

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA**

**RAFAEL AUGUSTO REZENDE DE PAULA**

**SIMULAÇÃO MOLECULAR DE NANOTUBO *ARMCHAIR*  
(6,6) EM SOLUÇÃO AQUOSA**

São João del-Rei

Ano 2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI**

**RAFAEL AUGUSTO REZENDE DE PAULA**

**SIMULAÇÃO MOLECULAR DE NANOTUBO ARMCHAIR  
(6,6) EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentado ao Programa Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São João del-Rei, em associação ampla com as Universidades Federais de Alfenas e Lavras como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Valdemir Eneias Ludwig

São João del-Rei

Departamento de Física e Matemática

Ano 2015



## **AGRADECIMENTO**

À Universidade Federal de São João del Rei, ao seu corpo docente do Departamento de Física e Matemática e ao Departamento de Ciências Naturais, que me proporcionaram a oportunidade de cursar o Programa de Pós-graduação em Física.

Ao meu orientador Prof. Dr. Valdemir Eneias Ludwig, pelos seus conhecimentos repassados generosamente durante a realização deste trabalho e pelo seu tempo dedicado para que a conclusão desse ocorresse.

Aos meus pais César e Luzia, pela educação recebida. Ao meu irmão Gabriel pelo apoio dado.

Às amigas: Cássia Gonçalves, Luciana Azy, Maristela, Romália e Sulamita pelas palavras de incentivo recebidas para que eu pudesse alcançar meus objetivos e também a todos os amigos, pelas orações e pensamentos positivos.

E também a Deus, que por Nele acreditar, mantive firme minha perseverança no curso.

Muito obrigado a todos.

*“Temos de ser perseverantes e, sobretudo, ter confiança em nós próprios. Devemos acreditar que temos um dom para alguma coisa e que, custe o que custar, havemos de consegui-la.”*

*(Marie Curie)*

## RESUMO

Neste trabalho utilizamos diferentes métodos de estrutura eletrônica e técnicas de simulação computacional atômica para estudar a interação do nanotubo de carbono e o solvente água. O principal interesse concentra-se no estudo da estrutura eletrônica e molecular de nanotubos em meio aquoso e dos efeitos da temperatura. Nosso objetivo é estudar a estrutura das moléculas de água confinadas no interior do nanotubo e as interações do nanotubo com o solvente, água. Em nosso estudo simulamos um nanotubo finito, com uma única camada de átomos de carbono e do tipo *armchair* (6,6). A estrutura geométrica, a distribuição da carga, o momento de dipolo induzido e a energia de interação são propriedades que iremos investigar usando o modelo sequencial, que combina a simulação clássica de Monte Carlo e métodos de cálculo baseados na teoria do funcional da densidade. As simulações de Monte Carlo são realizadas com o objetivo de obter as estruturas geométricas de moléculas de água no interior do nanotubo e em torno dele. Em temperatura de 300 K as moléculas de água assumem diferentes estruturas que são usadas como ponto de partida para cálculo das propriedades quânticas. Neste estudo procuramos evidenciar o efeito do nanotubo sobre as água confinadas, desta forma, as propriedades e as interações intermoleculares e intramoleculares são calculadas com níveis de cálculo confiáveis que incluem o termo de Van de Waals num modelo que inclui todos os elétrons.

## ABSTRACT

In this work we use different methods and techniques of electronic structure of atomistic computer simulations to study the interaction of the carbon nanotube and the water solvent. The main interest is focused on the study of the molecular and electronic structure of the nanotubes in an aqueous medium and temperature effects. Our goal is to study the structure of water molecules contained inside the nanotube and interactions with the solvent, water. In our study we simulate a finite *armchair* type (6,6) nanotube with a single layer of carbon atoms. The geometric structure, the charge distribution, the induced dipole moment and the energy of interaction are properties that we investigate using a sequential model that combines the classical Monte Carlo simulation and calculation methods based on density functional theory. The Monte Carlo simulations are performed in order to obtain the geometrical structure of water molecules inside the nanotube and around it. At a temperature of 300 K the water molecules assume different structures are used as starting point for calculating the quantum properties. This study sought to observe the effect of the nanotubes on the water contained thereby, the properties and intramolecular and intermolecular interactions are calculated with high level of calculation that include the term van der Waals in a all electron model.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO: MOTIVAÇÃO E PROPOSTA DESTE TRABALHO.....	8
1.1	Confinamento de moléculas de água no interior do nanotubo.....	8
1.2	Estrutura da dissertação .....	11
2	NANOESTRUTURAS DE CARBONO.....	12
2.1	Grafeno .....	12
2.2	Nanotubos de carbono .....	15
2.3	Propriedades estruturais dos nanotubos .....	16
2.4	Propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono .....	20
2.5	Métodos de preparação de nanotubos de carbono .....	21
3	MÉTODOS APROXIMATIVOS PARA MECÂNICA QUÂNTICA MOLECULAR....	24
3.1	O Método de Hartree-Fock .....	24
3.2	Teoria do Funcional da Densidade .....	28
4	MODELOS PARA DESCRIÇÃO DE SOLVENTE .....	32
4.1	Modelo Contínuo: COSMO ( <i>Conductor-like Screening Model</i> ).....	32
4.2	Modelo Discreto: Método Monte Carlo aplicado à simulação de líquidos .....	33
4.2.1	Gerando as configurações do líquido .....	35
4.2.2	Escolha de <i>ensemble</i> .....	36
4.2.3	Técnica de amostragem de Metropolis.....	37
4.2.4	Modelo para o potencial de interação.....	39
4.2.5	Correlação estatística.....	41
5	FORÇAS DE DISPERSÃO DE LONDON .....	42
6	RESULTADOS.....	44
6.1	Propriedades Estruturais e Simulação.....	44
6.2	Simulação do nanotubo em meio aquoso .....	48
6.3	Momento de Dipolo .....	54
6.4	Análise da Distribuição de Cargas .....	61
6.5	Interação das Moléculas Confinadas e Energia .....	65
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	73
8	REFERÊNCIAS.....	74





## 1 INTRODUÇÃO: MOTIVAÇÃO E PROPOSTA DESTE TRABALHO

### 1.1 Confinamento de moléculas de água no interior do nanotubo.

Os nanotubos são objetos de intensos estudos de diversas abordagens, tanto teóricas quanto experimentais [1, 2]. Essa nova estrutura do carbono possui propriedades interessantes, como a alta resistência mecânica, capilaridade e estrutura eletrônica única apontando para diversas aplicações no futuro: como adsorventes de gases, materiais para armazenamento de hidrogênio, adição em matriz polimérica e outros. Recentemente outras aplicações incluindo áreas da biologia, em particular no estudo canais de condução de água, prótons e íons e moléculas de DNA, tem despertado grande interesse por parte de pesquisas teóricas e experimentais [3].

Nanotubos de carbono são considerados sistemas altamente estáveis além de serem considerados sistemas moleculares hidrofóbicos, portanto insolúveis em solventes polares. A interação com o solvente polar leva ao confinamento de moléculas no interior do nanotubo. O confinamento restringe o movimento das moléculas de água confinadas.

Recentes experimentos observaram a inclusão de moléculas de água no interior de nanotubos. Em particular imagens de microscopia de transmissão eletrônica obtidas por Gogotsi e autores [4] observaram água líquida no interior de nanotubos e a interface gás-líquido de acordo com a Figura 1. Naguib e autores [5] apresentam um método para confinamento de água em nanotubos de multicamadas em diferentes temperaturas: 300°, 650° e 700°C e demonstram os resultados usando imagens de transmissão (Figura 2) comparando-as com resultados de simulação computacional.

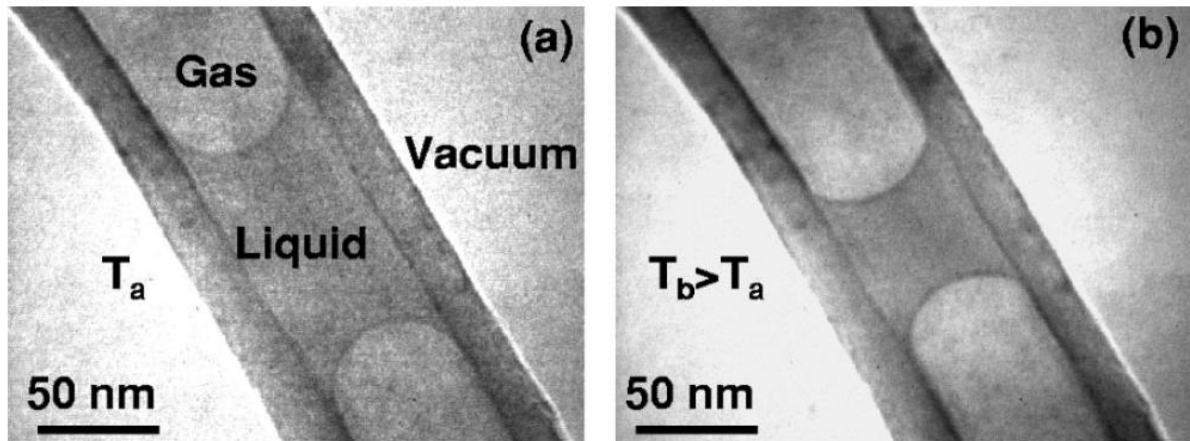


Figura 1 – Micrografia de transmissão de elétrons de uma porção típica de nanotubos de carbono, mostrando a expansão do volume de um líquido confinado. (a) forma inicial a temperatura  $T_a$  (b) A Inserção torna-se mais fina após o aquecimento [4].

