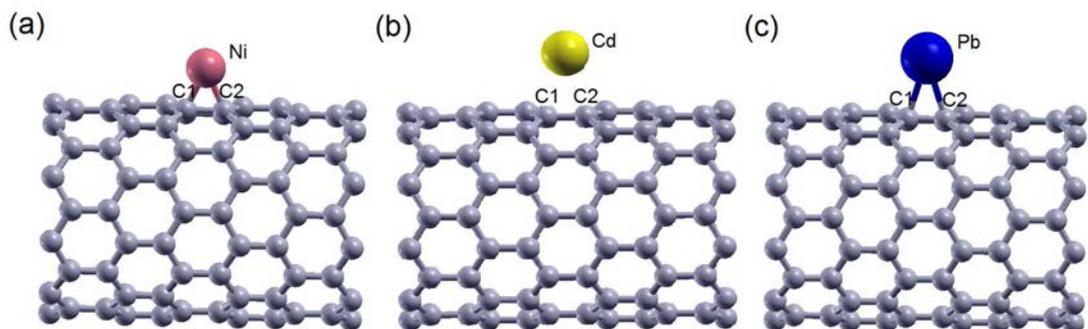


Figura 4.2 – Geometrias de equilíbrio dos sistemas: (a) SWCNT-P-Ni, (b) SWCNT-P-Cd, (c) SWCNT-P-Pb. Figura obtida a partir do *software XCrySDen* (KOKALJ, 2003).
Fonte: Do AUTOR.

Todas as energias de ligação foram exotérmicas, indicando uma interação de atração entre o SWCNT-P e os MPs (XIE; HUO; ZHANG, 2012). Dentre os três casos a adsorção do Ni foi a mais estável ($-0,935eV$). Essa reatividade do Ni ($3d^8 4s^2$), pode estar associada a presença de orbitais $3d$ semi-preenchidos que favorecem a hibridização com o orbital $2p$ do C ($2s^2 2p^2$) (ZHAO; DING, 2008). O Cd ($5s^2 4d^{10}$) dentre os três, apresentou uma menor estabilidade em sua adsorção no SWCNT-P ($E_{lig} - 0,713eV$) e isso pode estar relacionado com os orbitais valência $4d^{10}$ estar completamente preenchidos. Já a adsorção do Pb ($5d^{10} 6p^2$) foi mais estável ($E_{lig} - 0,895eV$) que a do Cd, porém um pouco menos que a do Ni. Esta maior estabilidade em relação ao Cd, pode estar relacionada a presença do par de elétron desemparelhado no orbital $2p$, que pode se hibridizar com o orbital $2p$ do C. Dessa forma, a ordem de estabilidade na interação destes metais com o SWCNT-P foi: $Ni > Pb > Cd$.

Se levarmos em consideração o conceito de ácidos duros e moles, o qual considera que ácido duro prefere se ligar à base dura, sendo espécies pequena e pouco polarizáveis e ácido mole à base mole, sendo espécies grande e mais polarizáveis, a ordem de estabilidade dos sistemas concorda com essa teoria, já que o carbono é considerado duro e os átomos de Ni e Pb são classificados como ácidos intermediários e o Cd um ácido mole (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993).

Contabilizamos as distâncias de equilíbrio entre os metais Ni, Cd e Pb e os carbonos C1 e C2 (d_{MP-C}), que apresentaram ser da ordem de 1,83, 2,63 e 2,54Å, respectivamente, concordando com a força da interação entre eles. Para a adsorção do Ni e do Pb, foram observadas pequenas modificações nas distâncias de ligação C1-C2 (d_{C1-C2}), próximas onde os metais foram adsorvidos. Todos esses valores estão inseridos na Tabela 4.1 para facilitar a comparação.

4.2.2 Estudo Eletrônico

Como um dos interesses deste trabalho foi estudar o potencial do SWCNT-P como sensor para os metais Ni, Cd e Pb, estudamos o comportamento eletrônico do SWCNT-P após a adsorção destes metais.

Tabela 4.1 – Distâncias interatômicas C1-C2 (d_{C1-C2}), C-MP (d_{C-MP}) e energia de ligação ($E_{lig.}$), após a adsorção dos MPs no SWCNT-P.

Fonte: Do AUTOR.

Sistemas	$d_{C1-C2}(\text{Å})$	$d_{MP-C}(\text{Å})$	$E_{lig.}(eV)$
SWCNT-P	1,42	–	–
SWCNT-P-Ni	1,46	1,83	–0,935
SWCNT-P-Cd	1,44	2,63	–0,713
SWCNT-P-Pb	1,44	2,54	–0,895

Primeiramente, realizamos o estudo da estrutura de bandas antes e depois da adsorção de cada metal, que está apresentando na Figura 4.3. Como já discutido anteriormente no capítulo 3, o SWCNT-P apresentou um momento magnético resultante nulo e um caráter semicondutor. Observando as estruturas de bandas para o SWCNT-P após a adsorção do Ni e do Pb (Figura 4.3(b) e (d), respectivamente) temos intensas modificações na estrutura eletrônica, principalmente ao redor do nível de Fermi. Para o Cd (Figura 4.3(c)) as modificações mostraram ser menos intensas (Figura 4.3(c)).

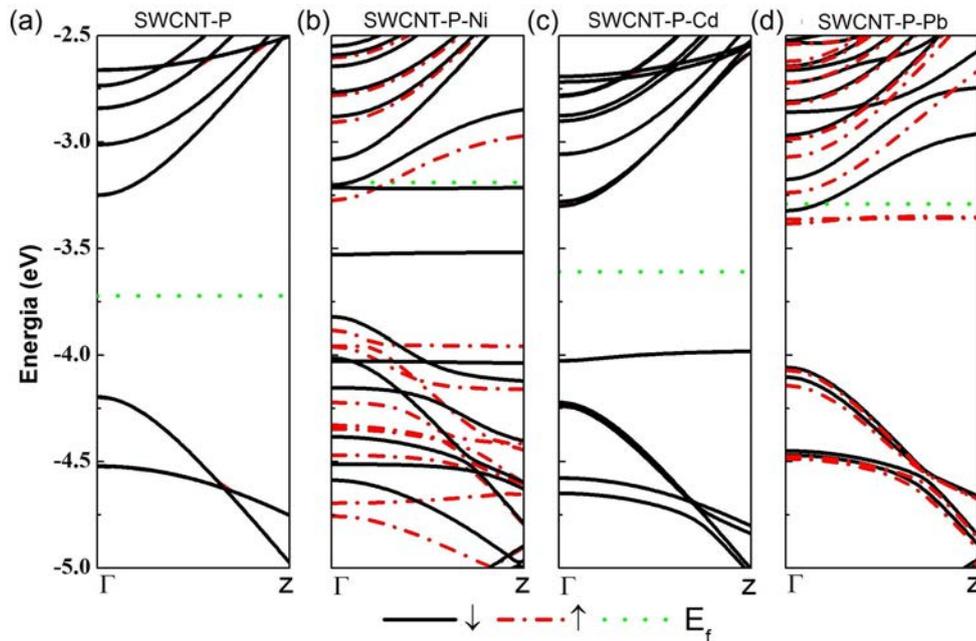


Figura 4.3 – Estrutura eletrônica de bandas: (a) SWCNT-P ; (b) SWCNT-P-Ni; (c) SWCNT-P-Cd; (d) SWCNT-P-Pb. A linha sólida na cor preta pertence as bandas para o *spin down*, a linha traço-ponto na cor vermelha pertence as bandas para o *spin up* e a linha pontilhada na cor verde refere-se ao nível de Fermi.

Fonte: Do AUTOR.

As modificações nas propriedades eletrônica do SWCNT-P após a adsorção do Ni se

deve principalmente a indução de polarização de *spin* ($0,440\mu_B$), que pode estar relacionada com o caráter ferromagnéticos do átomo de Ni (Figura 4.3(b)). Vale ressaltar que os cálculos do momento magnético resultante foram obtidos a partir da equação 3.1. Bandas *spin up* e *spin down* aparecem ao redor do nível de Fermi sendo que algumas delas com *spins* opostos cruzaram o mesmo (que se deslocou bruscamente na direção de mais alta energia), provocando uma mudança no caráter eletrônico de semicondutor (SWCNT-P) para metálico (SWCNT-P-Ni). Além disso, percebe-se que abaixo do nível de Fermi (na região da banda valência) houve uma modificação mais significativa após a adsorção do Ni.

A estrutura de bandas para o sistema SWCNT-P-Cd apresentada na Figura 4.3(c), mostra pequenas modificações provocadas pela a adsorção do Cd, o que confirma a fraca interação entre o Cd e a superfície do SWCNT-P (como foi visto anteriormente pela energia de ligação (Tabela 4.1)). A estrutura de bandas do SWCNT-P-Cd (Figura 4.3(c)) mostra a sobreposição das bandas *spin up* e *spin down*, isto é, o caráter magnético nulo permanece após a adsorção do Cd. Ao redor de $-3,8eV$ (na região do *gap* do SWCNT-P (Figura 4.3(a))), aparece um nível *flat* pertencente ao Cd que juntamente com um pequeno deslocamento da banda de condução na direção de menor energia, fez com que o *gap* no ponto Γ se estreitasse ($0,725eV$), permanecendo o caráter semicondutor.

A adsorção do Pb semelhante à adsorção do Ni, provocou várias modificações na estrutura de bandas do SWCNT-P (Figura 4.3(d)). O Pb que também é um metal que possui um caráter ferromagnético, provocou a indução da polarização de *spin* no SWCNT-P, resultando em um momento magnético da ordem de $1,75\mu_B$, isto é, cerca de três vezes maior que o encontrado para o sistema SWCNT-P-Ni. Na região do nível de Fermi (nível este que se deslocou para uma energia mais alta, porém com uma menor intensidade que para o Ni) pode-se observar várias bandas, mas somente um banda apresentando uma configuração *spin down* cruza o nível de Fermi, mudando o caráter do nanotubo de semicondutor para meio-metálico (do inglês: “*half-metallic*”).

Modificações como estas após a adsorção de metais de transições em SWCNTs, também

foram observadas em outros estudos utilizando primeiros princípios, (FAGAN; FAZZIO; MOTA, 2006; MOTA; FAGAN; FAZZIO, 2007; ZHAO; DING, 2008; LI et al., 2011).

Também foi calculado às transferências de cargas para cada sistema. Vale ressaltar, que os métodos utilizados para determinação das cargas atômicas parciais ainda não é bem entendido, já que não é uma observável quântica (CRAMER, 2002). Alguns dos métodos para cálculo de cargas utilizados atualmente pela comunidade científica são: a análise da populacional de Mulliken que projeta a densidade eletrônica sobre o conjunto de funções base, tendo assim uma enorme dependência com os conjuntos de base (MULLIKEN, 1955a; MULLIKEN, 1955b). Outro método é a *natural population analysis* o qual foi construído na tentativa de corrigir alguns dos problemas da análise da populacional de Mulliken, como os valores negativos das cargas parciais e também a dependência com a função base (REED; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985). E um outro método também utilizado é a teoria de átomos em moléculas, também chamado de análise de Bader (BADER, 1990). Ele realiza a integração da densidade eletrônica, sendo isso vantajoso já que a densidade eletrônica pode até mesmo ser obtida experimentalmente através do método de difração de raio-x. No entanto, a sua desvantagem ainda está no tempo computacional, o que pode limitar a sua aplicabilidade.

Neste trabalho calculamos as cargas parciais utilizando o método de análise da população eletrônica utilizando o método de Mulliken, já que este está bem implantado no programa Siesta, e demanda um tempo computacional bastante pequeno. Com este método podemos demonstrar de modo qualitativo as transferências de cargas entre as espécies químicas do sistema, servindo como um indicativo dos deslocamentos de cargas.

A partir das cargas parciais obtidas antes e depois da adsorção de cada metal, é possível obter as transferências de cargas realizando o seguinte cálculo:

$$\Delta Q_{MP} = Q_{MP}^{depois} - Q_{MP}^{antes}, \quad (4.1)$$

sendo ΔQ_{MP} a diferença da carga existente no metal antes (Q_{MP}^{antes}) e depois (Q_{MP}^{depois}) da adsorção no nanotubo. Valores negativos indicam que a transferência de cargas ocorreu do metal para o

CNT.

Com base nisto, na adsorção do Ni e do Cd as cargas transferidas foram cerca de $-0,240e$ e $-0,034e$, respectivamente. Isto quer dizer que estes dois metais possuem caráter doador. Na adsorção do Pb a transferência de carga foi do nanotubo para o metal ($+0.018e$) assim, neste caso o Pb apresentou um caráter acceptor. Os valores das transferências de cargas (ΔQ_{MP}), momento magnético resultante (ΔS) e *gap* calculados, estão resumidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Transferência eletrônica de cargas (ΔQ_{MP}), momento magnético resultante (ΔS) e *gap*, após a adsorção dos MPs no SWCNT-P.

Fonte: Do AUTOR.

Sistemas	$\Delta Q_{MP}(e^-)$	$\Delta S(\mu_B)$	<i>gap</i> (eV)
SWCNT-P	–	0,000	0,946
SWCNT-P-Ni	-0,240	0,440	0,000
SWCNT-P-Cd	-0,034	0,000	0,725
SWCNT-P-Pb	+0,018	1,750	0,000 ^a /0,135 ^b

^a *gap* para a configuração *spin down*.

^b *gap* para a configuração *spin up*.

Os próximos cálculos realizados para cada sistema foram da densidade de estados total (DOS) e da densidade de estado (projetada) parcial (PDOS). Este estudo teve como intuito, investigar as modificações nos estados disponíveis após a adsorção dos metais e revelar quais os orbitais estão envolvidos no processo de adsorção dos mesmos. Nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 temos em (a) a estrutura de bandas do SWCNT-P (para comparação), em (b) a estrutura de bandas da configuração de menor energia dos sistemas SWCNT-P-MP, em (c) a DOS para cada um dos sistemas SWCNT-P-MP e em (d) e (e) a PDOS dos átomos de carbono 1 e 2 (como nomeados na Figura 4.2) e do MP, respectivamente. Nos gráficos da DOS e da PDOS tem-se a seguinte representação: os estados eletrônicos da configuração *spin down* estão representados à esquerda dos gráficos e simbolizados pela seta para baixo (\downarrow) e estados eletrônicos da configuração *spin up* estão representados à direita dos gráficos e simbolizados pela seta para cima (\uparrow).

Ao observar o gráfico da DOS para o sistema SWCNT-P-Ni (Figura 4.4(c)), temos estados ao redor do nível de Fermi e também sobre ele, confirmando a mudança do caráter eletrônico do SWCNT-P após a adsorção do Ni. Esta evidencia concorda com as estruturas de

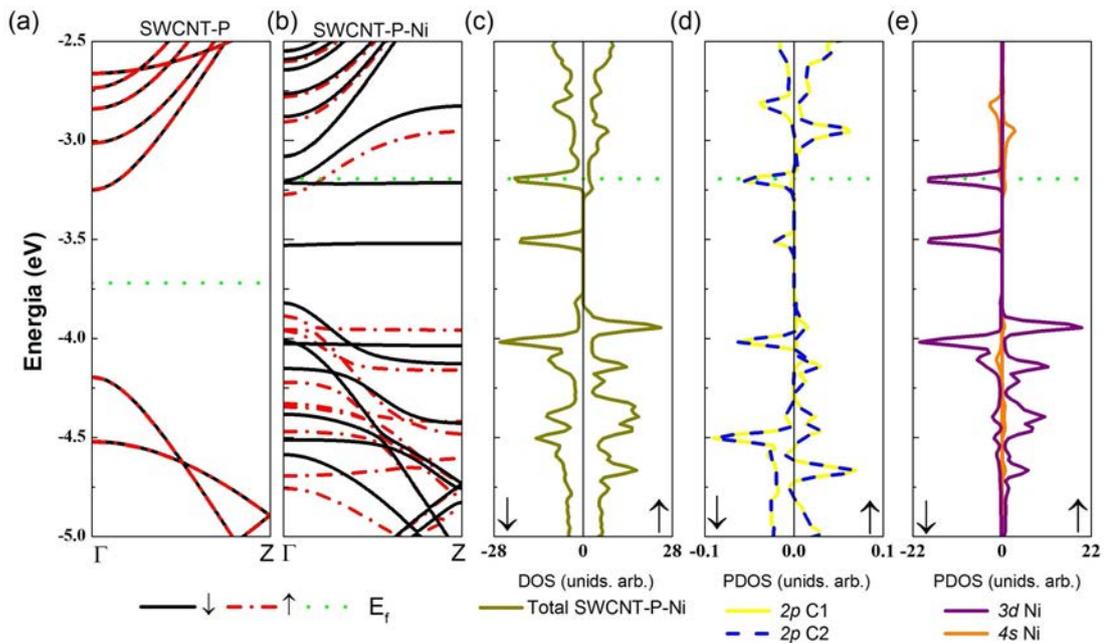


Figura 4.4 – Em (a) e (b) temos a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-P antes e após a adsorção do Ni, respectivamente, em (c) a DOS do SWCNT-P-Ni, em (d) a PDOS para os átomos de carbono C1 e C2 do SWCNT-P cujos os índices correspondem aos da Figura 4.2 e (e) a PDOS do átomo de Ni adsorvido no SWCNT-P.