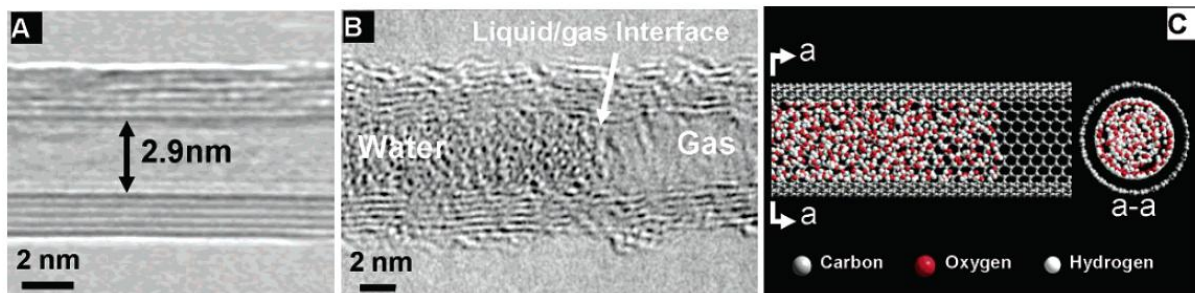


Figura 2 – (a) A imagem apresenta um nanotubo vazio com um diâmetro de 2,9 nm. (b) Após um tratamento autoclave, água é observada nos canais do nanotubo. (c) Simulação HyperChem de água em um nanotubo (30, 30) com um diâmetro de 4,07 nm, ilustra como a água é arranjada dentro do nanotubo de mesmo diâmetro que b (adaptado de [5]).

Outros resultados também foram obtidos usando espalhamento de nêutrons e simulação computacional [6] em nanotubos de monocamada, onde é demonstrado a formação de microestruturas de gelo quando a água é confinada. Holt e colaboradores mostraram experimentalmente que o fluxo e a permeabilidade da água no interior de nanotubos são na ordem de três vezes maior comparado com o fluxo numa situação convencional.

O confinamento de moléculas de água no interior de nanotubos foi estudado de forma detalhada onde se observou mudanças na polaridade e na estrutura do nanotubo [7]. Quando a água está confinada há um conflito entre a minimização energética da rede de ligações de hidrogênio e as interações com a superfície do nanotubo. As propriedades físicas e estruturais da água contida podem variar muito, dependendo das características moleculares da superfície da cavidade e das dimensões do confinamento, bem como da temperatura e pressão. As propriedades da água são difíceis de prever e podem ser muito diferentes da água não inserida

na cavidade. Isto é particularmente verdadeiro quando o confinamento ocorre em escala nanométrica. Em estudos de modelagem, a penetração da água em nanotubos é modulada por pequenas mudanças na polaridade da parede e as dimensões da cavidade [8].

A Figura 3 na página a seguir ilustra uma estrutura de nanotubo com o confinamento de moléculas de água. Observa-se o alinhamento das moléculas através da formação das ligações de hidrogênio. Esta estrutura será usada neste trabalho como modelo de confinamento.

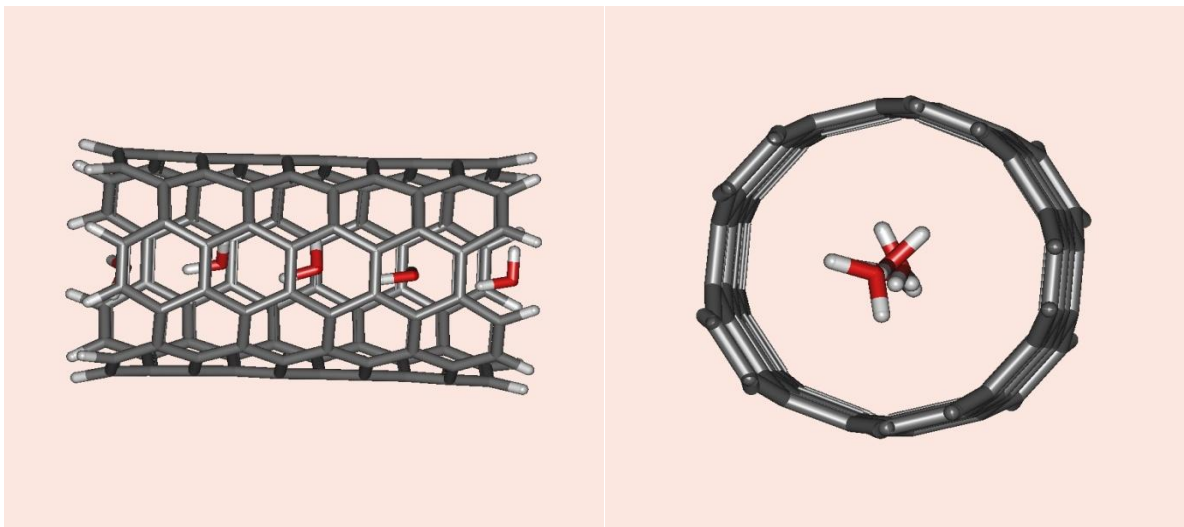


Figura 3 – Estrutura geométrica do nanotubo com cinco moléculas de água no interior. Vista lateral (esquerdo), vista frontal (direito).

Um aspecto importante é a interação dos nanotubos com o meio solvente. A polaridade das moléculas leva a quebra da simetria e naturalmente aparece agora um momento de dipolo no nanotubo que interage com o meio solvente. Além disso, os elétrons  $\pi$  são drasticamente afetados pelo ambiente que amplifica a polaridade da molécula. Do ponto de vista da teoria e modelagem, a simulação molecular tem sido usada para o estudo e compreensão do nanotubo em ambiente aquoso. Nesse sentido, grandes avanços têm ocorrido no desenvolvimento e implementação de algoritmos para o estudo de propriedades de moléculas. O crescente poder computacional tem permitido estender os modelos usuais, restritos a fase gasosa a modelos mais realistas que considerem a interação da molécula com o ambiente líquido e molecular.

A importância na determinação das propriedades de líquidos está diretamente relacionada às condições em sistemas biológicos [9], nas quais grande parte dos processos moleculares ocorre em soluções e a temperatura ambiente. Em outras palavras, os efeitos do meio externo na reatividade e nas propriedades (estruturais, eletroquímicas, catalíticas, espectroscópicas) de um soluto são extremamente importantes. Estes efeitos também são de interesse para a compreensão de processos supramoleculares. Nos modelos atomísticos, um

líquido é geralmente descrito por um ensemble de moléculas interagentes via um potencial de interação intermolecular [10, 11] apropriado. Em seguida, as condições termodinâmicas são definidas e suas possíveis estruturas são geradas estatisticamente [10]. Assim, as técnicas de simulação computacional vêm sendo aprimoradas para gerar as possíveis estruturas de um líquido. A partir dessas estruturas as propriedades do sistema podem ser computadas como médias estatísticas. A maior parte dos esforços para descrever um sistema líquido utiliza os métodos clássicos [10] de dinâmica molecular ou Monte Carlo. Mais recentemente, com o desenvolvimento de algoritmos e de processadores eficientes, a dinâmica molecular *ab initio* [12] vem ocupando um espaço importante na descrição de sistemas em estado líquido.

Nesta dissertação estudaremos o confinamento de moléculas de água em um nanotubo de carbono finito. Serão apresentados resultados para o deslocamento de carga, momento dipolo e energia de interação de estruturas geométricas do nanotubo (6,6) *armchair* e moléculas de água otimizadas e geradas com a simulação clássica de Monte Carlo.

A essa metodologia combinamos a simulação de Monte Carlo com métodos *ab initio* a fim de obter uma descrição detalhada dos efeitos da temperatura, da contribuição da energia de Van der Waals e do efeito das moléculas fora do nanotubo nas propriedades eletrônicas do nanotubo com as moléculas no interior.

## 1.2 Estrutura da dissertação

A dissertação está organizada em sete capítulos: após nossa introdução, no segundo capítulo falaremos sobre nanoestruturas de carbono, discutindo as propriedades eletrônicas do grafeno e como elas podem ser usadas para entendermos as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono. No terceiro capítulo descrevemos os métodos de simulação e mecânica quântica, usados para obter nossos resultados. A seguir no quarto, faremos uma breve descrição sobre os modelos usados para o solvente em nossas simulações: os modelos COSMO e o Monte Carlo aplicado para simulação de líquidos. Logo após, um breve capítulo sobre as forças de dispersão de London e intermoleculares. Os resultados e as conclusões serão apresentados nos capítulos seis e sete respectivamente. As estruturas das moléculas e as propriedades eletrônicas serão discutidas no início do capítulo seis e ao final deste capítulo discutiremos os resultados obtidos para a energia de interação e acoplamento.

## 2 NANOESTRUTURAS DE CARBONO

O carbono é um dos elementos mais abundantes na natureza, apresenta-se em diversas formas alotrópicas como, por exemplo, o grafite, o diamante. Isso se deve ao fato de que com quatro elétrons de valência, o carbono pode assumir as diferentes hibridizações ( $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ ), o que resulta em compostos com estruturas e propriedades distintas quando os átomos desse elemento ligam-se entre si. A hibridização  $sp^3$  é encontrada na estrutura do diamante, a  $sp^2$  é encontrada no grafite e grafeno, esse último é uma forma alotrópica identificada em 2004 [13] através de micro esfoliação mecânica do grafite. Além dessas, o carbono pode formar estruturas fechadas contendo dezenas de átomos, como é o caso dos fulerenos e nanotubos de carbono, formas alotrópicas descobertas em 1985 [14], 1991 [1] respectivamente, devido à curvatura imposta pela geometria desses materiais, os átomos de carbono apresentam hibridização com caráter  $sp^2$ .

### 2.1 Grafeno

O termo “grafeno” nasceu da junção da palavra grafite com o sufixo -eno, proposto em 1962 por Hans-Peter Boehm que descreveu folhas atômicas de grafite. O grafeno é a estrutura base de uma boa parte das formas alotrópicas do carbono, tem a forma de uma folha plana com a espessura de um átomo [15] (Figura 4).

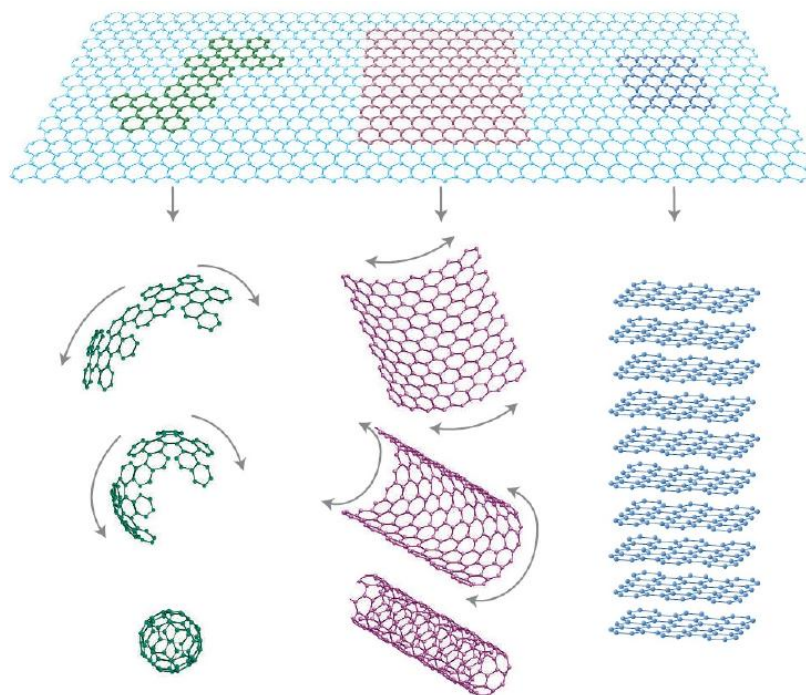


Figura 4 – Grafeno: Chamado de *mãe* de todas as formas gráficas [15] pode ser fechado sobre si mesmo formando um fulereno (0D); enrolado, formando um nanotubo (1D); ou empilhado formando o grafite (3D).

Em 2004 A. Geim e K. Novoselov [13] demonstraram que os elétrons se comportavam como partículas sem massa ao longo do grafeno, isto é, como neutrinos com carga elétrica despertando assim o interesse no grafeno pelos mais diversos grupos científicos em todo o mundo. As primeiras tentativas de isolar o grafeno foram por meio de esfoliação química e posteriormente por crescimento de maneira semelhante à que geralmente se faz para nanotubos de carbono, obtendo-se somente filmes finos de grafites com aproximadamente 100 camadas de grafeno. Acredita-se que o processo de crescimento epitaxial de grafeno seja a forma mais promissora de utilização em aplicações eletrônicas. Foi possível isolar um grafeno que suspenso entre suportes permitiu testar este material e avaliar as suas propriedades independentemente do substrato [15].

Na folha de grafeno, cada átomo de carbono está igualmente ligado a três carbonos vizinhos, os átomos encontram-se distribuídos por ligações covalentes no mesmo plano através de uma ligação tipo  $\sigma$ , onde a distância entre esses é de 1,42 Å formando um ângulo de 120°, e a hibridização é do tipo  $sp^2$  para os orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  em que último fica perpendicular ao plano da folha de grafeno. Sendo assim, os átomos de carbono formam uma rede hexagonal bidimensional similar a um favo de mel, como apresentada, por exemplo, na Figura 5.

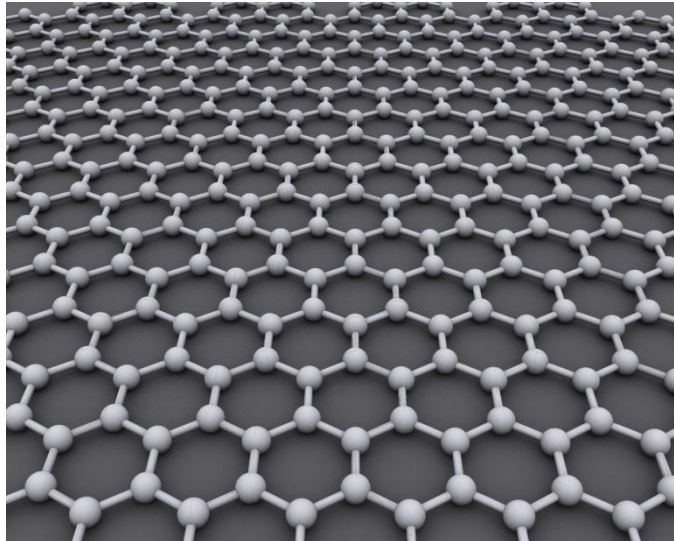


Figura 5 – A estrutura do grafeno é composta por camadas de carbonos com anéis hexagonais.

Os orbitais  $s$ ,  $p_x$ , e  $p_y$  se combinam para formarem os orbitais  $\sigma$  ligante (ocupado) e o  $\sigma^*$  antiligante (desocupado) no plano da folha do grafeno e são simétricos em relação a ele. As ligações  $\sigma$  são ligações covalentes fortes responsáveis pela maior parte da energia de ligação e das propriedades elásticas da folha de grafeno. Três dos elétrons de valência formam esse tipo



de ligação e o quarto elétron não participa porque está orientado segundo o estado  $p_z$  formando a banda  $\pi$ . Quanto à energia desses orbitais, os do tipo  $\sigma$  possuem valores característicos de energias muito abaixo do nível de Fermi e, portanto, não desempenham papel fundamental na estrutura eletrônica do material. Entretanto, os orbitais do tipo  $\pi$  apresentam energias em torno do nível de Fermi. As propriedades elétricas dos grafenos resultam do fato deste ser um semiconductor de gap nulo, isto é, nos pontos K e K' nos extremos da primeira zona de Brillouin, o grafeno não possui um hiato de energia entre a banda de valência e a banda de condução. A não existência de um hiato nesses pontos, explica a origem de fenômenos quânticos nesta estrutura tais como condução balística à escala micrométrica [15].

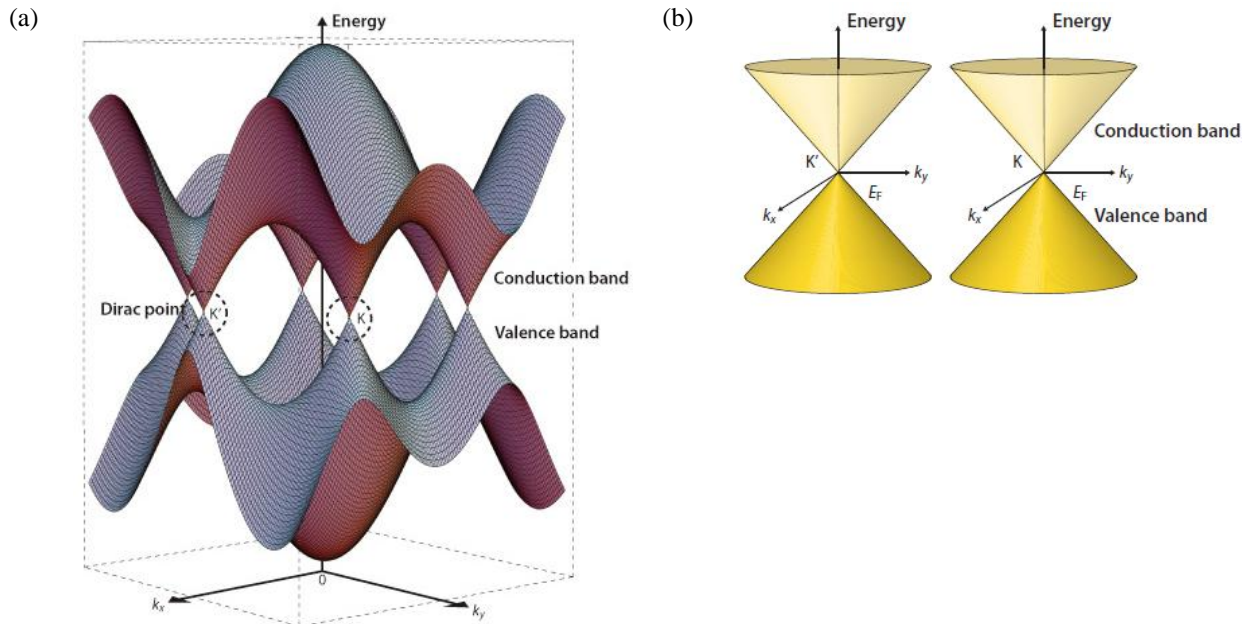


Figura 6 – (a) Bandas de valência de condução do grafeno. (b) A banda de valência se contata com a banda de condução nos pontos K e K' não existindo hiato de energia. A dispersão linear em torno do ponto de alta-simetria K no nível de Fermi é conhecida como cone de Dirac (adaptado de [16]).