Fonte: Do AUTOR.

bandas do SWCNT-P antes e após a adsorção do Ni (Figura 4.4(a) e (b), respectivamente). Os gráficos da PDOS para os átomos de carbono C1 e C2 e para o átomo de Ni (Figura 4.4(d) e (e), respectivamente) revelaram que um pico intenso que aparece localizado sobre o nível de Fermi ($-3,25\text{eV}$) no gráfico da DOS (Figura 4.4(c)), está relacionado com a sobreposição do orbital $2p$ dos átomos C1 e C2 (Figura 4.4(d)) e ao orbital $3d$ (Figura 4.4(e)) do átomo de Ni. Esta hibridização que ocorre entre estes orbitais na região do nível de Fermi, indica ter contribuído para uma maior energia de ligação. Se novamente observamos as estruturas de bandas do SWCNT-P-Ni (Figura 4.4(b)) vemos que a região da banda de valência foi a que sofreu uma maior indução polarização de *spin*. Observando a PDOS do Ni (Figura 4.4(e)), temos nesta mesma região uma forte contribuição do orbital $3d$. Isto sugere que a presença dos elétrons do orbital $3d$ do Ni tenha contribuído efetivamente para indução da polarização de *spin* nesta região.

O próximo sistema analisado foi o SWCNT-P-Cd. O gráfico da DOS do sistema (Figura 4.5(c)), além de mostrar a simetria entre os estados pertencentes aos dois spins (*down* (\downarrow))

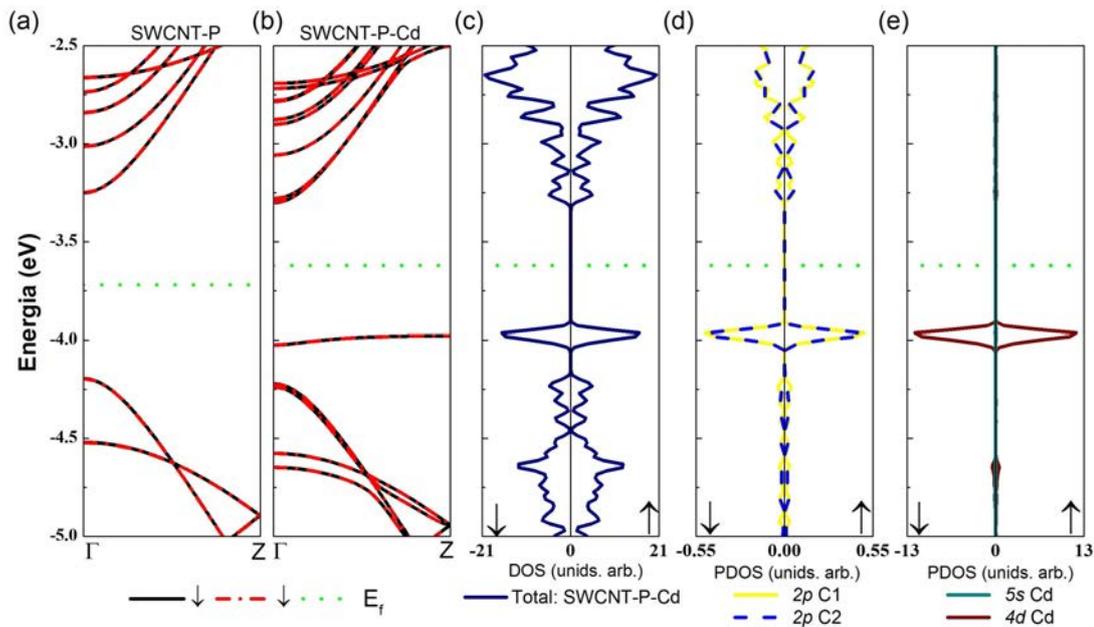


Figura 4.5 – Em (a) e (b) temos a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-P e após a adsorção do Cd, respectivamente, em (c) a DOS do SWCNT-P-Cd, em (d) a PDOS para os átomos de carbono C1 e C2 do SWCNT-P cujos os índices correspondem aos da Figura 4.2 e (e) a PDOS do átomo de Cd adsorvido no SWCNT-P.

Fonte: Do AUTOR.

e *up* (\uparrow)), que confirma a não polarização de *spin*, mostra as pequenas modificações nos estados eletrônicos do SWCNT-P após a adsorção do Cd. Os gráficos construídos para a PDOS (Figura 4.5(d) e (e)), mostram que o estado que aparece próximo a $-3,8\text{eV}$ corresponde ao acoplamento do orbital $2p$ dos átomos C1 e C2 com o orbital $5d$ do átomo Cd. No entanto, como esta hibridização ocorreu distante do nível de Fermi, a interação entre eles foi relativamente fraca.

E por fim, na Figura 4.6 analisamos o sistema SWCNT-P-Pb. Na DOS do SWCNT-P-Pb (Figura 4.6 (c)) podemos perceber o aparecimento dos estados eletrônicos na região do nível de Fermi após a adsorção do Pb no SWCNT-P. Realizando uma comparação entre a estrutura de bandas do SWCNT-P-Pb (Figura 4.6 (b)) e os gráficos da PDOS dos átomos de C1 e C2 e do Pb (Figura 4.6 (d) e (e), respectivamente), temos que a banda *spin down* que cruza o nível de Fermi (Figura 4.6 (b)), ou seja, a banda que aparece semi-preenchida pertence ao acoplamento do orbital $2p$ dos carbonos C1 e C2 com o orbital $6p$ do Pb. Mais uma vez é válido ressaltar que a hibridização deste orbitais sob o nível de Fermi contribui para o aumento da energia de ligação, semelhante ao ocorrido para a adsorção do Ni. Além disso, a Figura 4.6 (b) mostra que

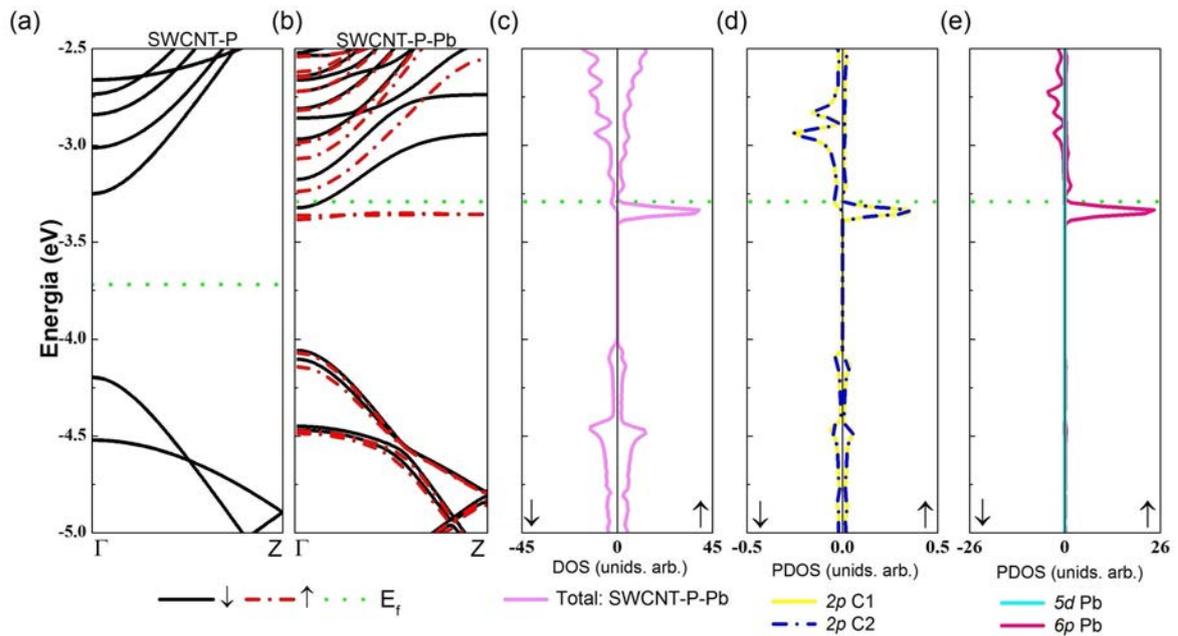


Figura 4.6 – Em (a) e (b) temos a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-P e após a adsorção do Pb, respectivamente, em (c) a DOS do SWCNT-P-Pb, em (d) a PDOS para os átomos de carbono C1 e C2 do SWCNT-P cujos os índices correspondem aos da Figura 4.2 e (e) a PDOS do átomo de Pb adsorvido no SWCNT-P.

Fonte: Do AUTOR.

a maior indução de polarização ocorreu na região da banda de condução próximo ao nível de Fermi. Pela PDOS do Pb (Figura 4.6 (d)), há nessa região uma pequena contribuição do orbital $6p$ do átomo de Pb, indicando que os elétrons dos orbitais $6p$ do Pb possam ser os responsáveis pela indução de polarização nesta região.

Finalmente, o último estudo para os sistemas SWCNT-P-MP teve como objetivo detalhar o caráter das ligações formadas (quando houver) entre os MPs e o SWCNT-P. Neste estudo realizamos os cálculos da densidade eletrônica e o estudamos através dos mapas de contorno da densidade de carga total ($\rho(\vec{r})$) e da diferença da densidade de carga ($\delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_{atm}(\vec{r})$, sendo $\rho_{atm}(\vec{r})$ a densidade de carga atômica), para cada um dos sistemas após a adsorção dos metais em suas posições de equilíbrio, como é mostrado na Figura 4.7 (SOLER et al., 2002).

Todos os mapas de contorno para os sistemas SWCNT-P-MP, foram construídos a partir de um plano que passou pelos átomos C1-MP-C2. Nos mapas de contorno para a $\rho(\vec{r})$, as áreas na cor azul indicam as regiões com menor densidade eletrônica e na cor cinza a região de maior densidade eletrônica. Nos mapas de contornos para a $\delta\rho(\vec{r})$, as linhas pontilhadas na

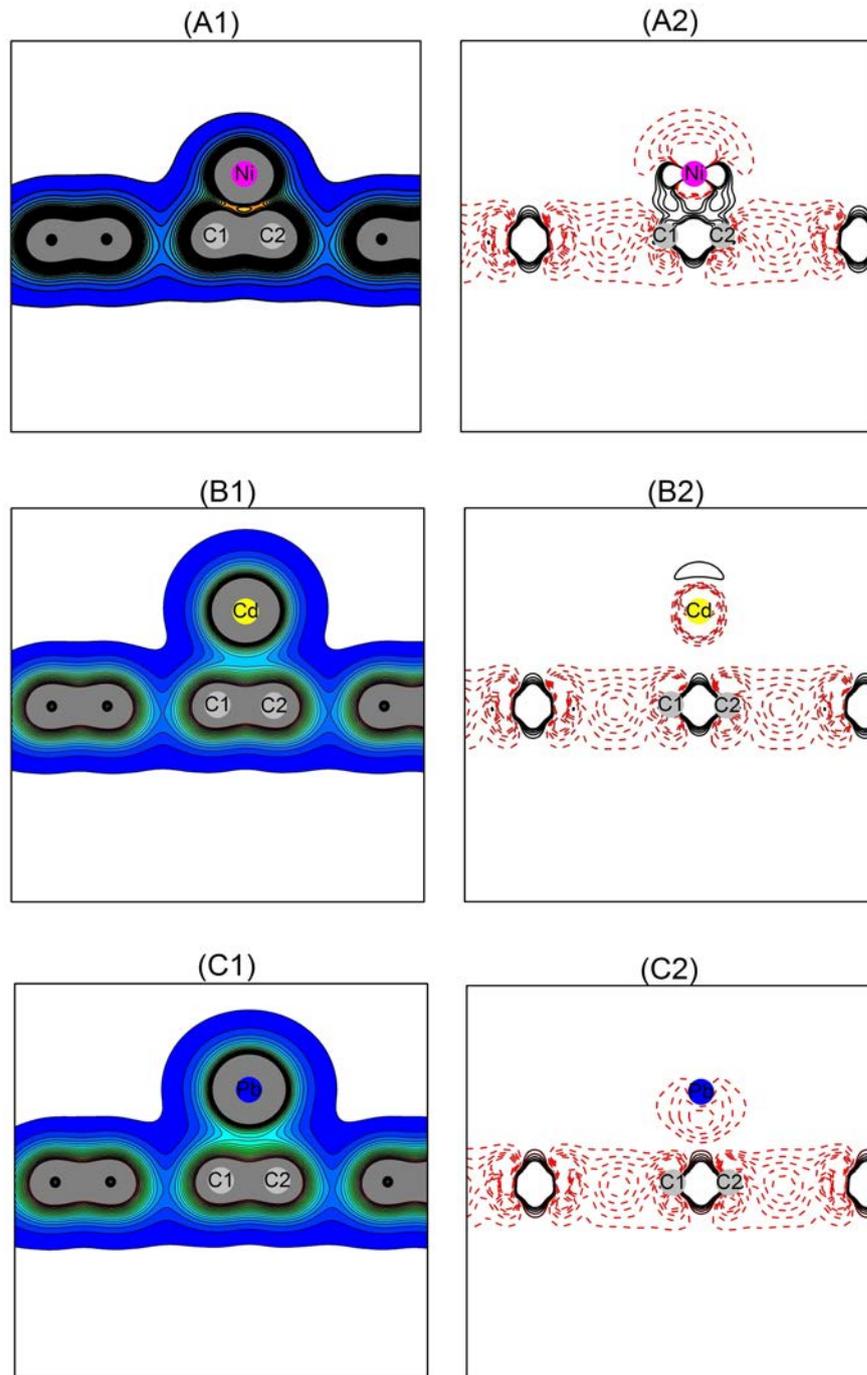


Figura 4.7 – Mapa de contorno da $\rho(\vec{r})$ ((A1), (B1), (C1)) e da $\delta\rho(\vec{r})$ ((A2), (B2) e (C2)) para os sistemas: SWCNT-P-Ni, SWCNT-P-Cd e SWCNT-P-Pb. Em todos os casos o plano passou pelos átomos C1-MP-C2. As curvas de isodensidade da $\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $0,01$ até $1,0e/\text{\AA}^3$ com um espaço entre elas de $0,05e/\text{\AA}^3$. No mapa de contorno da $\delta\rho(\vec{r})$ a linha sólida na cor preta e a pontilhada na cor vermelha, representam os locais com acumulação e depleção das cargas, respectivamente. As curvas de isodensidade da $\delta\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $-0,1$ a $0,1e/\text{\AA}^3$ com um espaço entre as linhas de $0,02e/\text{\AA}^3$. Fonte: Do AUTOR.

cor vermelha indicam a depleção de cargas e a linha sólida na cor preta o acúmulo de cargas.

Pelos mapas da $\rho(\vec{r})$ (Figura 4.7(A1), (B1) e (C1)), podemos observar que a interação mais intensa (caracterizada pelo grande valor da densidade de carga entre o metal e os carbonos C1 e C2) foi para o Ni, seguida pelo Pb e por último o Cd. Dessa forma, este resultado é consistente com os outros cálculos realizados anteriormente para estes sistemas. Pelo mapa da $\delta\rho(\vec{r})$ (Figura 4.7(A2)) temos um acúmulo de cargas entre os átomos C1 e C2 e o átomo de Ni. Essa acumulação de cargas nesta região indica que elas estão sendo compartilhadas entre os átomos, tendo uma ligação de caráter covalente. Um comportamento semelhante a este também foi visto em um estudo teórico da interação do Fe e a superfície externa do CNT (FAGAN et al., 2003a).

Para o sistema SWCNT-P-Cd, o mapa da $\rho(\vec{r})$ e da $\delta\rho(\vec{r})$ (Figura 4.7(B1) e (B2)), novamente confirma a fraca interação do Cd com o nanotubo.

Para o sistema SWCNT-P-Pb, o mapa de contorno da $\rho(\vec{r})$ (Figura 4.7(C1)) confirma a forte interação através da alta densidade de carga entre o Pb e os átomos C1 e C2, como foi constatado nos cálculos anteriores. Pelo mapa da $\delta\rho(\vec{r})$ (Figura 4.7(C2)) podemos sugerir um caráter iônico nesta adsorção, já que próximo ao Pb temos um depleção de cargas e na ligação entre os átomos C1 e C2 um pequeno acúmulo delas. Este comportamento indica que a ligação ocorre com uma transferência de cargas entre eles.

4.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Em resumo, neste capítulo apresentamos através de um estudo teórico uma análise detalhada das propriedades estruturais e eletrônicas da interação do SWCNT-P com o Ni, o Cd e o Pb.

No estudo estrutural mostramos que o local preferencial da adsorção dos metais Ni e Pb foi em ponte com os carbonos chamados de C1 e C2, diferente do Cd que não se ligou à superfície do nanotubo. As energias de ligação que variaram de $-0,713$ a $-0,935eV$, mostraram que estes metais foram adsorvidos na superfície do tubo exotermicamente. Estes

valores das energias de ligação sugerem que os metais Ni e Pb foram adsorvidos através de uma quimiossorção (caráter químico) e a do Cd através de uma fisiossorção (caráter físico).

Assim, os valores das energias de ligação mostraram que o SWCNT-P é capaz de adsorver os metais Ni, Cd e Pb, podendo funcionar como material ativo na construção de filtro destes metais. Além disso, quando a intenção é reutilizar o material, o SWCNT-P apresenta a vantagem de que os metais não apresentaram altas energias de ligação.

No estudo das modificações das propriedades eletrônicas, observamos perturbações na estrutura eletrônica do SWCNT-P após a adsorção dos metais, porém com intensidades distintas. Os metais que foram quimiossorvidos (Ni e Pb) provocaram uma maior modificação nas propriedades eletrônicas do SWCNT-P. A adsorção dos metais Ni e Pb induziu a polarização de *spin* (momento magnético não nulo) e mudaram a condutividade do SWCNT-P de semicondutor para metálico e meio-metálico, respectivamente. A adsorção do Cd não provocou a indução da polarização de *spin*, mas reduziu o *gap* sem mudar o caráter semicondutor do nanotubo.

Dessa forma, as modificações na estrutura eletrônica do SWCNT-P após a adsorção dos metais, mostraram que o SWCNT-P apresentou maior sensibilidade aos metais Ni e Pb, podendo ser eficiente na construção de sensores eletrônicos e magnéticos para estes metais. Além disso, frente todas as modificações na estrutura eletrônica do SWCNT-P após a adsorção do Ni e do Pb espera-se que estes resultados abram várias possibilidades de utilizações, como na fabricação de nanodispositivos, tais como nano-ímas, conectores metálicos, spintrônica, entre outras (SATISHKUMAR et al., 2002; DURGUN et al., 2003; FAGAN et al., 2003a).

5 INTERAÇÃO DOS METAIS COM O NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO COM A CARBOXILA

Apesar de todas as aplicações utilizando CNTs perfeitos, para determinadas aplicações há a necessidade de modificar sua estrutura, de forma a aumentar a sensibilidade e seletividade para determinadas espécies ou interações de interesse. A funcionalização química de SWCNT com grupamentos orgânicos como a carboxila (-COOH) e a hidroxila (-OH), já é realizadas com facilidade e até mesmo comercializada ¹. Diante disto, escolhemos funcionalizar o SWCNT (10,0) com -COOH (estudo que será apresentado neste capítulo 5) e -OH (estudo apresentado no capítulo 6), com o intuito de estudar os mecanismos de interação dos metais Ni, Cd e Pb com o SWCNT funcionalizado.

5.1 ADSORÇÃO DOS METAIS NO NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO COM A CARBOXILA

5.1.1 Estudo Geométrico

Partindo da estrutura do SWCNT-COOH já relaxada geometricamente, realizamos o estudo da interação entre a superfície do nanotubo e os MPs. Foi fixado várias distâncias entre os MPs (na direção vertical) e a superfície do SWCNT-COOH (na direção vertical próximo ao grupamento -COOH) e calculado a energia em cada um dos pontos. A partir das distâncias e de suas respectivas energias, construímos uma curva para cada sistema SWCNT-COOH-MP, apresentadas na Figura 5.1.

Percebe-se que as curvas para os sistemas SWCNT-COOH-MP ((Figura 5.1)), apresentaram um comportamento semelhante às curvas dos sistemas SWCNT-P-MP (capítulo4), isto é, a medida que diminuimos a distância entre a superfície do SWCNT-COOH e o MP, a energia do sistema tendeu a um mínimo, isto é, as forças de atração e repulsão tenderam a um equilíbrio, encontrando uma distância de maior estabilidade r_0 . Diminuindo ainda mais a distância entre

¹Disponível em: <http://www.cheaptubes.com/coohfunctionalizedcnts.htm>

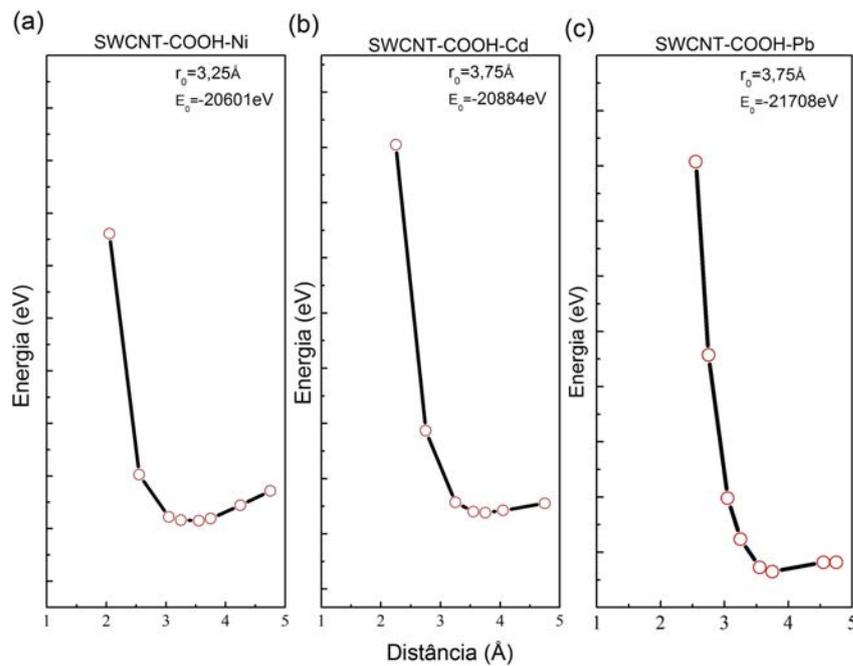


Figura 5.1 – Estudo distância versus energia para: (a) SWCNT-COOH-Ni, (b) SWCNT-COOH-Cd, (c) SWCNT-COOH-Pb. r_0 é a distância de equilíbrio e E_0 é a energia na distância de equilíbrio.

Fonte: Do AUTOR.

eles o sistema atingiu maiores energias, caracterizando uma repulsão entre eles.

Estimamos as forças de interações entre os metais e o SWCNT-COOH através das formas das curvas. Observa-se que a profundidade das curvas (barreira energética) apresentadas na Figura 5.1 são bastantes semelhantes entre si. No entanto, a curva para o sistema SWCNT-COOH-Ni (Figura 5.1(a)) foi um pouco mais acentuada dentre os três casos, seguida pela curva da interação do Pb com SWCNT-COOH (SWCNT-COOH-Pb, Figura 5.1(b)), e por último da interação com o Cd (SWCNT-COOH-Cd, Figura 5.1(c)). A partir disso podemos dizer que a força de interação entre o SWCNT-COOH e os MPs foi maior para o Ni, seguida pelo Pb e por último o Cd.

5.2 METAIS ADSORVIDOS NO NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO COM A CARBOXILA

5.2.1 Estudo Estrutural

Foi realizada uma otimização global de cada um dos sistemas SWCNT-COOH-MP e a configuração final de menor energia do SWCNT-COOH com cada um dos MPs está apresentada na Figura 5.2.

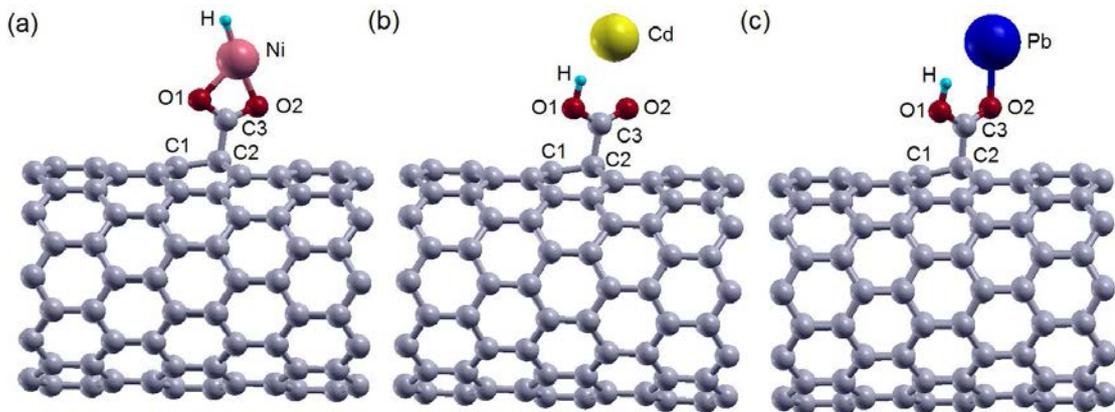


Figura 5.2 – Geometrias de equilíbrio dos sistemas: (a) SWCNT-COOH-Ni, (b) SWCNT-COOH-Cd e (c) SWCNT-COOH-Pb. Figura obtida a partir do *software XCRYSDEN* (KOKALJ, 2003).

Fonte: Do AUTOR.

Observa-se que a adsorção do átomo de Ni no SWCNT-COOH (Figura 5.2(a)) fez com que a ligação entre o O2 e o H do grupamento -COOH se rompesse. Após o rompimento da ligação o átomo de Ni se coordenou aos dois átomos O1 e O2 e ao átomo de H. As distâncias entre O1-Ni-O2 (2,0 e 1,95Å, respectivamente) e do Ni-H (1,49Å) foram pequenas, indicando que há uma forte interação entre eles.

A configuração de menor energia para a adsorção do átomo de Cd no SWCNT-COOH (Figura 5.2(b)) revelou uma maior atração pelo grupamento -COOH, apresentando uma distância entre os átomos O1-Cd-O2 da ordem de 2,98 e 2,65Å, respectivamente.

Semelhante ao Ni e ao Cd, o Pb também apresentou uma interação mais forte com o grupamento -COOH do que com a superfície do nanotubo. A Figura 5.2(c) mostra a formação de uma ligação entre o Pb e o O2, à uma distância da ordem de 2,35Å. A preferência do átomo

de Pb pelo O2 e não pela superfície do CNT se deve à maior eletronegatividade do átomo de oxigênio, já em relação ao O1 se deve a reatividade reduzida do mesmo, pois se encontra ligado ao átomo de hidrogênio.

Calculamos a energia de ligação da adsorção dos MPs no SWCNT-COOH levando em conta a correção BSSE (equação 2.42). As energias de ligação que variaram de $-0,950$ a $-2,88eV$, além de se apresentarem exotérmicas mostraram ter um aumento significativo na estabilidade da adsorção dos metais, quando comparada a adsorção dos mesmos no SWCNT-P. Dentre os metais a ordem de estabilidade de acordo com as energias de ligação (Ni: $-2,88eV$, Cd: $-0,950eV$ e Pb: $-1,90eV$) foi $Ni > Pb > Cd$. Esta ordem de estabilidade concorda com as distância de equilíbrio apresentadas pelos metais após a adsorção.

Na Tabela 5.1 estão descritos os valores das energias de ligação e as distâncias entre cada um dos MPs e os átomos mais próximos a ele. As letras S e N indicam se há (S) ou se não há (N) ligação entre os átomos em questão.

Tabela 5.1 – Distâncias interatômicas e energia de ligação ($E_{lig.}$), após a adsorção dos MPs no SWCNT-COOH. As letras S e N indicam se há (S) ou se não há (N) ligação entre os átomos em questão.

Fonte: Do AUTOR.

Sistema: SWCNT-COOH-Ni : $E_{lig.} = -2,88eV$								
Átomos	C1-C2	C3-C2	C3-O1	C3-O2	Ni-C1	Ni-O1	Ni-O2	Ni-H
Distância(Å)	1,50	1,53	1,26	1,27	4,46	2,00	1,95	1,49
Ligação?	S	S	S	S	N	S	S	S
Sistema: SWCNT-COOH-Cd : $E_{lig.} = -0,950eV$								
Átomos	C1-C2	C3-C2	C3-O1	C3-O2	Cd-C1	Cd-O1	Cd-O2	Cd-H
Distância (Å)	1,49	1,54	1,32	1,21	5,34	2,98	2,65	1,49
Ligação?	S	S	S	S	N	N	N	N
Sistema: SWCNT-COOH-Pb : $E_{lig.} = -1,90eV$								
Átomos	C1-C2	C3-C2	C3-O1	C3-O2	Pb-C1	Pb-O1	Pb-O2	Pb-H
Distância (Å)	1,49	1,51	1,30	1,24	5,43	3,25	2,35	1,49
Ligação?	S	S	S	S	N	N	S	N

5.2.2 Estudo Eletrônico

Para o SWCNT-COOH também foram estudadas as mudanças das propriedades eletrônicas após a adsorção dos MPs. No capítulo 3 foi visto que o SWCNT-COOH possui um caráter semiconductor de *gap* quase nulo e um caráter magnético ($0,691 \mu_B$).

Na Figura 5.2 temos as estruturas de bandas para o SWCNT-COOH (Figura 5.2(a)) e para os sistemas SWCNT-COOH-Ni (Figura 5.2(b)), SWCNT-COOH-Cd (Figura 5.2(c)) e SWCNT-COOH-Pb (Figura 5.2(d)). Através desta figura é possível realizar uma comparação das estruturas de bandas antes e depois da adsorção dos metais identificando as modificações.

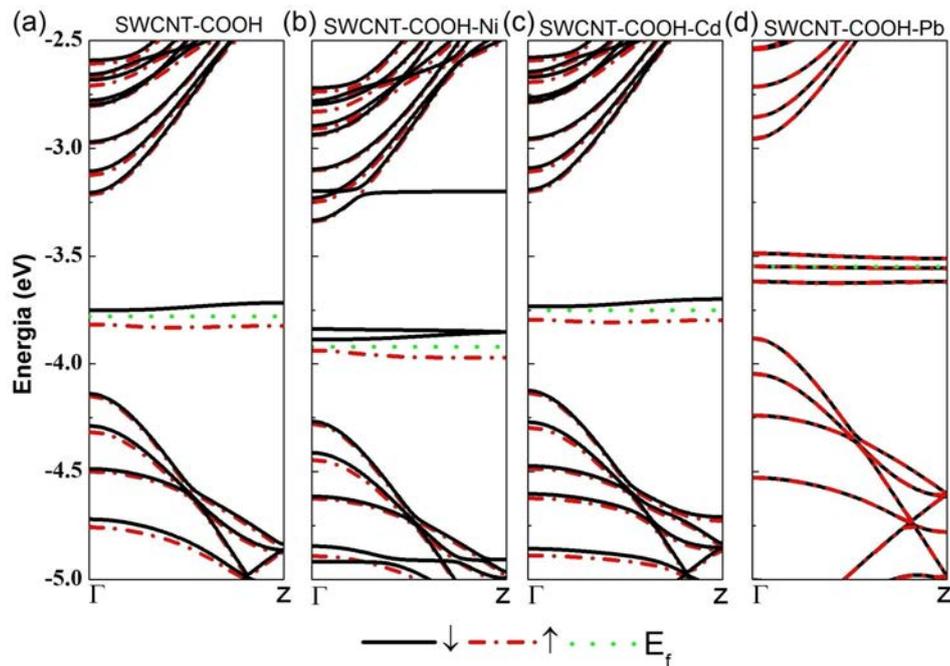


Figura 5.3 – Estrutura eletrônica de bandas: (a) SWCNT-COOH ; (b) SWCNT-COOH-Ni; (c) SWCNT-COOH-Cd; (d) SWCNT-COOH-Pb. A linha sólida na cor preta pertence as bandas para o *spin down*, a linha traço-ponto na cor vermelha pertence as bandas para o *spin up* e a linha pontilhada na cor verde refere-se ao nível de Fermi.

Fonte: Do AUTOR.

Comparando a estrutura de banda do SWCNT-COOH (Figura 5.2(a)) com as estruturas de bandas dos sistemas SWCNT-COOH-Ni (Figura 5.2(b)) e SWCNT-COOH-Cd (Figura 5.2(c)), percebe-se a permanência do caráter magnético do SWCNT-COOH devido a separação das bandas em *spin up* e *spin down*. Calculando o momento magnético resultante através da equação 3.1 temos que para a adsorção do Ni o mesmo foi da ordem de $2,630 \mu_B$

e para a adsorção do Cd da ordem $0,655\mu_B$. Dessa forma, podemos dizer que a adsorção do átomo de Ni promoveu um aumento do momento magnético resultante em quase quatro vezes quando comparado ao obtido para o SWCNT-COOH e para a adsorção do Cd o momento magnético resultante praticamente permaneceu o mesmo.

A adsorção do Ni no SWCNT-COOH também provocou um pequeno deslocamento do nível de Fermi para uma menor energia e fez com que aparecesse um nível *flat* próximo a $-3,8eV$, que ao interagir com o fundo da banda de condução causou um estreitamento, mas não modificou o caráter semiconductor (Figura 5.2(b)). Para a adsorção do Cd (Figura 5.2(c)), não percebemos alterações significativas na localização do nível de Fermi, mas notou-se que com a adsorção do mesmo provocou um estreitamento do *gap*, resultando em um *gap* da ordem de $0,061eV$ (Figura 5.2(c)).

A estrutura de bandas do sistema SWCNT-COOH-Pb (Figura 5.2(d)) apresentou intensas modificações quando comparado à estrutura de bandas do SWCNT-COOH (Figura 5.2(a)). Diferentemente do Ni e do Cd, após a adsorção do átomo de Pb observamos a sobreposição das bandas *spin up* e *spin down* (Figura 5.2(d)). Pelo cálculo do momento magnético resultante foi possível confirmar que após a adsorção do Pb, o mesmo induziu modificações nos *spins* dos elétrons do SWCNT-COOH, eliminando o caráter magnético. Além disso, o Pb também provocou o deslocamento do nível de Fermi e a mudança no caráter semiconductor do SWCNT-COOH para metálico. Esta mudança do caráter semiconductor pode ser vista pelas bandas *spin up* e *spin down* que se encontram sob o nível de Fermi (Figura 5.2(d)), estando elas completamente preenchidas.

Também foi calculado as transferências de cargas entre os MPs e o SWCNT-COOH, através da equação 4.1. Mais uma vez a adsorção do Ni apresentou uma maior transferência de cargas dentre os três metais, sendo ela da ordem de $-0,527e$, apresentando o Ni um caráter doador. Na adsorção do Cd a transferência de cargas ocorreu do Cd para o SWCNT-COOH, sendo ela da ordem de $-0,126e$. Para o Pb, a carga transferida ocorreu do SWCNT-COOH para o Pb (caráter acceptor do Pb), sendo ela da ordem de $+0,158e$. Estes cálculos mostraram que

que a mobilidade das cargas foram mais pronunciadas quando comparada com a adsorção dos mesmos no SWCNT-P (capítulo4).

A Tabela 5.2 resume os valores das transferências de cargas (ΔQ_{MP}), momento magnético resultante (ΔS) e *gap*.