O grafeno tornou-se um dos materiais promissores para substituir o silício na indústria eletrônica devido as suas propriedades elétricas. Existe um grande interesse da comunidade científica para a produção de transístores com base neste material. A grande mobilidade dos transportadores de carga e o possível ajuste do hiato permite o desenvolvimento de transístores de alta frequência. A condução balística permite ainda que este material seja utilizado para aplicações em nano e optoeletrônica, biossensores, entre outros. Sendo assim, a sua elevada condutividade térmica, que permite a dissipação de grande quantidade de calor, associada às suas excelentes propriedades elétricas, faz do grafeno um material com propriedades superiores ao silício para estas aplicações.



O grafite, forma alotrópica do carbono mais abundante na natureza, é composto por um empilhamento de folhas de grafeno. Entre duas folhas consecutivas ao longo do plano a distância é de 3,35 Å e as interações entre os átomos de carbono de camadas distintas são formadas por forças fracas do tipo de Van der Waals, onde no eixo temos a ligação fraca, tipo  $\pi$ . Estas fracas interações permitem que uma folha de grafite possa deslizar sobre outra camada de grafite, o que garante uma ótima propriedade lubrificante para estes materiais. No plano o grafite é um bom condutor elétrico, pois os elétrons no orbital  $p_z$  estão livres para se moverem através do cristal. O grafite tem também as seguintes propriedades: alta temperatura de sublimação, baixa densidade, considerável resistência mecânica a alta temperatura, alta condutibilidade térmica e baixo coeficiente de dilatação térmica.

O entendimento da estrutura eletrônica do grafeno nos dá o ponto de partida para entendermos a estrutura eletrônica de nanotubos de carbono.

## 2.2 Nanotubos de carbono

Descobertos por Sumio Iijima em 1991 [1], trata-se de uma forma alotrópica de carbono, na qual arranjos hexagonais desses átomos, com hibridização  $sp^2$ , se dispõem ao longo de superfícies cilíndricas de diâmetros da ordem de nanômetros e comprimentos da ordem de micrômetros. Os nanotubos de carbono foram observados como produtos minoritários da síntese de fulerenos após utilizar o microscópio eletrônico de transmissão (MET) para visualizar o material carbonoso. As imagens obtidas mostravam a mesma quantidade de linhas em torno de um espaçamento central, o que sugeriu tratamento de tubos coaxiais (Figura 7). O trabalho de Iijima demonstrou estruturas tubulares contendo camadas de grafite concêntricas, distanciando-se entre si por 0,34 nm, diâmetro externo da ordem de 4-30 nm, diâmetro do cilindro mais interno da ordem de 2,2 nm e comprimentos de até 1  $\mu\text{m}$ . Essas estruturas foram chamadas posteriormente de nanotubos de carbono de múltiplas camadas – *MWNT (Multi-walled carbono nanotube)* [17]

Posteriormente em 1993, Iijima anunciou a obtenção de nanotubos de parede única – *SWNT (single-walled carbono nanotubes)* [18]. O aparato experimental era semelhante ao experimento anterior, a técnica usada era baseada em experimentos de arco-vaporização, porém com a utilização de metais (cobalto ou ferro e níquel) para servirem como catalizadores.

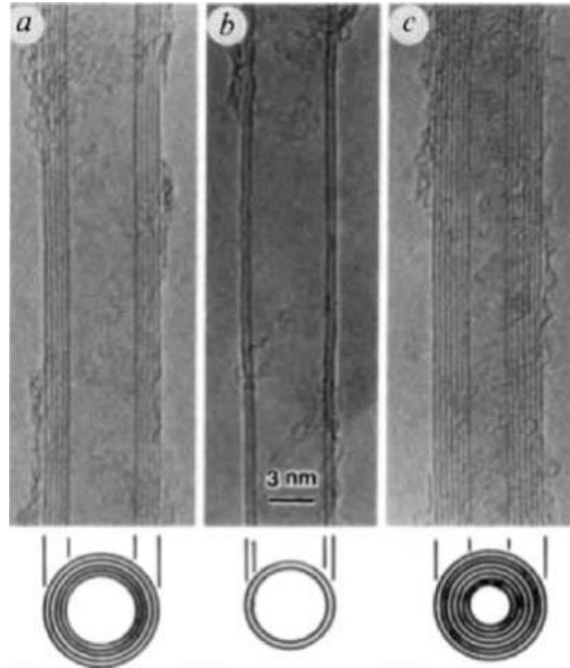


Figura 7 – Fotomicrografia de nanotubo de carbono: (a) Tubo constituído por cinco folhas de grafite; (b) Tubo de duas camadas; (c) Tubo de sete camadas [1].

Os nanotubos podem ser entendidos como sendo folhas de grafeno enroladas, por isso, suas estruturas estão fortemente relacionadas com a estrutura do grafeno e em geral são descritas em termos dos vetores da rede do grafeno. A seguir iremos descrever as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de carbono, assim como os principais métodos de preparação.

### 2.3 Propriedades estruturais dos nanotubos

Os nanotubos de carbono são exemplos de nanomateriais que possuem suas propriedades determinadas pelo tamanho e pela morfologia, podendo ser metálicos ou semicondutores dependendo dos diâmetros ou quiralidades dos tubos.

Um *SWNT* é definido estruturalmente como uma folha de grafite enrolada em forma cilíndrica, formando um tubo, onde a maneira de enrolar o grafeno determina a sua estrutura. Existem inúmeras maneiras de se enrolar uma folha de grafite e formar nanotubos com diferentes estruturas e propriedades.

Assim podemos descrever a estrutura dos nanotubos usando a estrutura do grafeno, Figura 8. A célula unitária é definida pelo vetor quiral  $\vec{C}_h$ , conhecido como vetor Hamada. Esse vetor é escrito em termos dos vetores unitários da rede do grafeno  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  e pelo vetor de translação  $\vec{T}$ .

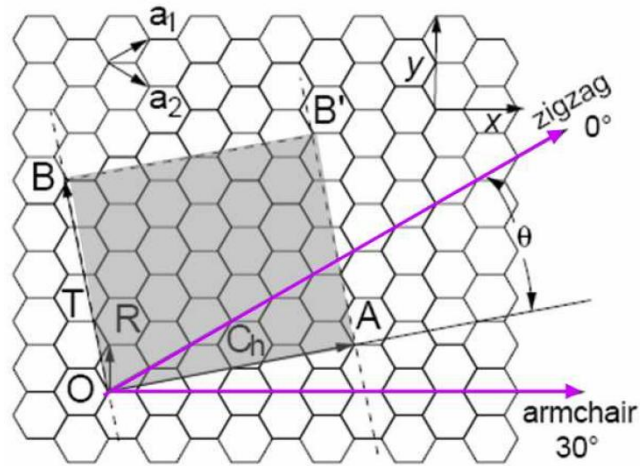


Figura 8 – Estrutura hexagonal da rede do grafeno mostrando os vetores da rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , o vetor quiral  $\vec{C}$  e o vetor de translação  $\vec{T}$ .

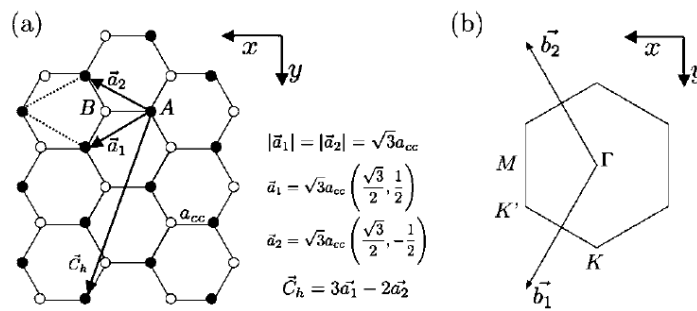


Figura 9 – Zona de Brillouin e espaço recíproco. (a) Vetores da base da rede hexagonal do grafeno. (b) Zona de Brillouin. (Adaptado de [19])

Se a constante de rede do grafeno é  $a = \sqrt{3}a_{cc}$  em que  $a_{cc}$  é o comprimento de ligação entre átomos de carbono, os vetores unitários podem ser representados no plano  $xy$  por  $\vec{a}_1 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right)$  e  $\vec{a}_2 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right)$ , como indica a Figura 9 (a). Os vetores de base no espaço recíproco  $(\vec{b}_1, \vec{b}_2)$ , Figura 9 (b), se relacionam com os vetores de base do espaço real por  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ ; portanto, para a rede recíproca  $\vec{b}_1 = b \left( \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right)$  e  $\vec{b}_2 = b \left( \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right)$  em que  $b = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$ . Os pontos dados por  $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$ , são respectivamente: centro, vértice e aresta do hexágono, e são os pontos de mais alta simetria [19].