Tabela 5.2 – Transferência eletrônica dos MPs para SWCNT-COOH (ΔQ_{MP}), Momento magnético resultante (ΔS) e *gap* após a adsorção dos MPs no SWCNT-COOH.
Fonte: Do AUTOR.

Sistemas	$\Delta Q_{MP}(e^-)$	$\Delta S(\mu_B)$	<i>gap</i> (eV)
SWCNT-COOH	–	0,691	0,066
SWCNT-COOH-Ni	–0,527	2,630	0,052
SWCNT-COOH-Cd	–0,126	0,655	0,061
SWCNT-COOH-Pb	+0,158	0,000	0,000

O próximo estudo eletrônico foi através dos cálculos da densidade de estados total (DOS) e a densidade estado (projetada) parcial (PDOS), para cada um dos sistemas. Nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6, temos em (a) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-COOH (para comparação), em (b) a estrutura eletrônica de bandas do sistema SWCNT-COOH-MP, em (c) a DOS do sistema SWCNT-COOH-MP, em (d) a PDOS dos carbonos C1 e C2 e em (e) a PDOS os átomos do grupamento -COOH e em (f) a PDOS de cada MP.

Como já discutido, após a adsorção do Ni observamos pela estrutura de bandas do sistema SWCNT-COOH-Ni (Figura 5.4(b)) o aparecimento de uma banda *spin down* localizado na banda de condução próximo do nível de Fermi, que ao interagir com o fundo da banda de condução provocou o estreitamento do *gap*. Pela DOS do sistema SWCNT-COOH-Ni apresentada na Figura 5.4(c), podemos ver os estados eletrônicos ao redor do nível de Fermi, referentes ao que foi observado na estrutura de bandas.

Nos gráficos da PDOS (Figura 5.4(d), (e) e (f)) temos que o pico que aparece acima do nível de Fermi com uma maior intensidade, se origina do acoplamento entre o orbital $2p$ do C1, dos orbitais de valência dos átomos do grupamento -COOH e dos orbitais $3d$ (maior contribuição) e $4s$ do átomo de Ni. Assim, o pico que aparece acima da região do nível de Fermi, ou seja, a hibridização que ocorre entre os orbitais do Ni, do C1 e dos átomos do grupamento

-COOH, sugere ter ajudado a aumentar significativamente a energia de ligação e aumentado a mobilidade das cargas do Ni para o SWCNT-COOH. Já o pico que aparece abaixo do nível de Fermi (Figura 5.4(c)) é resultado do acoplamento entre o orbital $2p$ do C1 (Figura 5.4(d)) e do orbital $2p$ do C3 (figura 5.4(e)), isto é, a hibridização do orbital do carbono do SWCNT com o orbital do carbono do grupamento -COOH, devido à funcionalização.

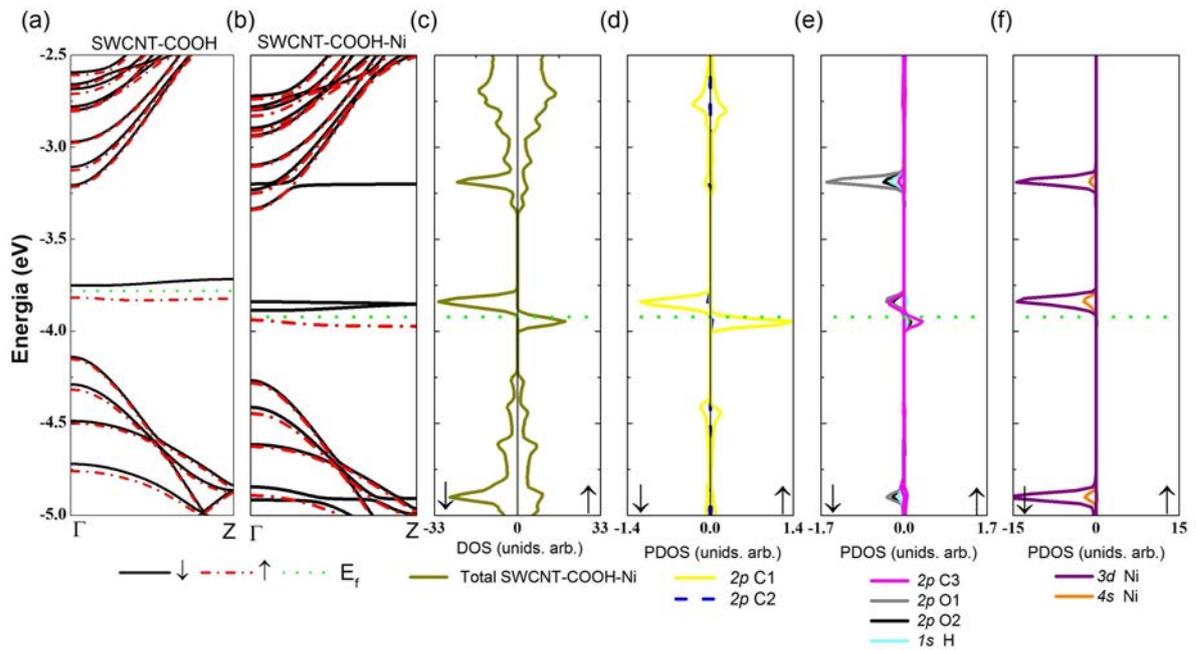


Figura 5.4 – Em (a) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-COOH, (b) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-COOH-Ni, (c) a DOS do SWCNT-COOH-Ni, (d) a PDOS para os átomos C1 e C2, cujos os índices correspondem aos da Figura 5.2, (e) a PDOS para os todos os átomos do grupamento -COOH do SWCNT-COOH e (f) a PDOS do átomo de Ni após a adsorção no SWCNT-COOH.

Fonte: Do AUTOR.

A Figura 5.5(a) e (b) mostra a estrutura de bandas antes e após a adsorção do Cd. Pelo gráfico da DOS do sistema SWCNT-COOH-Cd (Figura 5.5(c)) vemos que os estados eletrônico ao redor do nível de Fermi correspondem às bandas *spin up* e *spin down* vistas na Figura 5.5(b). A partir dos gráficos da PDOS (Figura 5.5(d), (e) e (f)) podemos observar que estes estados eletrônicos que aparecem acima e abaixo do nível de Fermi correspondem ao acoplamento do orbital $2p$ do C1 (Figura 5.5(d)), dos orbitais de valência dos átomos do grupamento -COOH (Figura 5.5(e)) e do orbital $5s$ do Cd. Vale ressaltar, que a contribuição do orbital $5s$ do Cd na região do nível de Fermi é muito pequena, porém isso contribuiu para o aumento da energia de ligação e da mobilidade das cargas entre este metal e o nanotubo. Além disso, pode-se observar

uma pequena contribuição do orbital $5s$ na região da banda de valência que se hibridiza com o orbital $2p$ do O1. Diante disto, podemos inferir que a funcionalização do nanotubo com $-\text{COOH}$ fez com que aumentasse a reatividade do material e consequentemente mediou a interação do Cd com o nanotubo.

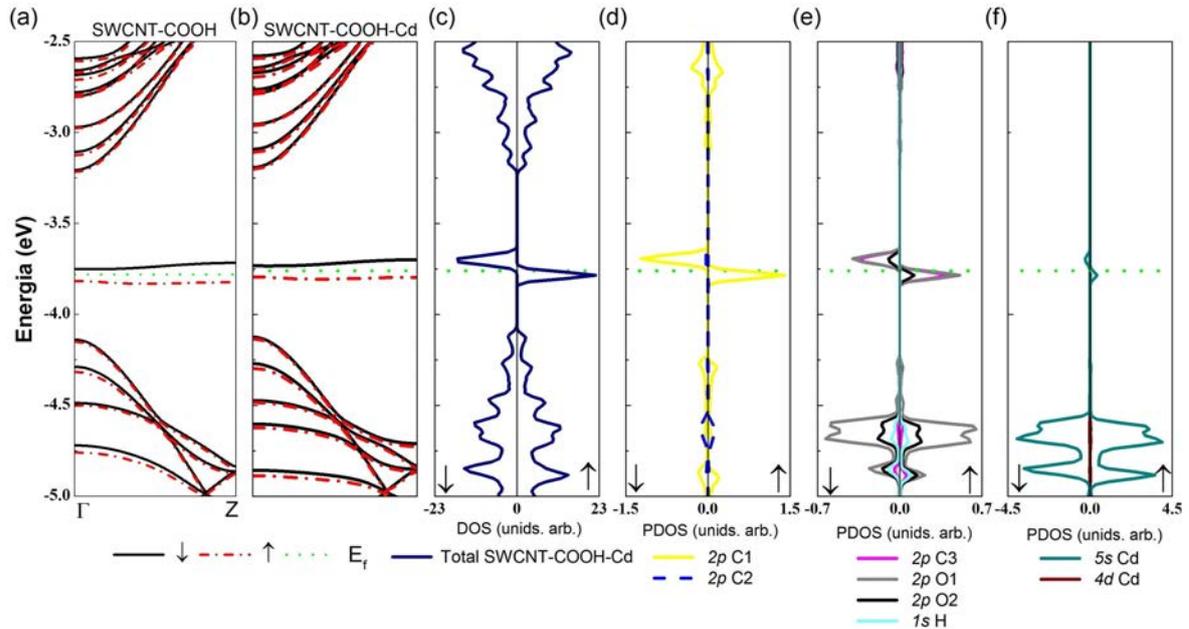


Figura 5.5 – Em (a) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-COOH, (b) a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-COOH-Cd, (c) a DOS do SWCNT-COOH-Cd, (d) a PDOS para os átomos C1 e C2, cujos os índices correspondem aos da Figura 5.2, (e) a PDOS para os todos os átomos do grupamento $-\text{COOH}$ do SWCNT-COOH e (f) a PDOS do átomo de Cd após a adsorção no SWCNT-COOH.

Fonte: Do AUTOR.

Na Figura 5.6 temos o estudo para o sistema SWCNT-COOH-Pb. Como é visto na estrutura de bandas do SWCNT-COOH-Pb (Figura 5.6(b)), após a adsorção do metal houve o desaparecimento da indução de polarização de *spin* e a mudança na condutividade. A partir da DOS do SWCNT-COOH-Pb (Figura 5.6(c)), foi confirmado mais uma vez a não indução de polarização de *spin*, através da simetria dos estados *spin up* e *spin down* mostrados no gráfico. Ainda no gráfico da DOS, podemos observar a extensa área de estados eletrônicos ao redor do nível de Fermi e sobre ele, o que resultou no caráter metálico deste sistema. Pelos gráficos da PDOS (Figura 5.6(d), (e) e (f)), podemos relacionar estes estados com o acoplamento do orbital $2p$ do C1, dos orbitais de valência dos átomos do grupamento $-\text{COOH}$ e ao orbital $6p$ do átomo de Pb (maior contribuição). Vale salientar que não há nenhuma contribuição dos orbitais de

valência do átomo de Pb em outra região, diferente da região do nível de Fermi.

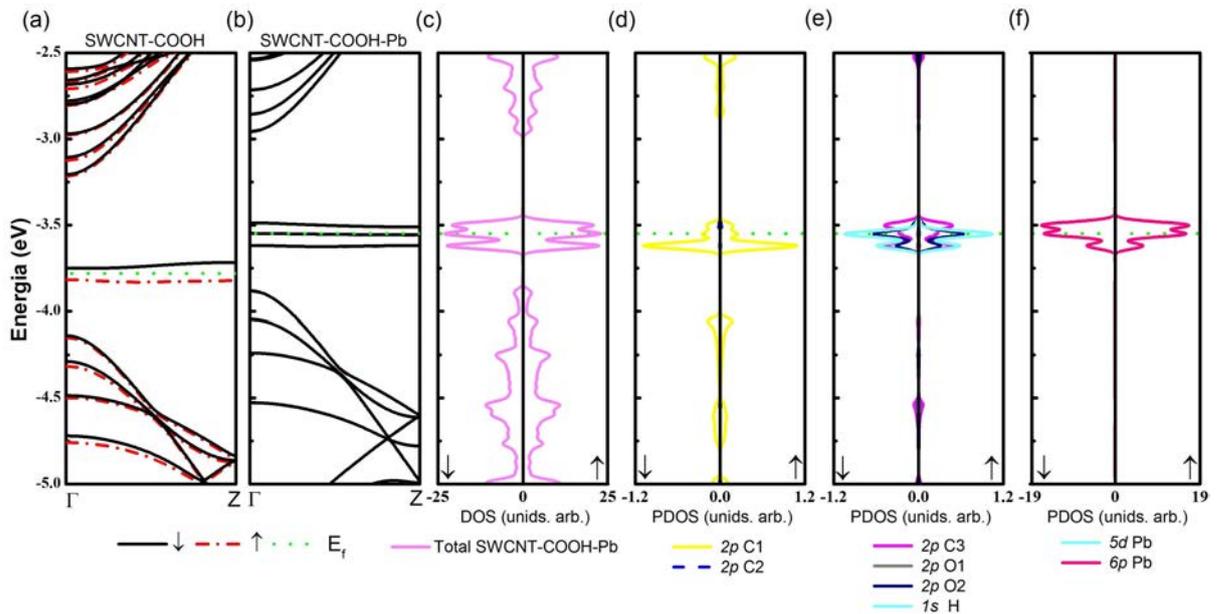


Figura 5.6 – Em (a) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-COOH, (b) a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-COOH-Pb, (c) a DOS do SWCNT-COOH-Pb, (d) a PDOS para os átomos C1 e C2, cujos os índices correspondem aos da Figura 5.2, (e) a PDOS para os todos os átomos do grupamento -COOH do SWCNT-COOH e (f) a PDOS do átomo de Pb após a adsorção no SWCNT-COOH.

Fonte: Do AUTOR.

Para detalharmos o caráter das ligações formadas entre os MPs e os SWCNT-COOH, realizamos os cálculos da densidade eletrônica e a estudamos através dos mapas de contorno da densidade de carga total ($\rho(\vec{r})$) e da diferença da densidade de carga ($\delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_{atm}(\vec{r})$, sendo $\rho_{atm}(\vec{r})$ a densidade de carga atômica), para cada um dos sistemas após a adsorção dos metais em suas posições de equilíbrio, como mostrado na Figura 5.7 (SOLER et al., 2002).

Para os sistemas SWCNT-COOH-Ni e SWCNT-COOH-Cd os mapas foram feitos com um plano passando pelos átomos O1-MP-O2. Já para o sistema SWCNT-COOH-Pb o plano passou pelos átomos C2-Pb-O2.

De forma geral, os mapas de contorno da $\rho(\vec{r})$ (Figura 5.7(A1), (B1), (C1)) mostraram que a interação é mais intensa (alta densidade de carga entre o MP e o grupamento -COOH) para o Ni, seguida pelo Pb e por último o Cd. Isto está de acordo com as energias de ligação calculadas e com as análise das estruturas eletrônica de bandas, DOS e PDOS.

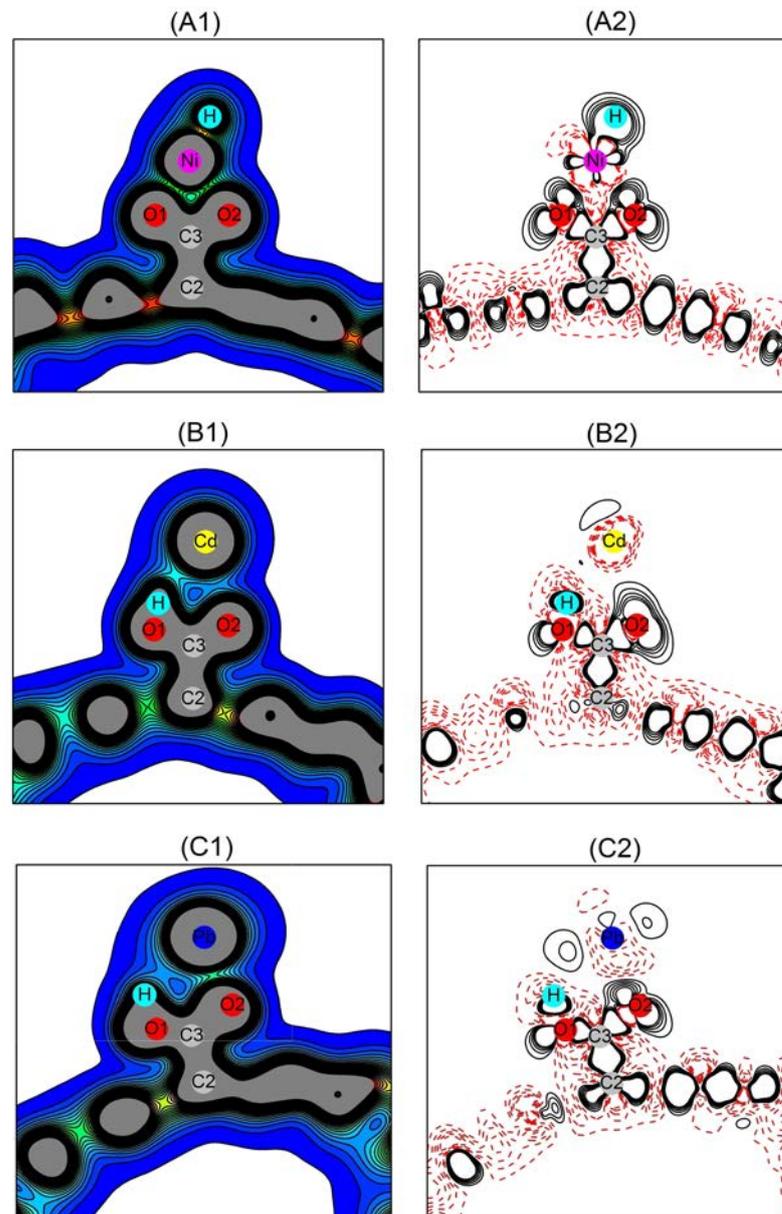


Figura 5.7 – Mapa de contorno da $\rho(\vec{r})$ ((A1), (B1), (C1)) e da $\delta\rho(\vec{r})$ ((A2), (B2) e (C2)) para os sistemas: SWCNT-P-Ni, SWCNT-P-Cd e SWCNT-P-Pb. Para os sistemas SWCNT-COOH-Ni e SWCNT-COOH-Cd os mapas foram feitos com um plano que passou pelos átomos $O1 - MP - O2$. Para o SWCNT-COOH-Pb o plano passou pelos átomos $C2 - Pb - O2$. As curvas de isodensidade da $\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $0,01$ até $1,0e/\text{\AA}^3$ com um espaço entre elas de $0,05e/\text{\AA}^3$. No mapa de contorno da $\delta\rho(\vec{r})$ a linha sólida na cor preta e a pontilhada na cor vermelha, representam os locais com acumulação e depleção das cargas, respectivamente. As curvas de isodensidade da $\delta\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $-0,1$ a $0,1e/\text{\AA}^3$ com um espaço entre as linhas de $0,02e/\text{\AA}^3$.