O vetor quiral dado por  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ , com  $n$  e  $m$  sendo números inteiros e  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  sendo os vetores unitários da rede hexagonal, é definido de forma que ele conecte dois pontos equivalentes da rede cristalina, os pontos  $O$  e  $A$ , Figura 8. Isso significa que o nanotubo será formado de modo que o átomo de carbono localizado no ponto  $O$  seja o mesmo átomo do ponto  $A$ . Prosseguindo, conectando os pontos  $O$  com  $A$  e  $B$  com  $B'$ , uma parte da estrutura de

um nanotubo é obtida. O comprimento do vetor quiral define a circunferência do nanotubo e consequentemente seu diâmetro, que é dado por:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}. \quad (2-1)$$

O vetor  $O\vec{B}$ , chamado de vetor de translação  $\vec{T}$ , descreve a direção do eixo do tubo. A inclinação  $\theta$  do vetor quiral define como será o enrolamento helicoidal do nanotubo, ou, equivalentemente, os coeficientes lineares  $(n, m)$  tais que  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ . O ângulo  $\theta$  pode ser calculado por:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{(2n + m)}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}. \quad (2-2)$$

O ângulo quiral  $\theta$  dos NTCs é definido como o menor ângulo entre o vetor quiral e os vetores da base da rede do grafeno, está restrito ao intervalo  $0 \leq \theta \leq 30^\circ$ , devido à simetria hexagonal da rede do grafeno. Esse ângulo também indica o ângulo de inclinação dos hexágonos, com relação à direção do eixo de nanotubos. Deste modo, os nanotubos são classificados em três classes quanto à quiralidade, definida pelos índices  $n$  e  $m$ , Figura 10. Nanotubos do tipo  $(n, 0)$  ( $\theta = 0^\circ$ ) são denominados *zigzag*; porque eles apresentam um padrão ziguezague ao longo da circunferência. Esses tubos apresentam ligações carbono-carbono em paralelo ao eixo dos nanotubos. Nanotubos do tipo  $(n, n)$  ( $\theta = 30^\circ$ ) são chamados tubos *armchair*, apresentam um padrão, semelhante a um desenho de uma cadeira de braço, ao longo da circunferência. Tais tubos apresentam ligações carbono-carbono perpendiculares ao eixo dos nanotubos. E os nanotubos com  $0 \leq \theta \leq 30^\circ$  são chamados de *quirais* com  $n \neq m \neq 0$ .

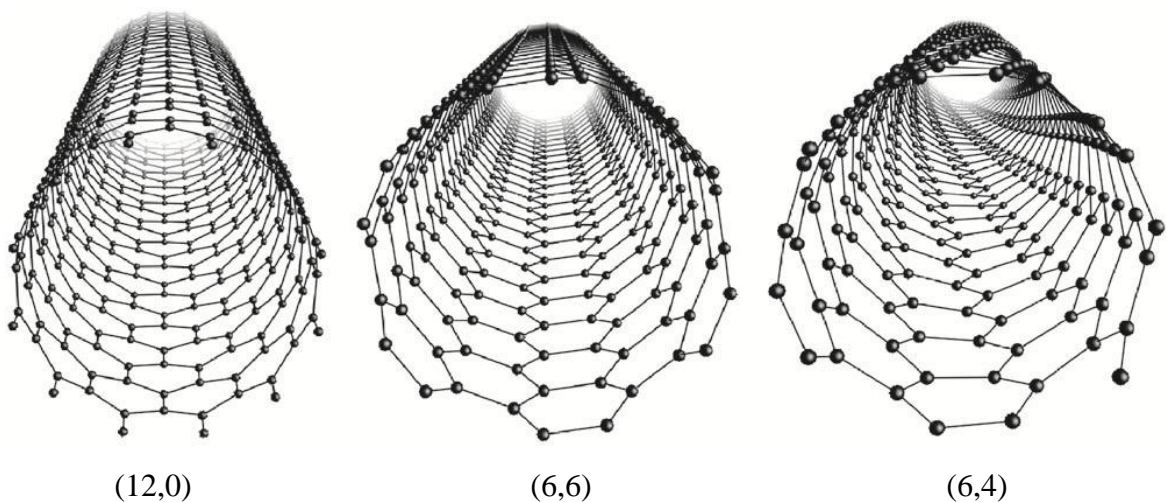


Figura 10 – Estruturas atômicas de três classes de nanotubos: (12,0) zigzag; (6,6) armchair e (6,4) quiral [19]

Além do diâmetro do tubo, a geometria da rede de grafeno e o vetor quiral determinam a célula unitária e o seu número de átomos de carbono. Da seguinte forma: o vetor de translação  $\vec{T}$  é o menor vetor da rede do grafeno que é perpendicular ao vetor quiral  $\vec{C}_h$ . Em termos dos vetores da base temos que  $\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2$ . Como condição de perpendicularidade,  $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ , as relações do vetor unitário e a equação (2-2) é possível determinar as componentes do vetor  $\vec{T}$ :

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, t_2 = \frac{2n+m}{d_R}, \quad (2-3)$$

Em que  $d_R$  é o máximo divisor comum dos números  $(2m+n)$  e  $(2n+m)$  e é expresso por:

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } (n-m) \text{ não é o múltiplo de } 3d \\ 3d, & \text{se } (n-m) \text{ é múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (2-4)$$

E em que  $d$  é o máximo divisor comum de  $(n, m)$  [17].

Assim, a célula unitária do nanotubo 1D é delineada pelo retângulo  $OAB'B$  definido pelos vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$ , enquanto os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  definem a área da célula unitária do grafeno 2D. Desta forma o comprimento do vetor de translação é dado por:

$$|\vec{T}| = \sqrt{3}a \frac{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{d_R} \quad (2-5)$$

É importante obter o número de hexágonos por célula unitária  $N$  a fim de se determinar o número de bandas eletrônicas e modos vibracionais nos SWNTs. Esse número é dado pela área do retângulo gerado pelos vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  dividida pela área de um hexágono. Assim sendo, temos:

$$N' = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + nm + n^2)}{d_R}. \quad (2-6)$$

Cada hexágono da rede contém dois átomos de carbono, desta maneira, o número de átomos de carbono em cada célula unitária do nanotubo é  $2N'$ , ou seja:

$$N = 2N' = \frac{4(m^2 + nm + n^2)}{d_R} = \frac{4|\vec{C}_h|^2}{a^2 d_R}. \quad (2-7)$$

Os nanotubos são materiais extremamente resistentes, flexíveis e essencialmente unidimensionais. A sua estrutura eletrônica está relacionada à geometria dos mesmos, isto é, dependendo dos diâmetros ou quiralidades dos tubos, esses podem assumir um caráter metálico como, por exemplo, os nanotubos *armchair*, ou ser semicondutores como uma parte

dos *zigzag*. A seguir apresentamos na Tabela 1 um resumo dos principais parâmetros estruturais dos nanotubos.

Tabela 1 – Parâmetros para um nanotubo  $(n,m)$ . Com  $n$  e  $m$  sendo números inteiros.

Símbolo	Nome	Fórmula	Valor
$a$	Constante de rede	$a = \sqrt{3}a_{cc} \cong 2,46\text{Å}$	$a_{cc} \cong 1,42\text{Å}$
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	Vetores da base	$\left(\frac{\sqrt{3}}{2}; \frac{1}{2}\right)a, \left(\frac{\sqrt{3}}{2}; -\frac{1}{2}\right)a$	
$\vec{b}_1, \vec{b}_2$	Vetores da rede recíproca	$\vec{b}_1 = b\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right), \vec{b}_2 = b\left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right)$	$b = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$
$\vec{C}_h$	Vetor quiral	$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m)$	$(0 \leq  m  \leq n)$
$d_t$	Diâmetro do tubo	$d_t = \frac{ \vec{C}_h }{\pi} = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2}$	
$\theta$	Ângulo quiral	$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{ \vec{C}_h  \vec{a}_1 } = \frac{(2n + m)}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}$	$(0 \leq  \theta  \leq 30)$

## 2.4 Propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono

Em analogia com o grafeno, os nanotubos de carbono são caracterizados por dois tipos de ligação. Exibem a hibridização  $sp^2$ , para os orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ . Os orbitais  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  se combinam no plano e formam as ligações tipo  $\sigma$ , ligações covalentes, forte. Os elétrons do orbital  $p_z$  estão fora do plano da folha do grafeno e não participam dos estados  $\sigma$ . A interação lateral com o orbital vizinho  $p_z$  cria as ligações do tipo  $\pi$ . Analogamente, as ligações  $\sigma$  no nanotubo da rede hexagonal ligam fortemente os átomos de carbono na parede cilíndrica do tubo. As ligações  $\pi$  são perpendiculares à superfície do nanotubo e são responsáveis por fracas interações entre os *SWNTs*.

Devido às condições de contorno periódicas ao longo da direção da circunferência do nanotubo, os vetores de onda em volta da circunferência do nanotubo são quantizados, isto é, um conjunto de valores discretos. Já os vetores de onda ao longo do eixo de crescimento do nanotubo são contínuos (para tubos infinitos). Traçando esses vetores permitidos para um dado nanotubo na Zona de Brillouin do grafeno, gera-se uma série de linhas paralelas cujo comprimento e a orientação dependem dos índices  $(n, m)$  do nanotubo. A ideia básica que está por trás disso é que a estrutura eletrônica de um nanotubo é dada pela superposição das bandas de energia de um grafeno ao longo das linhas dos vetores  $\vec{k}$  permitidos.

O vetor quiral  $\vec{C}_h$  expresso em termos dos vetores da base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ , determina a simetria e o diâmetro de um nanotubo específico, e tem módulo  $|\vec{C}_h| = a\sqrt{n^2 + nm + m^2}$ . A

aplicação das condições de contorno periódicas em torno da circunferência do tubo conduz a algumas restrições sobre a fase da função de onda de acordo com:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{C}_h) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{C}_h} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) \quad (2-8)$$

Em que o vetor  $\vec{r}$  é tomado na superfície do nanotubo e o vetor de onda  $\vec{k}$  na direção perpendicular à direção de crescimento do nanotubo. Assim vemos que a quantização dos vetores de onda depende da simetria do nanotubo, que está relacionada com o vetor quiral. E que dependendo desta simetria duas situações podem ocorrer, a seguir:

O primeiro caso, para os nanotubos metálicos, a análise das propriedades eletrônicas dos nanotubos começa verificando as vizinhanças da superfície de Fermi. De modo que podemos escrever  $\vec{k} = \vec{K} + \delta\vec{k}$ , em que  $\vec{K} = \frac{\vec{b}_1 - \vec{b}_2}{3} = \left(0, \frac{4\pi}{3a}\right)$ , de modo que  $\vec{k} = \left(\delta k_x, \frac{4\pi}{3a} + \delta k_y\right)$ . Essa é a condição para que os valores de  $\vec{K}$  estejam sobre pontos equivalentes ao ponto  $K$  de alta-simetria da zona de Brillouin do grafeno. Quando  $e^{i\vec{K} \cdot \vec{C}_h} = 1$ , o qual só é possível quando  $n - m = 3l$ , em que  $l$  é inteiro. Então a restrição sobre a função de onda se torna:

$$\delta\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi q \quad (2-9)$$

Com  $q$  sendo um número inteiro. Cada índice  $q$  define uma linha de vetores  $\vec{k}$  permitidos e cada linha contribui com uma banda  $\pi$  ocupada e uma banda  $\pi^*$  desocupada. Quando  $q = 0$ , um nanotubo  $(n, n)$  possui duas bandas de energia que se cruzam no nível de Fermi, resultando em uma “gap” de energia zero, isso configura um caráter metálico. Assim a condição  $n - m = 3l$  é sempre satisfeita para tubos *armchair*  $(n, n)$  que conseqüentemente são metálicos, e é igualmente satisfeita para um subconjunto de nanotubos *zigzag*  $(n, 0)$  que quando  $n$  for múltiplo de 3, serão semicondutores de gap quase nulo.

Agora para o segundo caso: os nanotubos semicondutores, a outra escolha possível para  $(n, m)$  é dada pela condição  $n - m = 3l \pm 1$ . Quando essa condição for obedecida, as bandas de  $\pi$  e  $\pi^*$  não se tocarão no nível de Fermi, resultando num *gap* de energia diferente de zero. É o que ocorre para a outra parte dos nanotubos do tipo *zigzag*  $(n, 0)$  em que  $n$  não é múltiplo de 3 e por conseguinte esses nanotubos são semicondutores.

## 2.5 Métodos de preparação de nanotubos de carbono

As principais técnicas para crescimento de nanotubos de carbono são: descarga por arco-voltáico, ablação a laser e deposição química de vapor (CVD). A técnica de descarga por arco-voltáico, utilizado por Iijima em 1991, obteve os primeiros nanotubos registrados [1]. Tem como princípio uma descarga por arco elétrico, gerada entre dois eletrodos cilíndricos de

grafite utilizados como fonte de carbono para os *CNTs*. Em uma câmara de vácuo com estes eletrodos e um gás inerte (hélio), [20] usado para acelerar o processo de decomposição de carbono, é aplicada uma diferença de potencial alta de maneira a formar um plasma. A temperatura na região do plasma está entre 3000 a 4000°C, assim o grafite é sublimado e conseqüentemente os átomos de carbono são evaporados do eletrodo positivo (ânodo) e são depositados no cátodo ou nas paredes da câmara, formando os *CNTs*, geralmente de paredes múltiplas (*MWNTs*). Os nanotubos de parede única (*SWNTs*) requerem um processo catalítico para promover o seu crescimento [18]. Nessa técnica, a distância entre os eletrodos deve ser suficientemente pequena: menor que 1 mm, para que a corrente passe entre os eletrodos. Por isso o ânodo é movimentado continuamente, conservando a distância e evitando possíveis flutuações no plasma.

A ablação a laser consiste em esfoliar a superfície de uma amostra sólida de carbono através de um feixe de laser intenso, em altas temperaturas e na presença de um gás inerte (hélio ou argônio). O grafite é irradiado pela fonte de laser e o carbono é vaporizado em fluxo de gás com velocidade entre 0,2 a 2 cm/s a uma pressão que está em torno de 500 torr. A amostra é colocada no interior de um tubo de quartzo fechado e evacuado, a temperatura é elevada a aproximadamente 1200°C. O tubo de quartzo é preenchido com o gás inerte e o alvo é focalizado com lentes. O laser é acionado e varre toda a superfície de grafite, mantendo a mesma lisa e uniforme, dispensando movimentação do grafite. O fluxo de gás arrasta os espécimes de carbono gerados, depositando-os na superfície do coletor. Mesmo que o grafite puro gere nanotubos de paredes múltiplas (*MWNTs*), esta a técnica tem sido usada para produção de nanotubos de parede única (*SWNTs*) [21], para que isso ocorra, a amostra de grafite é geralmente misturada com pequenas quantidades de metais de transição que servem de catalisadores (dopantes) para o crescimento desse tipo de nanotubo.

A técnica de obter nanotubos por posição química a vapor (*CVD*) requer temperaturas entre 500 a 1000°C, relativamente mais baixas que as empregadas nas duas técnicas anteriores [22]. Permite a produção contínua de nanotubos de carbono e utilizável para produções em grandes escalas. Esse processo de crescimento, *CVD*, envolve a reação de decomposição de um vapor de gás contendo átomos de carbono, geralmente hidrocarbonetos, na presença de um catalisador metálico, tais como Fe, Ni e Co. Este método consiste nas seguintes etapas: i) o hidrocarboneto é adsorvido e dissociado na superfície metálica, com formação de átomos de carbono adsorvidos; ii) os átomos de carbono podem dissolver-se e difundir-se através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão ou as interfaces metal-suporte. Dessa forma, as partículas metálicas são destacadas da superfície e



transportadas com os filamentos em crescimento, enquanto que a superfície ativa continua disponível para a reação já que o carbono não se acumula sobre ela; iii) é também possível a nucleação à superfície, conduzindo à formação de filmes de carbono que efetivamente desativam o catalisador. As espécies reagem com os catalisadores no substrato e os nanotubos são crescidos sobre esse substrato. Com o controle dos parâmetros de catálise, pode-se fazer crescer tanto *MWNTs* e *SWNTs*. O tamanho da partícula do catalisador determinará o diâmetro do tubo geralmente os de paredes múltiplas, porém, quando a partícula metálica possui tamanho muito reduzido, aproximadamente 1 nm, *SWNTs* também podem ser formados [22].

### 3 MÉTODOS APROXIMATIVOS PARA MECÂNICA QUÂNTICA MOLECULAR

#### 3.1 O Método de Hartree-Fock

As propriedades de sistemas atômicos e moleculares são determinadas precisamente pela mecânica quântica quando obtemos a solução da equação de Schrödinger para o movimento dos elétrons e núcleos. No entanto, a solução exata é obtida para átomos simples, como o hidrogênio que possui somente um elétron e um núcleo, e em geral não é factível para problemas que envolvem mais números de elétrons em torno de uma série de núcleos atômicos. Dessa forma para um sistema quântico de muitos corpos, a busca da solução da equação de Schrödinger exige um conjunto de métodos aproximados.

O método de Hartree-Fock (HF) tem sido o mais popular dentre os diversos métodos usados hoje em dia, porque além de fornecer uma boa solução aproximada para o problema de muitos elétrons, serve como ponto de partida para outros métodos: por um lado, os métodos semiempíricos, onde as aproximações adicionais e parâmetros empíricos são incluídos com o propósito de reduzir o custo computacional; por outro, métodos onde à solução HF são acrescentadas correções no sentido de se aproximar da solução exata [23].