Fonte: Do AUTOR.

Ao analisarmos o mapa de contorno da $\delta\rho(\vec{r})$ da Figura 5.7(A2), observamos que próximo ao Ni há uma depleção de cargas e próximo aos átomos O1 e O2 um acúmulo delas. Isto indica que na adsorção do Ni, cargas foram transferidas formando ligações com forte caráter iônico. Na interação entre o Ni e o H observamos um acúmulo de cargas entre eles, sugerindo um compartilhamento de cargas e um caráter covalente na ligação.

No mapa de contorno da $\rho(\vec{r})$ apresentada na Figura 5.7(B1), vemos uma baixa densidades de cargas entre o Cd e o O1 e também entre o Cd e o H. Pelo mapa de contorno da $\delta\rho(\vec{r})$ na Figura 5.7(B2), observa-se que entre o Cd e o O2 temos um deslocamento da nuvem eletrônica do Cd e um pequeno acúmulo de cargas sobre o O2. Já entre o Cd e o H há uma depleção de cargas entre eles, sugerindo uma fraca interação entre eles. Dessa forma, apesar da adsorção do Cd no SWCNT-COOH ter sido mais forte que a do Cd no SWCNT-P, ainda não houve a formação de uma ligação química.

Para o sistema COOH-CNT-Pb, o mapa de contorno da $\rho(\vec{r})$ (Figura 5.7(C1)) mostra uma alta densidade de carga entre o Pb e o O2. Pelo mapa da $\delta\rho(\vec{r})$ (Figura 5.7(C2)), podemos observar um acúmulo de cargas no átomo O2 e uma depleção delas entre o Pb e o O2. Isso indica que na adsorção do Pb houve transferência de cargas entre o Pb e o O2, tendo à ligação um caracter iônico .

5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Em resumo, neste capítulo apresentamos através de um estudo teórico, a análise detalhada das propriedades estruturais e eletrônicas da interação do SWCNT-COOH com o Ni, Cd e Pb.

Através do estudo estrutural foi visto que o local preferencial da adsorção dos três metais foi próximo ao grupamento -COOH. As energias de ligação aumentaram quando comparadas ao SWCNT-P, variando de $-0,950$ a $-2,88eV$. Estes resultados concordam com outros estudos teóricos e experimentais, que revelaram um aumento na reatividade dos SWCNTs funcionalizados com grupamentos oxigenados (PARK et al., 2011; SUAREZ-MARTINEZ et al.,

2009; COLLINS et al., 2000). No entanto, as energias de ligação encontradas para os metais Ni e o Pb sugerem ter ocorrido uma adsorção química para estes metais. Para o Cd apesar de ter ocorrido um aumento da estabilidade da interação, a adsorção ocorreu em caráter físico.

Também avaliamos as mudanças ocorridas nas propriedades eletrônicas do nanotubo funcionalizado após a adsorção dos metais. Percebemos que dependendo de qual metal era adsorvido no SWCNT-COOH, pode-se modular o caráter magnético do sistema, já que os cálculos do momento magnético resultante revelaram que após a adsorção do Ni o caráter magnético do SWCNT-COOH aumentou aproximadamente cinco vezes, após a adsorção do Cd praticamente permaneceu o mesmo e após a adsorção do Pb o caráter magnético do nanotubo desapareceu, tornando-o nulo. Assim, o SWCNT-COOH apresentou uma seletividade magnética bastante interessante para estes metais.

Através do estudo da estrutura de bandas do SWCNT-COOH após a adsorção dos metais, vimos que mudanças significativas só foram mais pronunciadas para adsorção do Ni e do Pb. Na adsorção do Ni e do Cd houve a permanência do caráter semicondutor do SWCNT-COOH e para Pb houve a mudança de semicondutor para metálico.

Diante de tudo isso, podemos concluir que este nanomaterial pode ser utilizado como filtro destes metais, apesar de não ser o mais indicado para os metais Ni e Pb, devido as altas energias de ligação que conseqüentemente levará a um alto custo energético para reutilização do material. Como sensor eletrônico o SWCNT-COOH mostrou ser mais apropriado para o metal Pb, já que o mesmo provocou um maior modificação na condutividade do SWCNT-COOH após à adsorção. Como sensor magnético o SWCNT-COOH foi bastante sensível para os metais Ni e Pb, no entanto, os três metais apresentaram caráter magnético bastante distintos entre eles, podendo o SWCNT-COOH funcionar como sensor magnético para os metais Ni, Cd e Pb.

6 INTERAÇÃO DOS METAIS COM O NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO COM A HIDROXILA

Neste capítulo apresentaremos os resultados do estudo teórico, obtidos através das simulações *ab initio* para a interação dos MPs com o SWCNT-OH.

6.1 ADSORÇÃO DOS METAIS NO NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO COM A HIDROXILA

6.1.1 Estudo Geométrico

Partindo da estrutura do SWCNT-OH relaxada geometricamente, foi realizado o estudo da interação entre os MPs e a superfície do nanotubo. Para isso foi fixando várias distâncias entre eles, colocando o MP na direção vertical próximo ao grupamento -OH e calculou-se a energia em cada ponto. A partir das distâncias e de suas respectivas energias, construímos uma curva para cada sistema SWCNT-OH-MP (Figura 6.1).

As curvas apresentadas na Figura 6.1 mostraram um comportamento semelhante aos estudos anteriores (SWCNT-P-MP (capítulo 4) e SWCNT-COOH-MP (capítulo 5)), isto é, a medida que a distância entre a superfície do SWCNT-OH e o MP diminui, a energia do sistema tende a um mínimo, ou seja, as forças de atração e repulsão tendem ao equilíbrio, encontrando uma distância de maior estabilidade. Diminuindo ainda mais a distância entre eles o sistema atinge maiores valores de energia, caracterizando uma repulsão entre eles.

A força de interação entre os MPs e o SWCNT-OH também foi estimada pela forma das curvas apresentadas na Figura 6.1. Para os três metais observamos uma alta barreira energética (curvas com profundidades bastante significativas) e também uma semelhança entre elas. Dessa forma, pode-se dizer que a força de interação entre os MPs e o SWCNT-OH ((SWCNT-OH-Ni), (SWCNT-OH-Cd) e (SWCNT-OH-Pb)) foram bastante semelhantes entre si.

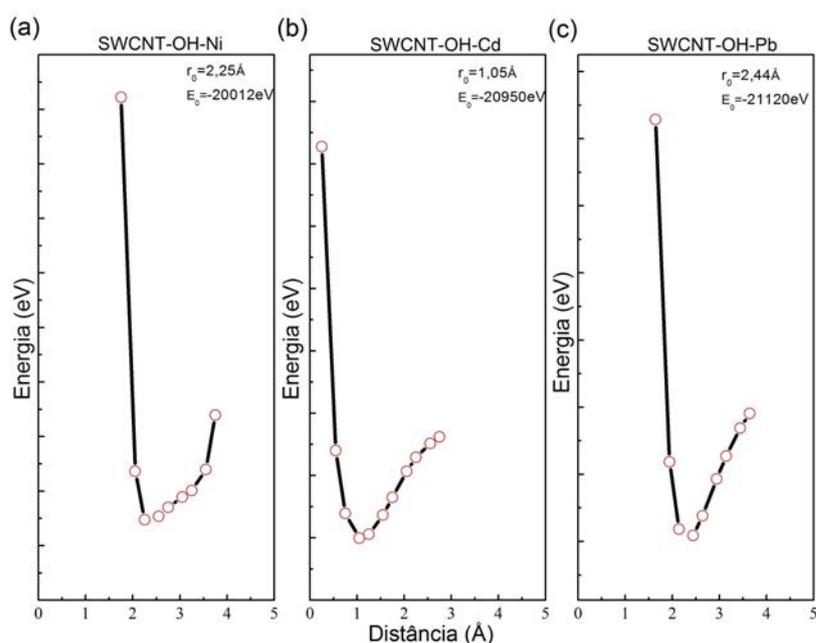


Figura 6.1 – Estudo distância versus energia para: (a) SWCNT-OH-Ni, (b) SWCNT-OH-Cd, (c) SWCNT-OH-Pb. r_0 é a distância de equilíbrio e E_0 é a energia na distância de equilíbrio.

Fonte: Do AUTOR.

6.2 METAIS ADSORVIDOS NO NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO COM A HIDROXILA

6.2.1 Estudo Estrutural

A Figura 6.2 mostra a configuração final de menor energia após a otimização global de cada um dos sistemas SWCNT-OH-MP. De forma geral, em todos os casos os MPs apresentaram uma afinidade maior com a superfície do SWCNT-OH, próximo ao grupamento -OH. Isto sugere que a funcionalização com -OH deva ter promovido a ativação dos carbonos próximo ao grupo funcional -OH, podendo estes carbonos agir como locais ativos para adsorção de outras espécies.

A Figura 6.2(a) mostra a configuração de menor energia para o sistema SWCNT-OH-Ni. Nela observa-se que a adsorção do átomo de Ni ocorreu na superfície do SWCNT-OH, após romper a ligação do grupamento -OH da superfície do nanotubo. O átomo de Ni se coordenou a quatro átomos de carbonos (C1, C2, C5 e C6) e ao átomo de oxigênio (O) (Figura 6.2(a)). Essa coordenação do átomo de Ni aos quatro átomos de carbono do anel também foi observado

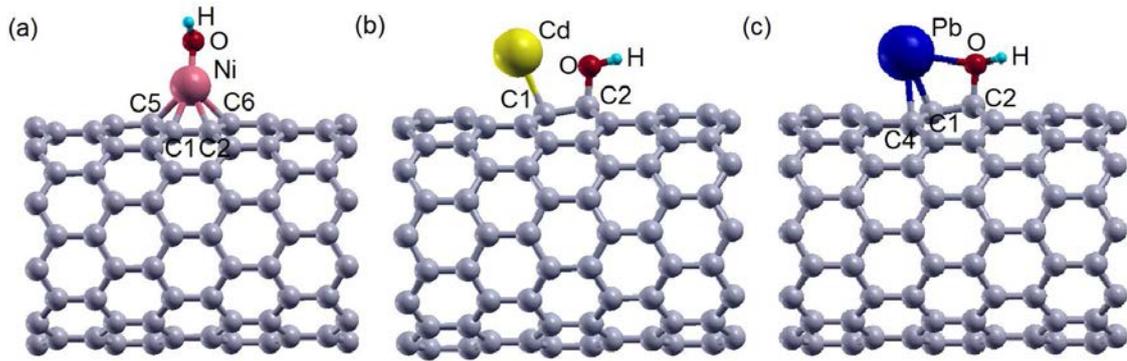


Figura 6.2 – Geometrias de equilíbrio dos sistemas: (a) SWCNT-OH-Ni, (b) SWCNT-OH-Cd, (c) SWCNT-OH-Pb. Figura obtida a partir do *software XCrySDen* (KOKALJ, 2003).

Fonte: Do AUTOR.

em um estudo teórico utilizando nanofitas de grafeno (RIGO et al., 2009). A distância entre os átomos Ni-C1 e Ni-C2 foi da ordem de $1,96\text{\AA}$, entre os átomos Ni-C5 e Ni-C6 da ordem de $2,07\text{\AA}$ e entre os átomos Ni-O da ordem de $1,76\text{\AA}$.

Tabela 6.1 – Energia de ligação $E_{lig.}$ e distâncias interatômicas entre aqueles átomos mais próximos do Ni após sua adsorção no SWCNT-OH.

Sistema: SWCNT-OH-Ni : $E_{lig.} = -2,13eV$								
Átomos	C1 – C2	C1 – C5	C2 – C6	Ni – C5	Ni – C1	Ni – C2	Ni – C6	Ni – O
Distância(\AA)	1,43	1,45	1,45	2,07	1,96	1,96	2,07	1,76
Ligação?	S	S	S	S	S	S	S	S

Como mostrada na Figura 6.2(b), a configuração de menor energia do sistema SWCNT-OH-Cd revela que o átomo de Cd se ligou à superfície do nanotubo, mais especificamente no átomo C1, a uma distância do mesmo da ordem de $2,37\text{\AA}$.

Para a adsorção do Pb no SWCNT-OH, vemos pela Figura 6.2(c) que além do átomo de Pb se ligar em ponte com os carbonos C1 e C4 a uma distância de $2,45$ e $2,54\text{\AA}$, respectivamente, ele também se ligou ao átomo de oxigênio O a uma distância da ordem de $2,58\text{\AA}$.

As energias de ligação da adsorção dos MPs no SWCNT-OH foram calculadas levando em conta a correção BSSE (equação 2.42). Elas variaram de $-1,78$ a $-2,45eV$ e além de serem exotérmicas, apresentou um aumento significativo na energia de ligação mínima quando comparado com os resultados obtidos para os sistemas SWCNT-P-MP (mínimo: $-0,713eV$) e para o sistema SWCNT-COOH-MP (mínimo: $-0,950$).

Tabela 6.2 – Energia de ligação $E_{lig.}$ e distâncias interatômicas entre aqueles átomos mais próximos do Cd após sua adsorção no SWCNT-OH.

Fonte: Do AUTOR.

Sistema: SWCNT-OH-Cd : $E_{lig.} = -1,78eV$			
Átomos	C1 – C2	Cd – C1	C2 – O
Distância(Å)	1,51	2,37	1,45
Ligação?	S	S	S

A energia de ligação da adsorção do Ni no SWCNT-OH foi da ordem de $-2,13eV$. Realizando uma comparação com os estudos anteriores (capítulo 4 e capítulo 5) temos que a adsorção do Ni no SWCNT-COOH foi a mais estável ($-2,88eV$), seguida pela adsorção no SWCNT-OH ($-2,13eV$) e por último no SWCNT-P ($-0,935eV$).

A adsorção do átomo de Cd na superfície SWCNT-OH, resultou em uma energia de ligação da ordem de $-1,78eV$, sendo a mais estável dentre os estudos realizados anteriormente (SWCNT-P ($-0,713eV$) e SWCNT-COOH ($-0,950eV$)).

A adsorção do Pb no SWCNT-OH apresentou uma maior energia de ligação ($-2,45eV$) dentre os três metais adsorvidos no SWCNT-OH e também em relação a adsorção deste metal no três nanotubos estudados (com o SWCNT-P ($-0,895eV$) e com SWCNT-COOH ($-1,90eV$)).

Sendo assim, a ordem de estabilidade do adsorção dos metais no SWCNT-OH foi $Pb > Ni > Cd$.

Nas Tabelas 6.4, 6.2, 6.3 estão apresentados as energias de ligação ($E_{lig.}$) e as distâncias de ligação daqueles átomos diretamente envolvidos no processo de adsorção dos metais: Ni, Cd e Pb, respectivamente. As letras S e N indicam se há (S) ou se não há (N) ligação entre os átomos em questão.

Tabela 6.3 – Energia de ligação $E_{lig.}$ e distâncias interatômicas entre aqueles átomos mais próximos do Pb após sua adsorção no SWCNT-OH.

Fonte: Do AUTOR.

Sistema: SWCNT-OH-Pb : $E_{lig.} = -2,45eV$							
Átomos	C1 – C2	C1 – C4	C2 – O	H – O	Pb – C1	Pb – C4	Pb – O
Distância(Å)	1,50	1,46	1,50	0,98	2,45	2,54	2,58
Ligação?	S	S	S	S	S	S	S

6.2.2 Estudos Eletrônico

No capítulo 3 vimos através de um estudo eletrônico que o SWCNT-OH possui um caráter metálico e não possui caráter magnético. Com base nestas características eletrônica do SWCNT-OH, analisaremos as modificações nas propriedades eletrônicas do SWCNT-OH após a adsorção de cada metal na configuração mais estável (Figura 6.2).

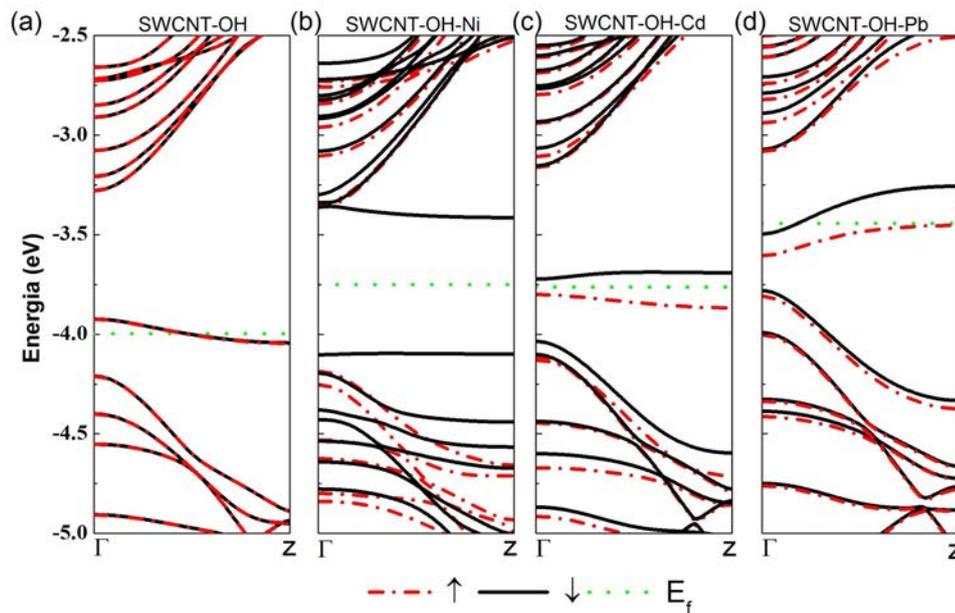


Figura 6.3 – Estrutura eletrônica de bandas: (a) SWCNT-OH-Ni, (b) SWCNT-OH-Ni, (c) SWCNT-OH-Cd e (d) SWCNT-OH-Pb. A linha sólida na cor preta pertence as bandas para o *spin down*, a linha traço-ponto na cor vermelha pertence as bandas para o *spin up* e a linha pontilhada na cor verde refere-se ao nível de Fermi.

Fonte: Do AUTOR.

A Figura 6.3 mostra as estruturas eletrônica de bandas do SWCNT-OH antes (Figura 6.3(a)) e após a adsorção de cada um dos metais: Ni (Figura 6.3(b)), Cd (Figura 6.3(c)) e Pb (Figura 6.3(d)). De forma geral vemos que as propriedades eletrônicas do SWCNT-OH foram bastantes modificadas após a adsorção dos metais, indicado que o nanotubo funcionalizado é bastante sensível à presença dos metais.

A estrutura de bandas do sistema SWCNT-OH-Ni (Figura 6.3(b)) mostrou que a adsorção do Ni provocou uma indução na polarização de *spin* e o cálculo momento magnético resultante foi da ordem de $1,0 \mu_B$. De acordo com a Figura 6.3(c), a adsorção do Cd no SWCNT-OH também provocou uma indução na polarização de *spin* e o momento magnético resultante

foi da ordem de $0,850\mu_B$. Para a adsorção do átomo de Pb na superfície do SWCNT-OH, a estrutura de bandas mostrou que o Pb também promove a indução de polarização no SWCNT-OH, sendo o momento magnético resultante calculado da ordem de $0,640\mu_B$.

Além da indução de polarização de *spin*, a adsorção dos metais também provocaram o deslocamento do nível de Fermi. Para o Ni e o Cd esse deslocamento foi praticamente igual para os dois metais, na direção de maior energia (Figura 6.3(b) e (c), respectivamente). Para o Pb o deslocamento do nível de Fermi foi o maior dentre eles, mas também para uma energia maior (Figura 6.3(d)).

Em uma última análise, ainda através das estruturas de bandas (Figura 6.3), analisamos a condutividade de cada um dos sistemas. A estrutura de bandas do SWCNT-OH que antes apresentava um caráter metálico, tendo uma banda semi-preenchida (Figura 6.3(a)), após a adsorção do Ni esta banda desaparece e outras duas bandas com configuração *spin down* aparecem um pouco distante do nível de Fermi, com um *gap* no ponto Γ da ordem de $0,780eV$. Dessa forma, a condutividade do nanotubo após a adsorção do Ni mudou de metálico para semicondutor.

Para o sistema SWCNT-OH-Cd (Figura 6.3(c)), as bandas que antes cruzavam o nível de Fermi (Figura 6.3(a)), após a adsorção do Cd foram separadas em torno do nível de Fermi apresentando um *gap* da ordem de $0,080eV$. Assim, o sistema SWCNT-OH-Cd também apresenta um caráter semicondutor.

Para o sistema SWCNT-OH-Pb (Figura 6.3(d)), as bandas que antes cruzavam o nível de Fermi (Figura 6.3(a)) após a adsorção do Pb apareceram separadas em torno dele. A banda com a configuração *spin down* continua cruzando o nível de Fermi mas, a banda com configuração *spin up* se localiza bem próxima a ele sem tocá-lo. Assim, temos que a adsorção do Pb provocou a mudança de caráter eletrônico do SWCNT-OH de metálico a meio-metálico.

Realizamos também o cálculo das transferências de cargas a partir da equação 4.1. A adsorção do Ni mais uma vez apresentou uma maior mobilidade das cargas ($-0,302e$), sendo elas transferidas do Ni para o SWCNT-OH, isto é, o Ni mais uma vez apresentou um caráter doador. Para o Cd, a transferência de cargas também ocorreu do metal para o nano-

tubo ($-0,232e$) e foi a maior encontrada para o metal, quando comparada com a adsorção no SWCNT-P (capítulo4) e no SWCNT-COOH (capítulo5). A adsorção do Pb mais uma vez apresentou um caráter acceptor, ou seja, a transferência ocorreu do nanotubo para o metal, porém a carga transferida foi a menor encontrada para este metal($+0,003e$) quando comparada com a adsorção no SWCNT-P (capítulo4) e no SWCNT-COOH (capítulo5).

Todos estes valores de transferência de cargas (ΔQ_{MP}), momento magnético resultante (ΔS) e *gap* estão resumidos na Tabela 6.4 para melhor comparação.

Tabela 6.4 – Transferência eletrônica dos MPs para SWCNT-OH (ΔQ_{MP}), momento magnético resultante (ΔS) e *gap* após a adsorção dos MPs no SWCNT-OH.

Fonte: Do AUTOR.

Sistemas	$\Delta Q_{MP}(e^-)$	$\Delta S(\mu_B)$	<i>gap</i> (eV)
SWCNT-OH	–	0,00	0,000
SWCNT-OH-Ni	-0,302	1,00	0,780
SWCNT-OH-Cd	-0,232	0,850	0,080
SWCNT-OH-Pb	+0,003	0,640	0,000 ^a /0,518 ^b

^a *gap* para a configuração *spin down*.

^b *gap* para a configuração *spin up*.

O próximo estudo foi através do cálculo da densidade de estados total (DOS) e a densidade estado (projetada) parcial (PDOS) para cada um dos sistemas. Nas Figuras 6.4, 6.5 e 6.6, temos em (a) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-OH (para comparação), em (b) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-OH-MP, em (c) a DOS do SWCNT-OH-MP, em (d) a PDOS dos carbonos diretamente envolvidos na adsorção de cada um dos metais, em (e) a PDOS dos átomos do grupamento OH e em (f) a PDOS para cada MP.

Realizando uma comparação entre as estruturas de bandas antes e após adsorção do Ni (Figura 6.4(a) e (b), respectivamente), temos que após a adsorção deste metal níveis *flats* apareceram acima e abaixo do nível de Fermi, porém distantes dele. Pelo o gráfico da DOS do sistema SWCNT-OH-Ni (Figura 6.4(c)), podemos observar que o estado semi-preenchido correspondente a banda que antes cruzava o nível de Fermi no SWCNT-OH (Figura 6.4(a)), após a adsorção do Ni não mais aparece nesta região. No entanto, temos neste gráfico da DOS os estados eletrônicos correspondentes aos níveis *flats*, que a partir dos gráficos da PDOS (Fi-

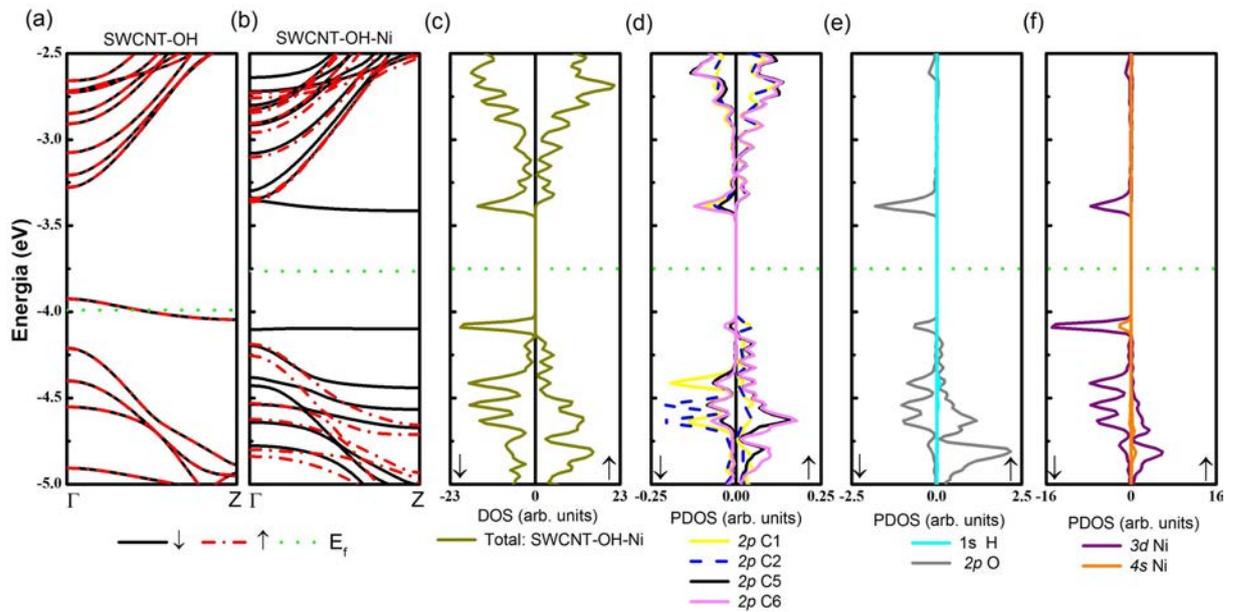


Figura 6.4 – Em (a) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-OH, (b) a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-OH-Ni, (c) a DOS do SWCNT-OH-Ni, (d) a PDOS para os átomos C1, C2, C5 e C6 cujos os índices correspondem aos da Figura 6.2, (e) a PDOS para os átomos O e H do SWCNT-OH e (f) a PDOS do átomo de Ni após a adsorção no SWCNT-COOH.

Fonte: Do AUTOR.

gura 6.4(d), (e) e (f) podemos ver que o nível *flat* que aparece na região da banda de condução, próximo à $-3,4\text{eV}$, se origina do acoplamento entre o orbital $2p$ dos carbonos C1, C2, C5 e C6 (menor contribuição) com o orbital $2p$ do O e o orbital $3d$ do átomo de Ni (maior contribuição). Já o nível *flat* que aparece próximo à $-4,3\text{eV}$ na banda de valência, corresponde ao acoplamento que ocorre entre o orbital $2p$ do O e os orbitais $3d$ (maior contribuição) e $4s$ do Ni. Além disso, podemos perceber que a separação das bandas *spin up* e *spin down* ocorreram de forma mais intensa na região da banda de valência (Figura 6.4(a)). Pelos gráficos da PDOS podemos sugerir que este comportamento se deve a contribuição dos elétrons do orbital $3d$, já que os estados correspondentes a este orbital se encontram dispersos nesta região.

A estrutura de bandas após a adsorção do Cd (Figura 6.5(b)), mostra que a banda semi-preenchida vista na estrutura de bandas do SWCNT-OH (Figura 6.5(a)) aparece separada ao redor do nível de Fermi, apresentando um caráter semicondutor. A DOS do sistema SWCNT-OH-Cd (Figura 6.5(c)) confirma através dos estados disponíveis que aparecem ao redor do nível de Fermi, a mudança do caráter eletrônico para semicondutor, após a adsorção do Cd. Estes

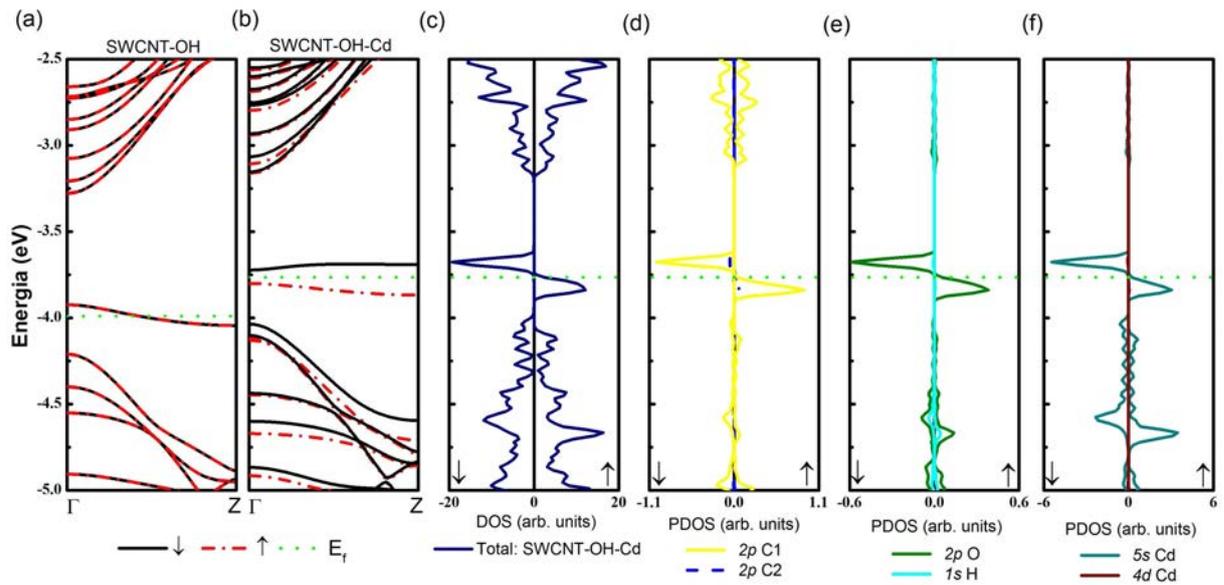


Figura 6.5 – Em (a) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-OH, (b) a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-OH-Cd, (c) a DOS do SWCNT-OH-Cd, (d) a PDOS para os átomos C1 e C2, cujos os índices correspondem aos da Figura 6.2, (e) a PDOS para os átomos O e H do SWCNT-OH e (f) a PDOS do átomo de Cd após a adsorção no SWCNT-COOH.
Fonte: Do AUTOR.

estados eletrônicos que aparecem ao redor do nível de Fermi são bastante intensos e pela PDOS (Figura 6.5(d), (e) e (f)) vemos que os mesmos correspondem ao acoplamento entre o orbital $2p$ do C1 (átomo o qual o Cd se encontra ligado (Figura 6.2)), do orbital $2p$ do O e do orbital $5s$ do Cd. Dessa forma, esta hibridização que ocorreu ao redor do nível de Fermi sugere ter sido a responsável pela maior energia de ligação e transferência de cargas do Cd no SWCNT-OH.

Por fim, na Figura 6.6 temos o mesmo estudo para a adsorção do Pb no SWCNT-OH. Realizando a comparação entre as estruturas de bandas antes e após a adsorção do Pb (Figura 6.6(a) e (b)), temos que intensas modificações foram provocadas pelo metal, principalmente ao redor do nível de Fermi. Na Figura 6.6(c), a DOS do sistema SWCNT-OH-Pb mostra os estados eletrônicos disponíveis ao redor do nível de Fermi, que correspondem a separação das bandas *spin up* e *spin down* após adsorção do Pb. Através das PDOS (Figura 6.6(d), (e) e (f)) vemos que estes estados eletrônicos estão associados com o acoplamento do orbital $2p$ dos carbonos C1, C2 e C4 com o orbital $2p$ do O e com o orbital $6p$ do Pb (maior contribuição dentre eles). Esta hibridização que ocorreu sob o nível de Fermi sugere ter sido a responsável pela maior estabilidade na interação quando comparadas com a adsorção do Ni e Cd no SWCNT-OH.

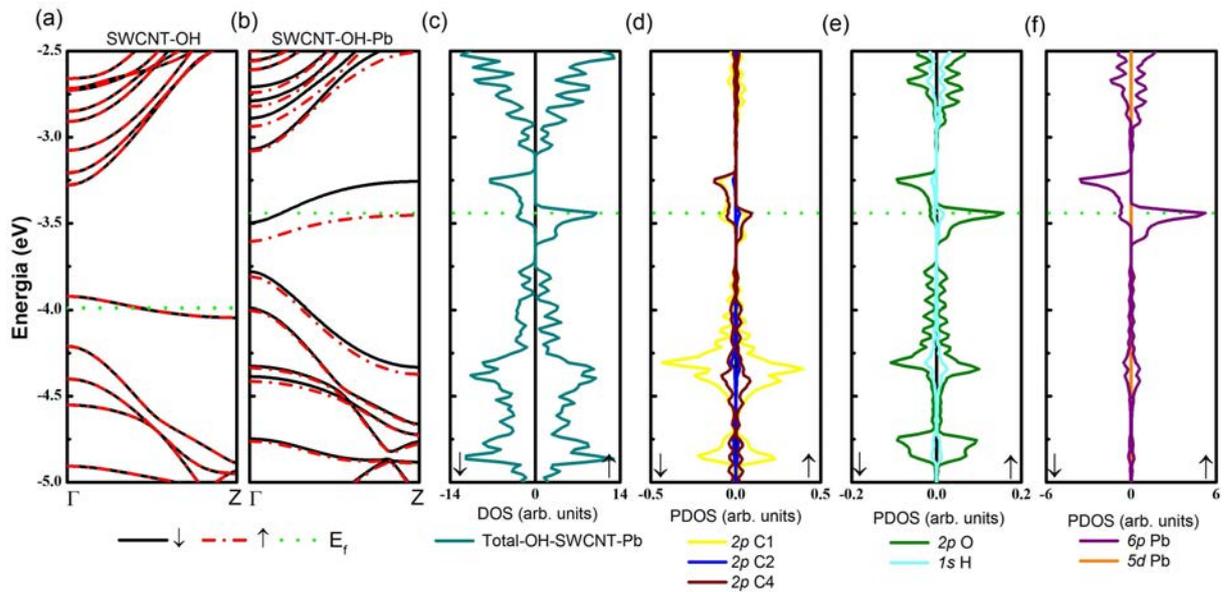


Figura 6.6 – Em (a) a estrutura eletrônica de bandas do SWCNT-OH, (b) a estrutura eletrônicas de bandas do SWCNT-OH-Pb, (c) a DOS do SWCNT-OH-Pb, (d) a PDOS para os átomos C1, C2, C4 cujos os índices correspondem aos da Figura 6.2, (e) a PDOS para os átomos O e H do SWCNT-OH e (f) a PDOS do átomo de Pb após a adsorção no SWCNT-COOH. Fonte: Do AUTOR.