As funções de onda e as energias dos sistemas atômicos e moleculares são obtidas a partir da equação de Schrödinger:

$$H\psi = E\psi \quad (3-1)$$

Onde  $H$  representa o operador Hamiltoniano e  $\psi$  é a função de onda que descreve o sistema molecular constituído por  $n$  elétrons e  $N$  núcleos. De maneira geral  $H$  pode ser escrito como:

$$H = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} \quad (3-2)$$

Onde  $m$  é a massa do elétron e  $M_A$  e  $Z_A$  são respectivamente a massa e o número atômico do núcleo  $A$ ;  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ ;  $r_{AB}$  é a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$  e  $r_{iA}$  é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ;  $n$  e  $N$  indicam respectivamente, os números de elétrons e núcleos do sistema. Na equação (3-2) o primeiro termo descreve a

energia cinética dos elétrons e o segundo termo descreve a energia cinética dos núcleos, os três termos a seguir descrevem as energias potenciais eletrostáticas elétron-elétron, núcleo-núcleo e núcleo-elétron respectivamente. São consideradas apenas as forças de atração e repulsão que ocorrem entre os pares de partículas e é desprezado qualquer efeito relativístico.

Outra aproximação básica para aplicação da mecânica quântica a moléculas e sólidos é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática [24]. Essa aproximação considera que os núcleos se movem bem mais lentamente que os elétrons, pois são muito mais pesados. Neste caso, em uma primeira aproximação, podemos desprezar a energia cinética dos núcleos no Hamiltoniano molecular. Sendo assim, podemos escrever uma equação de Schrödinger eletrônica [23], que envolva somente a descrição dos elétrons, dada por:

$$H_{elet} \Phi_{elet} = E_{elet} \Phi_{elet} \quad (3-3)$$

Onde:

$$H_{elet} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3-4)$$

É chamado Hamiltoniano eletrônico,  $\Phi_{elet}$  é uma função de onda que depende somente das coordenadas dos elétrons e  $E_{elet}$  é a energia eletrônica do sistema. Podemos reescrever o Hamiltoniano (3-4) no sistema de unidades atômicas, onde a distância é dada em raios de Bohr e a energia em Hartree:

$$H_{elet} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{1}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3-5)$$

E a energia total do sistema para núcleos fixos será dada por:

$$E = E_{elet} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad (3-6)$$

Sendo que o segundo termo representa a energia de repulsão eletrostática entre os núcleos.

A aproximação de Born-Oppenheimer não despreza por completo o movimento dos núcleos, em uma segunda aproximação, podemos obter as equações análogas a (3-3) para esse movimento, desse modo é possível descrever a vibração, rotação e translação da molécula. A energia eletrônica obtida a partir da equação de Schrödinger eletrônica faz o papel de energia

potencial na equação de Schrödinger nuclear. Todavia, para descrever corretamente a maior parte dos fenômenos eletrônicos, devemos resolvê-la para várias configurações nucleares diferentes até encontrar aquela na qual a energia é mínima. Sendo assim, apesar de feita a separação no método da aproximação Born-Oppenheimer, os movimentos dos elétrons e dos núcleos continuam interdependentes. Existem muitos exemplos [24] que podem invalidar essa aproximação, mas ela fornece uma simplificação matemática que nos permite resolver com mais facilidade a equação de Schrödinger original e por isso é empregada amplamente na maioria dos estudos teóricos de estrutura eletrônica.

A ideia então é procurar soluções para a equação (3-1), em que agora a função de onda  $\Psi$  é uma função que depende das coordenadas dos  $n$  elétrons pertencentes ao sistema. Assumimos que  $\Psi$  pode ser escrita como uma combinação de funções  $\psi$  que dependem somente das coordenadas de um elétron, assim:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n) = \text{combinação} [\Psi_1(\mathbf{r}_1)\Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi(\mathbf{r}_n)] \quad (3-7)$$

Qualquer combinação a princípio pode ser utilizada, contudo para uma descrição completa de um estado eletrônico, é necessário que a função de onda dos elétrons satisfaça o postulado da antissimetria, isto é, as funções de onda dos elétrons devem ser antissimétricas com respeito às trocas de coordenadas, propriedade conhecida como princípio de exclusão de Pauli [25]. A consequência direta desse fato é que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado. Então um simples produto das funções  $\psi$  não pode ser utilizado para escrever  $\Psi$  porque não satisfaz o postulado da antissimetria.

Contudo podemos obter as funções de onda antissimétricas utilizando o chamado Determinante de Slater [23], que satisfaz o princípio de Pauli e isso nos leva ao método de Hartree-Fock. No caso de sistemas moleculares é definido como:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_1(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \cdots & \psi_n(n) \end{vmatrix}, \quad \begin{cases} \psi_i = \phi_i \alpha \\ \psi_i = \phi_i \beta \end{cases} \text{ ou} \quad (3-8)$$

As funções  $\psi_n(n)$  no determinante são “spin-orbitais”, onde cada uma é o produto de uma função orbital  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  por uma função spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ). O determinante descreve  $N$  elétrons ocupando  $N$  spin-orbitais ( $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ ) sem especificar qual elétron está em qual orbital. As linhas do determinante de Slater são indexadas pelos elétrons, enquanto as colunas são indexadas pelos spin-orbitais. O fator  $(N!)^{-\frac{1}{2}}$  normaliza  $\Phi$  quando os spin-orbitais formam um conjunto ortonormal:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3-9)$$

A ideia do método de Hartree-Fock é combinar o teorema variacional [23] com a suposição de que a função de onda que descreve o sistema molecular seja um determinante de Slater. A melhor função de onda é aquela que conduz a um mínimo valor esperado da energia. Dessa combinação obtém-se a expressão para a energia:

$$E = \sum_i \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \phi_i \phi_j | | \phi_i \phi_j \rangle + V_{NN} \quad (3-10)$$

O teorema variacional é então aplicado e o processo de minimização nos leva a uma equação de autovalores. Esses autovalores são agrupados numa matriz, conseqüentemente a matriz dos autovalores é hermitiana e pode ser diagonalizada através de uma transformação unitária [24]. A equação transformada é conhecida como equação canônica de Hartree-Fock:

$$\mathbf{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3-11)$$

Com:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{h}_i + \sum_j (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \quad (3-12)$$

Sendo  $\varepsilon_i$  a energia do orbital molecular  $\phi_i$ .

O termo  $\mathbf{F}$  em (3-11) é denominado operador de Fock,  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{K}$  são operadores definidos como operadores de Coulomb e de troca, respectivamente [24]. A resolução da equação (3-11) consiste em encontrar as autofunções  $\phi$  do operador  $\mathbf{F}$  e seus respectivos autovalores  $\varepsilon_i$ .

O operador de Fock  $\mathbf{F}$  depende das funções  $\phi$ , segundo existe uma equação para cada orbital, sendo que a equação para o orbital  $i$  depende de todos os outros orbitais através de  $\mathbf{F}$ . Sendo assim as equações são resolvidas através de sucessivas aproximações e por isso diz-se que o método HF é um método autoconsistente.

O método HF não dá a solução exata da equação de Schrödinger para problemas de muitos elétrons, mas gera a melhor solução quando se assume um único determinante de Slater como função de onda que descreve o sistema total. Uma função de onda antissimétrica geral pode ser escrita em termos de um conjunto completo de determinantes, porém no método HF somente um determinante é considerado. Isso fisicamente quer dizer que cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, chamado potencial autoconsistente, que considera suas interações com os outros elétrons através de uma média, mas os detalhes das interações particulares entre cada par de elétrons ficam perdidos. O erro na aproximação de HF é

conhecido como “correlação”, pois a aproximação em questão despreza o efeito da correlação entre os elétrons. A diferença entre a energia exata (não relativística) e a energia de Hartree-Fock é chamada energia de correlação eletrônica [24]:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (3-13)$$

A energia de correlação significa então um aprimoramento além do movimento de partículas independentes, embora seja frequentemente pequena em comparação com a energia total do sistema, ela é essencial para descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão pode levar a resultados insatisfatórios e irrealistas em alguns problemas eletrônicos. Então os métodos moleculares mais tradicionais utilizam o método de Hartree-Fock como ponto de partida e a correlação é obtida ou por uma superposição de configurações ou por tratamentos perturbativos. Esses diferentes métodos [23] de cálculos *ab initio*, cada qual com suas próprias características, buscam obtê-la sistematicamente com o resultado exato, o que não é possível na prática, sendo assim um método pode ser mais vantajoso do que os outros dependendo da situação que são utilizados. Outra metodologia em uso é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – Density Functional Theory) onde em princípio é possível obter a energia eletrônica exata a partir da densidade eletrônica sem passar por uma solução de partículas independentes, sem se passar sequer pela função de estado [24].

### 3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do Funcional da Densidade, *Density Functional Theory*, (DFT) tornou-se nas últimas décadas um importante método para o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Problemas que eram tratados por métodos *ab initio*, HF e pós-Hartree-Fock são agora tratados utilizando-se a DFT, que às vezes possibilita melhores acordos com os dados experimentais disponíveis. Suas vantagens incluem um menor esforço computacional e a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica que é importante no cálculo de determinadas propriedades. Seu formalismo é capaz de resolver de maneira consistente o problema para muitos corpos quânticos.

Thomas e Fermi, citados em [24], foram precursores do formalismo DFT. No método original de Thomas-Fermi (1927), a energia cinética do sistema é aproximada como um funcional explícito da densidade com a suposição de elétrons não interagentes. Thomas e Fermi negligenciaram troca e correlação entre os elétrons; contudo, Dirac, em 1930, desenvolveu a aproximação local para troca.