Para detalharmos o caráter das ligações formadas entre os MPs e os SWCNT-OH, realizamos cálculos de densidade eletrônica e o estudamos através dos mapas de contorno da densidade de carga total ($\rho(\vec{r})$) e da diferença da densidade de carga ($\delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_{atm}(\vec{r})$, sendo $\rho_{atm}(\vec{r})$ a densidade de carga atômica), para cada um dos sistemas após a adsorção de cada um dos metais em suas posições de equilíbrio (Figuras 6.7 e 6.8) (SOLER et al., 2002).

Pela Figura 5.7(a), vimos que o local preferencial para a adsorção do Ni foi se coordenando aos quatro átomos carbonos, C1, C2, C5, C6 e ao átomo de O. Com base nisto, mapeamos a densidade de carga deste sistema realizando 3 planos: o primeiro plano passou pelos átomos C1-Ni-C5 (Figura 6.7(A1) e (A2)), o segundo passou pelos átomos C1-Ni-C2 (Figura 6.7(B1) e (B2)) e o terceiro pelos átomos C2-Ni-C6 (Figura 6.7(C1) e (C2)). O mapa da $\rho(\vec{r})$ (Figura 6.7(A1)) realizado para o primeiro plano (C1-Ni-C5), mostra que há uma forte interação entre o Ni e o C5, devido a alta densidade de carga entre eles. Para este mesmo plano, temos o mapa da $\delta\rho(\vec{r})$ (Figura 6.7(A2)) que mostra que há cargas acumuladas entre o Ni e o C5, sugerindo que entre eles esteja ocorrendo um compartilhamento de cargas característico de uma ligação com caráter covalente.

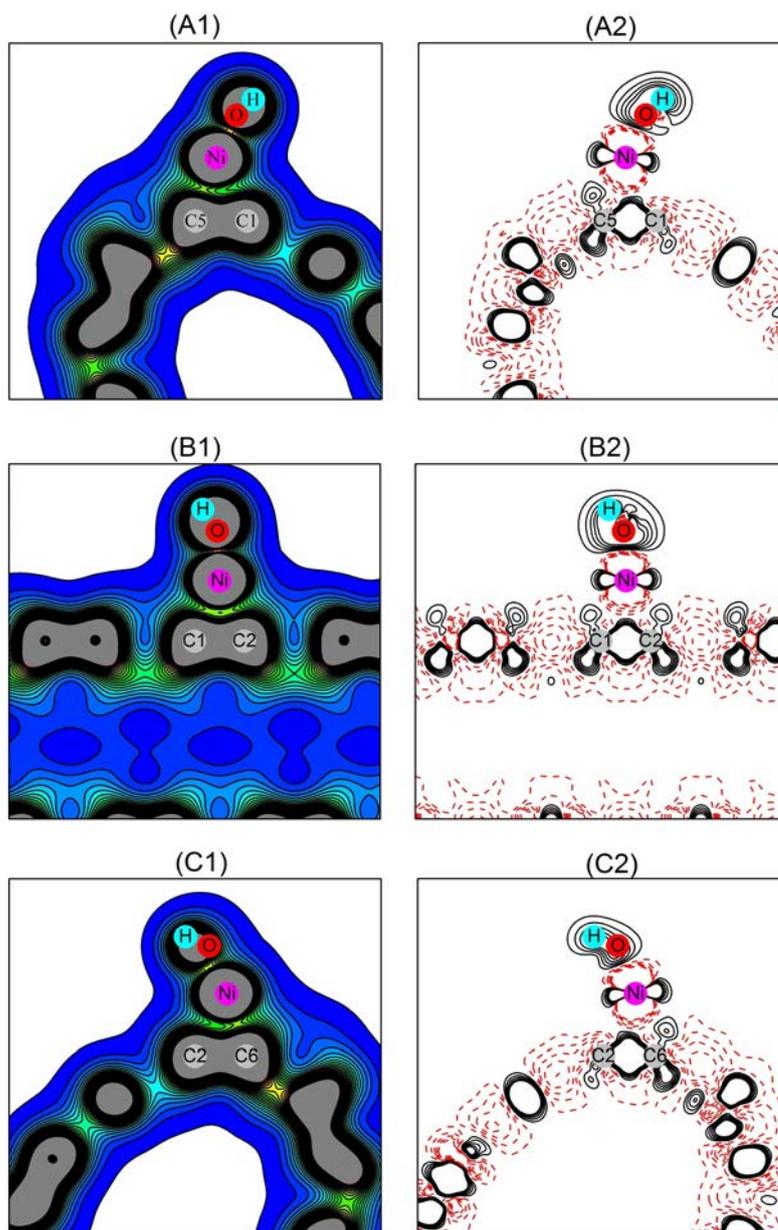


Figura 6.7 – Mapa de contorno da $\rho(\vec{r})$ ((A1), (B1), (C1)) e da $\delta\rho(\vec{r})$ ((A2), (B2) e (C2)) para o sistema SWCNT-OH-Ni. Para este sistema os planos realizados passaram pelos átomos: C1-Ni-C5 ((A1) e (A2)), C1-Ni-C2 ((B1) e (B2)) e C2-Ni-C6 ((C1) e (C2)). As curvas de isodensidade da $\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $0,01$ até $1,0e/\text{\AA}^3$ com um espaço entre elas de $0,05e/\text{\AA}^3$. No mapa de contorno da $\delta\rho(\vec{r})$ a linha sólida na cor preta e a pontilhada na cor vermelha, representam os locais com acumulação e depleção das cargas, respectivamente. As curvas de isodensidade da $\delta\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $-0,1$ a $0,1e/\text{\AA}^3$ com um espaço entre as linhas de $0,02e/\text{\AA}^3$.

Fonte: Do AUTOR.

No segundo plano realizado para o sistema SWCNT-OH-Ni que passaram pelos átomos C1-Ni-C2 (Figura 6.7(B1)) vemos através do mapa da $\rho(\vec{r})$ uma alta densidade de carga entre o Ni e os carbonos C1 e C2. Essa observação, concorda com a menor distância de equilíbrio entre os átomos C1-Ni-C2. Pelo o mapa da $\delta\rho(\vec{r})$ (Figura 6.7(B2)), temos que a interação entre estes átomos se deu através de uma transferência de cargas, já que próximo aos átomos C1 e C2 vemos um acúmulo de cargas e próximo ao Ni (entre o Ni e o C1 e C2) uma depleção delas. Dessa forma, isso indica que a ligação formada possui um caráter iônico.

O terceiro e último plano (C2-Ni-C6), como vemos na Figura 6.7(C1) e (C2), mostra através do mapa de contorno da $\rho(\vec{r})$ (Figura 6.7(C1)) que a interação entre o Ni e o C6 foi bastante semelhante ao encontrado para a interação do Ni com o C5. Como as distâncias encontradas para o Ni em relação a estes dois átomos foram iguais, esta análise concorda com o que foi visto na Figura 6.7(A1) e (C1). No entanto, pelo mapa de contorno da $\delta\rho(\vec{r})$ sugerimos um caráter covalente na ligação formada entre o Ni com o C6, já que entre eles há um acúmulo de cargas, indicando um compartilhamento delas.

Finalmente, através de qualquer um dos mapas de contorno das densidades apresentadas na Figura 6.7, avaliamos a interação entre o O e o Ni. O mapa da $\rho(\vec{r})$ mostra que há uma forte interação entre o Ni e o O, devido o acúmulo de cargas. Pelo mapa de contorno da $\delta\rho(\vec{r})$, podemos observar que entre o Ni e o -OH tem-se uma depleção de cargas e próximo ao grupamento -OH um acúmulo delas. Assim, isso indica que cargas estão sendo transferidas do Ni para o grupamento -OH, tendo a ligação entre eles um caráter iônico.

Para o sistema SWCNT-OH-Cd os mapas de contorno da densidade eletrônica passou pelos átomos C1-Cd-O e estão apresentados na Figura 6.8(A1) e (A2). Pelo mapa da $\rho(\vec{r})$ (Figura 6.8(A1)) podemos observar uma densidade de carga significativa entre o Cd e o átomo C1, indicando uma forte interação entre eles. Além disso, vemos que entre o Cd e o O também há uma pequena densidade de carga, sugerindo uma interação entre eles, porém mais fraca. Pelo mapa de contorno da $\delta\rho(\vec{r})$ (Figura 6.8(A2)), observamos que há pequeno acúmulo de carga entre o Cd e o C1, indicando que um compartilhamento de cargas entre estes átomos tenha

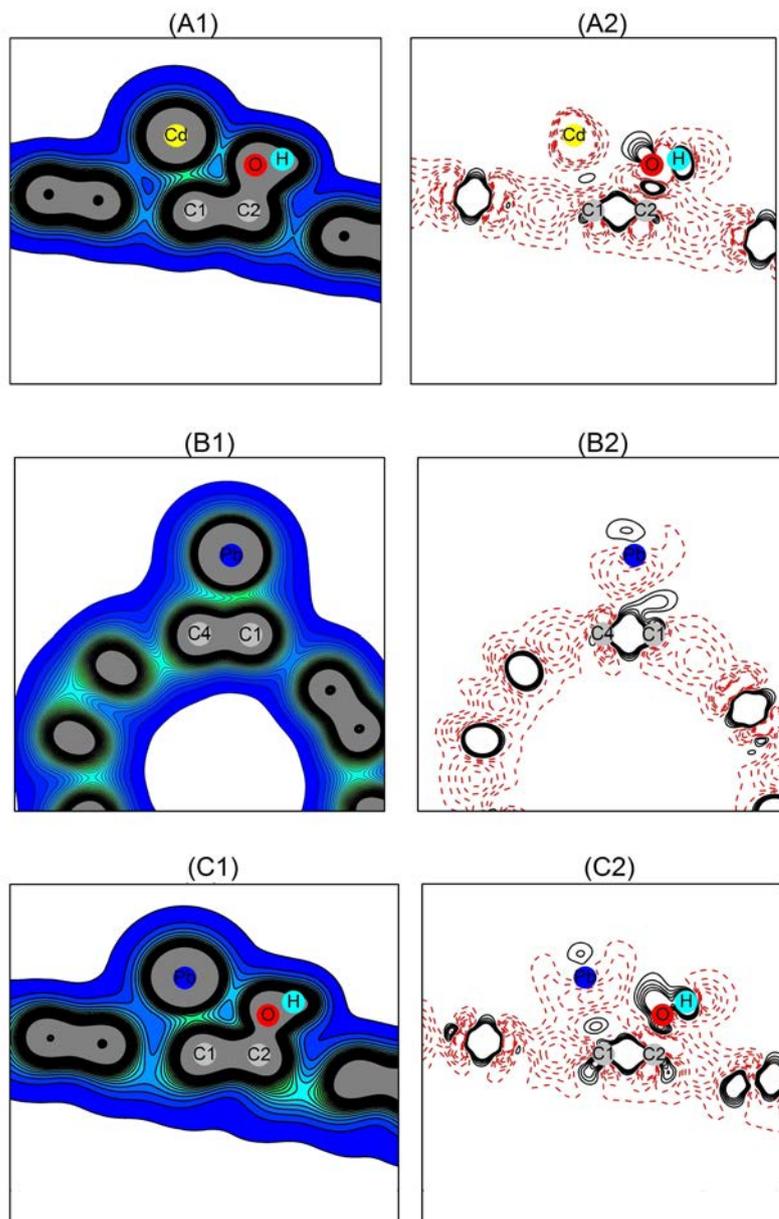


Figura 6.8 – Mapa de contorno da $\rho(\vec{r})$ ((A1), (B1), (C1)) e da $\delta\rho(\vec{r})$ ((A2), (B2) e (C2)) para os sistemas SWCNT-OH-Cd e SWCNT-OH-Pb. Para o sistema o SWCNT-OH-Cd o plano realizado passou pelos dos átomos C1-Cd-O ((A1) e (A2)) e para o sistema SWCNT-OH-Pb foram realizados dois planos, são eles: C4-Pb-C1 ((B1) e (B2)) e C1-Pb-O ((C1) e (C2)). As curvas de isodensidade da $\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $0,01$ até $1,0e/\text{Å}^3$ com um espaço entre elas de $0,05e/\text{Å}^3$. No mapa de contorno da $\delta\rho(\vec{r})$ a linha sólida na cor preta e a pontilhada na cor vermelha, representam os locais com acumulação e depleção das cargas, respectivamente. As curvas de isodensidade da $\delta\rho(\vec{r})$ foram desenhadas de $-0,1$ a $0,1e/\text{Å}^3$ com um espaço entre as linhas de $0,02e/\text{Å}^3$.
 Fonte: Do AUTOR.

ocorrido, formando uma ligação com caráter covalente.

Finalmente, para o sistema SWCNT-OH-Pb realizamos dois planos distintos (Figura 6.8(B1), (B2), (C1) e (C2)). O primeiro plano que passou pelos átomos C4-Pb-C1 (Figura 6.2(c)), mostrou pelo mapa da $\rho(\vec{r})$ (Figura 6.8(B1)) que a interação do Pb foi bem mais significativa com o C1 do que com o C4. Esta análise, concorda com a menor distância encontrada para Pb e o C1 do que para o Pb e o C4. No mapa da $\delta\rho(\vec{r})$ (Figura 6.8(B2)) podemos perceber que a interação do Pb com C1 fez com que ocorresse uma distorção na nuvem eletrônica do Pb e da também da ligação entre C1-C4. A acumulação das cargas que aparece no C1 e a depleção de cargas que aparece no Pb, indica um caráter iônico da ligação entre Pb-C1. Já a interação entre o Pb-C4 mostrou através do mapa da $\delta\rho(\vec{r})$ (Figura 6.8(B2)) ser fraca, não havendo nem transferência nem compartilhamento de cargas.

O segundo plano passou pelos átomos C1-Pb-O (Figura 6.8(C1) e (C2)) e teve como intuito analisar a ligação formada entre o Pb-O. Pelo mapa da $\rho(\vec{r})$ (Figura 6.8(C1)), podemos constatar pela densidade de carga entre os átomos Pb e o O, que a interação que ocorreu entre o Pb-O é mais fraca que a que ocorreu entre o C1 e o Pb (Figura 6.8(B1)). Pelo mapa da $\delta\rho(\vec{r})$ (Figura 6.8(C2)) pode-se observar que a interação entre o Pb e o O possui um caráter iônico, pois cargas foram acumuladas no grupamento -OH, enquanto uma depleção delas é vista próximo ao átomo de Pb.

6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Neste último capítulo apresentamos por meio de um estudo teórico, a análise detalhada dos cálculos das propriedades estruturais e eletrônicas do SWCNT-OH após a adsorção dos metais Ni, Cd e Pb.

Através de um estudo estrutural mostramos que o local preferencial da adsorção dos MPs foi na superfície do tubo, próximo ao grupamento -OH. Este resultado foi semelhante ao estudo teórico de Zhao e colaboradores, que observaram que a funcionalização do SWCNT com átomo de Rh provocou a ativação da parede do tubo, isto é, átomos carbono próximos ao Rh se

tornaram mais reativos (NOVOSELOV et al., 2004).

As energias de ligação que variaram de $-1,78$ a $-2,45eV$, confirmaram o aumento da reatividade do material após a funcionalização com $-OH$ e uma maior estabilidade na adsorção dos MPs quando comparadas com a adsorção no SWCNT-P. Dessa forma, com base nos valores das energias de ligação pode-se dizer que todos os metais foram quimiossorvidos na superfície do nanotubo.

Também apresentamos um estudo comparativo das propriedades eletrônicas antes e depois da adsorção dos metais no SWCNT-OH. Nele observamos que há uma grande sensibilidade das propriedades eletrônica do SWCNT-OH após a adsorção dos metais, já que após a adsorção dos mesmos houve a indução da polarização de *spin* e mudança na condutividade do SWCNT-OH. Diante disso, confirma-se a hipótese de todos os metais terem sido quimiossorvidos.

Assim, podemos concluir que apesar do SWCNT-OH ter apresentado uma grande afinidade pelos metais, quando o interesse é reutilizar o material este nanotubo não é a melhor opção para funcionar como filtro, já que a estabilidade da ligação formada entre os mesmos dificulta a reutilização do nanomaterial. No entanto, a utilização deste nanotubo como sensor eletrônico e magnético é bastante promissora, devido as modificações acentuadas na estrutura eletrônica após a adsorção dos três metais.

7 CONCLUSÕES GERAIS

Essa dissertação foi dividida da seguinte forma: primeiramente investigamos as propriedades estruturais e eletrônicas do nanotubo de carbono (10,0) puro e funcionalizado com hidroxila e carboxila. Em um segundo momento analisamos as mudanças estruturais e eletrônicas destes nanotubos após a adsorção dos metais pesados Ni, Cd e Pb. Todos os cálculos realizados foram baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), com *spin* polarizado e aproximação LDA no formalismo de Ceperley-Alderou (CA), implementados no programa SIESTA (“*Spanish Initiative for Eletronic Simulation with Thousands of Atoms*”), que utiliza o método de pseudopotencial para descrever os elétrons de valência.

Em suma no capítulo 3 foi apresentado o estudo sistemático das tendências das propriedades estruturais e eletrônicas antes e depois da funcionalização na superfície do nanotubo com os grupos funcionais -OH e -COOH. Os resultados mostraram que a funcionalização com estes grupamentos orgânicos provocaram mudanças estruturais e eletrônicas além de ter apresentado um aumento na reatividade do material após a funcionalização do mesmo. Esta conclusão pode ser claramente vista na Figura 7.1.

Nos capítulos 4, 5, 6 foram apresentados os resultados teóricos da adsorção dos metais Ni, Cd e Pb na superfície do SWCNT-P, do SWCNT-COOH e do SWCNT-OH, respectivamente. Em todos os casos os metais Ni e Pb apresentaram um caráter químico em suas adsorções, porém dentre os três nanomateriais o SWCNT-P é o mais indicado para trabalhar como filtro quando se tem o interesse de reutilizar o material, já que o mesmo apresentou uma menor energia de ligação (Figura 7.1), facilitando essa prática.

Em se tratando da utilização de nanotubos para a construção de sensores eletrônicos, os resultados mostraram que todos os nanotubos apresentaram modificações em sua estrutura eletrônica, no entanto a mesma foi mais pronunciada para o SWCNT-OH, sendo sensível aos

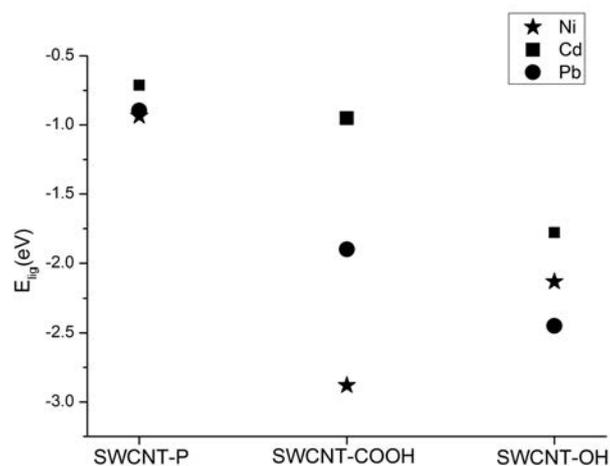


Figura 7.1 – Relação: Energia de ligação (E_{lig}) de cada um dos metais após a adsorção em cada um dos SWCNTs.

Fonte: Do AUTOR.

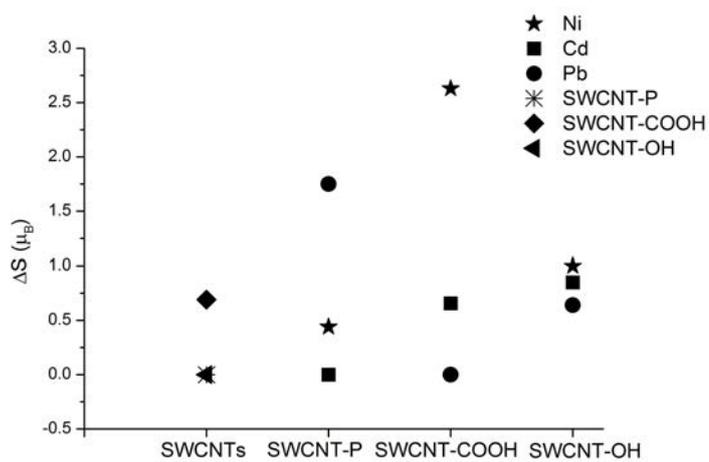


Figura 7.2 – Relação: Momento magnético resultante ($\Delta S(\mu_B)$) antes e após a adsorção dos metais em cada SWCNTs.

Fonte: Do AUTOR.

três metais. Para a construção de um sensor magnético, os cálculos mostraram, além disso podemos ver através do gráfico mostrado Figura 7.2, que o SWCNT-OH também apresentou uma maior sensibilidade e seletividade aos metais.

REFERÊNCIAS

- AMAI, R. S. et al. Assessment of nanocomposite alumina supported on multi-wall carbon nanotubes as sorbent for on-line nickel preconcentration in water samples. *Sep. Purif. Technol.*, v. 58, p. 122–128, 2007.
- ARTACHO, E. et al. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Phys. Stat. Sol. (b)*, v. 215, p. 809–817, 1999.
- ATKINS, P.; FRIEDMNA, R. *Molecular Quantum Mechanics*. 4th. ed. New York: Oxford-University, 2007.
- BADER, R. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. New York: Oxford University, 1990.
- BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Nano, Micro, small*, v. 2, p. 180–192, 2005.
- BARROS, E. B. *Propriedades das Espumas Grafíticas e dos Nanotubos de Carbono*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Setembro 2006.
- BETHUNE, D. S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with singleatomic-layer walls. *Nature*, v. 363, p. 605–607, 1993.
- BEVILAQUA, R. C. A. *Modelagem molecular de nanotubos de carbono e porfirinas como nanosensores de gases: Uma abordagem de primeiros princípios*. Dissertação (Mestrado) — Centro Universitário Franciscano, Santa Maria, Agosto 2010.
- BJERRUM, N. J.; BELL, R. P. *Inorganic chemistry*. 3th. ed. London: Heinemann, 1960.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, p. 457–484, 1927.
- BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, v. 19, p. 553–566, 1970.
- BYLANDER, D. M.; KLEINMAN, L. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 1425–1428, 1982.
- CAO, J. et al. Resist-assisted assembly of single-walled carbon nanotube devices with nanoscale precision. *Carbon*, v. 50, p. 1720–1726, 2012.
- CEPERLEY, D. M.; ALDE, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, p. 566–569, 1980.
- CHOPRA, S. et al. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor. *Appl. Phys. Lett.*, v. 83, p. 2280–2282, 2003.

- COLLINS, P. G. et al. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Sci.*, v. 287, p. 1801–1804, 2000.
- CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. 2th. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.
- DAI, H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surf. Sci.*, v. 500, p. 218–241, 2002.
- DAI, H. Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties. *Acc. Chem. Res.*, v. 35, p. 1035–1044, 2002.
- DARABI, H. R. et al. A new protocol for the carboxylic acid sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.*, v. 258, p. 8953–8958, 2012.
- DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. Unusual properties and structure of carbon nanotubes. *Annu. Rev. Mater.*, v. 34, p. 247–278, 2004.
- DUFFUS, J. H. Heavy metals- a meaningless term? *Pure Appl. Chem.*, v. 74, p. 793–807, 2002.
- DURGUN, E. et al. Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube. *Phys. Rev. B*, v. 67, p. 201401, 2003.
- FAGAN, S. B. Energetics and structural properties of adsorbed atoms and molecules on silicon-doped carbon nanotubes. *Mater. Charact.*, v. 50, p. 183–187, 2003.
- FAGAN, S. B. *Funcionalização de Nanotubos de carbono: Uma abordagem de Primeiros Princípios*. Tese (Tese) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, 2003.
- FAGAN, S. B.; FAZZIO, A.; MOTA, R. Titanium monomers and wires adsorbed on carbon nanotubes: a first principles study. *Nanotechnology*, v. 17, p. 1154–1159, 2006.
- FAGAN, S. B. et al. Ab initio study of an iron atom interacting with single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 67, p. 205414, 2003.
- FAGAN, S. B. et al. Electronic and magnetic properties of iron chains on carbon nanotubes. *Microelectron. J.*, v. 34, p. 481–484, 2003.
- FAGAN, S. B. et al. Functionalization of carbon nanotubes through the chemical binding of atoms and molecules. *Phys. Rev. B*, v. 67, p. 033405, 2003.
- FAGAN, S. B.; SILVA, L. B. da; MOTA, R. Ab initio study of radial deformation plus vacancy on carbon nanotubes: Energetics and electronic properties. *Nano Lett.*, v. 3, p. 289–291, 2003.
- FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, v. 6, p. 602, 1927.
- FIRME, C. P.; BANDARU, P. R. Toxicity issues in the application of carbon nanotubes to biological systems. *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.*, v. 6, p. 245–256, 2010.
- FUCHS, M. et al. Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations: The role of core-valence exchange-correlation. *Phys. Rev. B*, v. 57, p. 2134–2145, 1998.

- GUAN, T.; YAO, M. Use of carbon nanotube filter in removing bioaerosols. *J. Aerosol Sci.*, v. 41, p. 611–620, 2010.
- HARRIS, P. J. F. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century*. New York: Cambridge University, 1999.
- HAYES, K. E.; LEE, H.-S. First principles studies of the electronic properties and catalytic activity of single-walled carbon nanotube doped with pt clusters and chains. *Chem. Phys.*, v. 393, p. 96–106, 2012.
- HEIMANN, R.; EVSVUKOV, S.; KOGA, Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon*, v. 35, p. 1654–1658, 1997.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, v. 136, p. 874–871, 1964.
- HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. 4th. ed. HarperCollins College Publishers: Prentice Hall, 1993.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56–58, 1991.
- IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nat.*, v. 363, p. 603–605, 1993.
- JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, v. 61, p. 689–746, 1989.
- KAKADE, B. A.; PILLAI, V. K. An efficient route towards the covalent functionalization of single walled carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.*, v. 254, p. 4936–4943, 2008.
- KAM, N. et al. Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, v. 102, p. 11600–11605, 2005.
- KOHN, W.; SHAM, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, v. 140, p. 1133–1138, 1965.
- KOKALJ, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comput Mater Sci*, v. 28, p. 155–168, 2003.
- LI, K. et al. Metal (Pd, Pt)-decorated carbon nanotubes for CO and NO sensing. *Sens. Actuators, B*, v. 159, p. 171–177, 2011.
- LIU, S. et al. Tunable hybrid photodetectors with superhigh responsivity. *Small*, v. 5, p. 2371–2376, 2009.
- LÓPEZ-CORRAL, I. et al. DFT study of H_2 adsorption on Pd-decorated single walled carbon nanotubes with C-vacancies. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 37, p. 10156–10164, 2012.
- M, B. et al. Carbon nanotube-based organic light emitting diodes. *Nanoscale*, v. 1, p. 317–330, 2009.

- MA, L.-C.; ZHAO, H.-S.; YANS, W.-J. Structural, electronic and magnetic properties of linear monoatomic chains adsorption on beryllium oxide nanotube: First-principle study. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 330, p. 174–180, 2013.
- MARTIN, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. New York: Cambridge University, 2004.
- MARULANDA, J. M. *Electronic properties of carbon nanotubes*. Vukovar: InTech, 2011.
- MENON, M.; ANDRIOTIS, A. N.; FROUDAKIS, G. E. Curvature dependence of the metal catalyst atom interaction with carbon nanotubes walls. *Chem. Phys. Lett.*, v. 320, p. 425–434, 2000.
- MERIAN, E.; ANKE, M.; IHNAT, M. S. M. *Elements and Their Compounds in the Environment*. 2th. ed. USA: WILEY YCH, 2004.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. On special points for brillouin zone integrations. *Phys. Rev. B*, B13, p. 5188–5192, 1976.
- MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. *Quim. Nova*, v. 27, n. 2, p. 251–260, 2004.
- MOTA, R.; FAGAN, S. B.; FAZZIO, A. First principles study of titanium-coated carbon nanotubes as sensors for carbon monoxide molecules. *Surf. Sci.*, v. 601, p. 4102–4104, 2007.
- MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. *J. Chem. Phys.*, v. 23, p. 1833–1840, 1955.
- MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. ii. overlap populations, bond orders, and covalent bond energies. *J. Chem. Phys.*, v. 23, p. 1841–1846, 1955.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Sci.*, v. 306, p. 666–669, 2004.
- OGA, S. *Fundamentos da Toxicologia*. 3th. ed. São Paulo: O Atheneu, 2003.
- PARK, M. et al. Improved binding between copper and carbon nanotubes in a composite using oxygen-containing functional groups. *Carbon*, v. 49, p. 811–818, 2011.
- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, v. 23, p. 5048–5079, 1981.
- PERDEW, K. B. J. P.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865–3868, 1996.
- PERKINS, F. K. et al. Chemical vapor sensing with monolayer MoS₂. *Nano Lett.*, v. 13, p. 668–673, 2013.
- REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.*, v. 83, p. 735–746, 1985.
- REIS, J. et al. *Carbon Nanotubes: Interactions with Biological Systems*. Évora: InTech, 2011.

RIGO, V. A. et al. Electronic, structural, and transport properties of Ni-doped graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B*, v. 79, p. 075435, 2009.

RUSSEL, J. B. *Química Geral*. [S.l.]: Makron Books, 2004.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Physical properties for carbon nanotubes. In: *Imperial College*. London: [s.n.], 1998.

SAITO, R. et al. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.*, v. 60, p. 2204–2206, 1992.

SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. An ab-initio multicenter tight-binding model for molecular dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B*, v. 40, p. 3979–3995, 1989. DZP.

SARYAN, L. A.; ZENZ, C. *Lead and its compounds*. EUA: Mosby - Year Book, 1994.

SATISHKUMAR, B. et al. Magnetic behavior of iron-filled multiwalled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, v. 362, p. 301, 2002.

SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, v. 28, p. 1049–1070, 1926.

SILVA, L. B. da; FAGAN, S. B.; MOTA, R. Ab initio study of deformed carbon nanotube sensors for carbon monoxide molecules. *Nano Lett.*, v. 4, p. 65–67, 2004.

SILVA, L. B. da; FAGAN, S. B.; MOTA, R. Carboxylated carbon nanotubes under external electrical field: An ab initio investigation. *J. Phys. Chem. C*, v. 113, p. 8959–8963, 2009.

SILVA, L. B. da et al. Ab initio study of SO_2 molecules interacting with pristine and transition metal covered fullerenes as a possible route for nanofilters. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, p. 6677–6680, 2008.

SLOBODIAN, P. et al. Multi-wall carbon nanotube networks as potential resistive gas sensors for organic vapor detection. *Carbon*, v. 49, p. 2499–2507, 2011.

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

SOYLAK, M.; ERDOGAN, N. D. Copper(II)–rubeanic acid coprecipitation system for separation–preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *J. Hazard. Mater.*, v. 137, p. 1035–1041, 2006.

SUAREZ-MARTINEZ, I. et al. Probing the interaction between gold nanoparticles and oxygen functionalized carbon nanotubes. *Carbon*, v. 47, p. 1549–1554, 2009.

TALLA, J. A. First principles modeling of boron-doped carbon nanotube sensors. *Phys. B.*, v. 407, p. 966–970, 2012.

TASIS, D. et al. Chemistry of carbon nanotubes. *Chem. Rev.*, v. 106, p. 1105–1136, 2006.

THOMAS, L. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, v. 23, p. 542–548, 1927.

TIAN, Y. et al. Methods of using carbon nanotubes as filter media to remove aqueous heavy metals. *Chem. Eng. J.*, v. 210, p. 557–563, 2012.

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

UPADHYAYULA, V. K. et al. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review. *Sci. Total Environ.*, v. 408, p. 1–13, 2009.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. *Environmental Chemistry: A global perspective*. 2th. ed. USA: Oxford University, 2000.

VEDALA, H. et al. The effect of environmental factors on the electrical conductivity of a single oligo-dna molecule measured using single-walled carbon nanotube nanoelectrodes. *Nanotechnol.*, v. 19, p. 265704, 2008.

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

WANG, C. et al. Chemical functionalization of carbon nanotubes by carboxyl groups on stone-wales defects: A density functional theory study. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 10266–10271, 2006.

WONG, H.-S. P.; AKINWANDE, D. *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*. New York: Cambridge University, 2011.

XIE, Y.; HUO, Y.-P.; ZHANG, J.-M. First-principles study of CO and NO adsorption on transition metals doped (8,0) boron nitride nanotube. *Appl. Surf. Sci.*, v. 258, p. 6391–6397, 2012.

YUKUI, L.; CHANGCHUN, Z.; XINGHUI, L. Field emission display with carbon nanotubes cathode: prepared by a screen-printing process. *Diamond Relat. Mater.*, v. 11, p. 1845–1847, 2002.

ZHANG, A.-D.; WANG, D.-L.; HOU, D.-Y. Theoretical study of chemisorption of hydrogen atoms on the sidewalls of armchair single-walled carbon nanotubes with stone-wales defect. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 999, p. 121–125, 2012.

ZHANG, J. et al. Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, v. 107, p. 3712–3718, 2003.

ZHAO, J. et al. Electronic properties of carbon nanotubes with covalent sidewall functionalization. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 4227–4230, 2004.

ZHAO, J.-X.; DING, Y.-H. Theoretical study of the interactions of carbon monoxide with rh-decorated (8,0) single-walled carbon nanotubes. *Mater. Chem. Phys.*, v. 110, p. 411–416, 2008.

ZHUANG, H.; ZHENG, G.; SOH, A. Interactions between transition metals and defective carbon nanotubes. *Comput. Mater. Sci.*, v. 43, p. 823–828, 2008.