Posteriormente em 1964 Hohenberg e Kohn (HK) e em 1965 Kohn e Sham (KS) em trabalhos publicados, citados em [23], [24] e [26], provaram dois teoremas que justificam o uso da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  como variável básica para o problema. Desde então a DFT, em termos genéricos, pode-se representá-lo por esses dois teoremas:

- I) A função de onda do estado fundamental e daí todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , e:
- II) A energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo  $v(r)$ , pode ser escrita como:

$$E_v[\rho(r)] = \int v(r) \rho(r) dr + F[\rho] \quad (3-14)$$

Onde  $F$  é denominado de funcional universal de  $\rho$ , que independe do potencial externo  $v(r)$ . Substituindo-se a função exata deste estado por outra função aproximada  $\tilde{\rho}$ ,  $E_v$  aumenta, assim:

$$\tilde{E} = \tilde{E}[\tilde{\rho}] = \int v(r) \tilde{\rho}(r) dr + F[\tilde{\rho}] \geq E_0 = E[\rho] \quad (3-15)$$

O desafio da teoria DFT é que não se conhece nas equações (3-14) e (3-15) a expressão analítica para a função de densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . Uma alternativa encontrada para a sua obtenção é utilizar as equações de HF é através de um processo de autoconsistência (Figura 11) para determinar qual a melhor função  $\rho(r)$  que minimizaria a energia total do sistema.

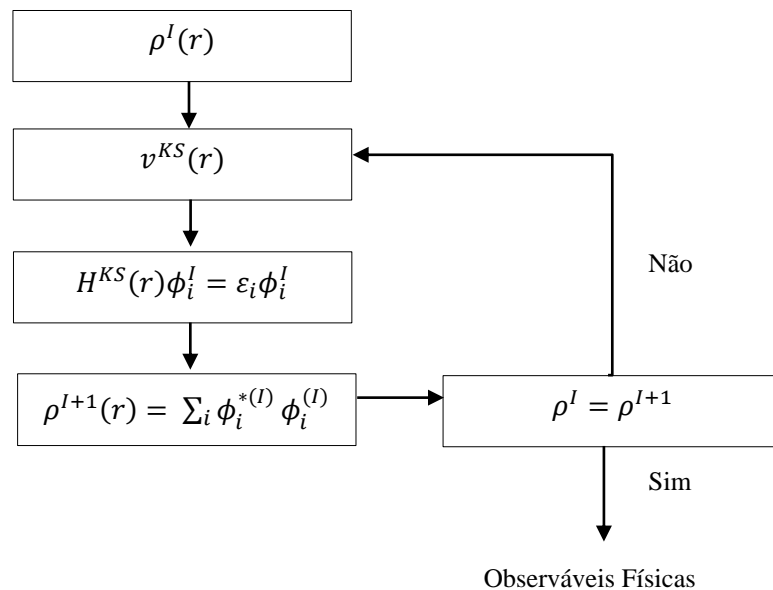


Figura 11 – Ciclo de autoconsistência.

Nessa aproximação a densidade  $\rho$  é obtida por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (3-16)$$

A equação no processo é conhecida como a equação de Kohn-Sham:

$$H^{KS}(r)\phi_i^l = \varepsilon_i \phi_i^l \quad (3-17)$$

Onde:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}(r); \quad (3-18)$$

Onde o termo  $\frac{1}{2}\nabla^2$ , é a energia cinética de um sistema de gás de elétrons não interagente e o potencial externo Kohn-Sham  $v^{KS}(r)$ ; é dividido em três termos:

- I) O potencial externo  $v(r)$ ;
- II)  $\int \frac{\rho(r_1)}{|r-r_1|} dr_1$ ;
- III) O potencial de troca e correlação  $v_{xc}$ ;

Assim:

$$v^{KS} = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r-r_1|} dr_1 + v_{xc}; \quad (3-19)$$

Em que

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (3-20)$$

As funções  $\phi_i$  são funções orbitais de KS e são autofunções do hamiltoniano  $H^{KS}$  com energia  $\varepsilon_i$ . Com os orbitais de KS, é possível encontrar a densidade  $\rho(r)$  através de (3-16). O termo  $v_{xc}$  é o potencial de troca e correção. A equação de KS é resolvida numericamente ou através de uma expansão dos orbitais  $\phi_i$  em um conjunto de funções base de modo autoconsistente.

Para obter o termo  $v_{xc}$  em (3-20) precisamos conhecer o funcional de troca e correção,  $E_{xc}[\rho]$ , contudo não é conhecida uma expressão analítica para este funcional e por isso a alternativa é buscar uma forma aproximada para este termo. As falhas na descrição de sistemas moleculares utilizando DFT são geralmente atribuídas a essas aproximações uma vez que as equações KS, em princípio são exatas [23], porque incorporam totalmente os efeitos da correlação eletrônica.

Dentre as propostas de aproximações para o  $E_{xc}[\rho]$ , a LDA, conhecida como aproximação de densidade local, é a mais simples. É assumido [24] que localmente a densidade varia muito pouco e pode ser tratada como um gás uniforme de elétrons. Assim escreve-se:



$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^h(\rho(r)) d^3r \quad (3-21)$$

Onde  $\epsilon_{xc}^h(\rho)$  é a energia de troca e correção por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho = \rho(r)$ . Segue de (20)

$$v_{xc}[\rho] \equiv \frac{d}{d\rho(r)} (\rho(r) \epsilon_{xc}^h[\rho(r)]). \quad (3-22)$$

Na aproximação LDA o termo  $E_{xc}[\rho]$  é dado por

$$E_{xc}[\rho] \cong E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) [\epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r))] d^3r \quad (3-23)$$

Em que  $\epsilon_{xc}^h(\rho)$  é separada em contribuições independentes para *exchange*  $\epsilon_x$ , que no caso do gás homogêneo é obtido facilmente e o termo de correlação  $\epsilon_c$  que é complexo de ser obtido mesmo neste caso. Através de uma simulação com Monte Carlo Quântico [27] para um gás de elétrons homogêneo e interagente, obtêm-se  $\epsilon_c$  com alta precisão para vários valores da densidade.

Se a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  for fortemente não uniforme, a energia de troca e correção calculada usando a densidade de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. Em sistemas reais a densidade é não homogênea. Na tentativa de melhorar o resultado LDA é possível realizar expansões em termos do gradiente da densidade de carga total. Essa aproximação é conhecida como (GGA), aproximação de gradiente generalizado e tem a seguinte fórmula funcional:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r) \nabla \rho(r)) d^3r \quad (3-24)$$

Existem inúmeros funcionais  $E_{xc}^{GGA}$  que diferem em como essas funções são escritas e compostas [28]. Muitas combinações foram desenvolvidas, tais como BP, BLYP, BVWN, PW91. Os nomes desses funcionais derivam basicamente da composição das contribuições individuais; BLYP, por exemplo, tem o termo de *exchange* proposto por Becke [29] e o termo de correlação proposto por Lee, Yang e Parr [30].

Ainda é possível combinar os funcionais de troca e correção com o termo de *exchange* do método Hartree-Fock numa abordagem híbrida. Isso ocorre, por exemplo, no funcional B3LYP. Esse procedimento é feito partindo de dados experimentais em sistemas moleculares bem conhecidos e, portanto contem parâmetros ajustáveis, constituindo uma forma semiempírica de tratar o problema.

De modo geral, DFT é uma boa alternativa para se tratar de sistemas grandes e analisar os efeitos da correlação eletrônica nesses sistemas.

## 4 MODELOS PARA DESCRIÇÃO DE SOLVENTE

Os líquidos estão presentes em inumeráveis sistemas naturais, desempenham um papel importante em ciência básica, na tecnologia e em processos vitais, constituem o meio reacional para grande parte das transformações químicas. Esta presença faz com que o estudo do estado líquido da matéria seja abordado sob os pontos de vista teóricos e experimentais. Para este estudo, foram usados modelos da Física Computacional técnicas que permitiram uma abordagem qualitativa e quantitativa. Nos modelos desenvolvidos para tratar os solventes destacamos dois tipos: o modelo contínuo, onde o efeito do solvente está implícito através de uma característica macroscópica do meio; e também o modelo discreto que está baseado na mecânica estatística com tratamento explícito do sistema pelo Método de Monte Carlo.

### 4.1 Modelo Contínuo: COSMO (*Conductor-like Screening Model*)

Na classe de modelos contínuos, a molécula de soluto está inserida num meio dielétrico com permissividade  $\epsilon$ . Deste modo o soluto forma uma cavidade no interior do dielétrico. Esta teoria foi inicialmente proposta por Born [31], Kirkwoo [32] e Osanger [33], A interface entre a cavidade e o dielétrico é chamada *Superfície Acessível ao Solvente (SAS)*. Conforme é ilustrado na Figura 12. Neste modelo a superfície é definida através de raios de Van der Waals dos átomos de soluto. Uma versão recentemente desenvolvida por Klamt e Schüürmann [34] considera o solvente como um condutor. O campo gerado pelas cargas sobre o soluto faz com que este sofra uma polarização induzida reproduzindo assim parcialmente o efeito do solvente. O modelo de algoritmo usado neste trabalho é COSMO (Conductor-like Screening Model) [34] implementado no software ORCA.

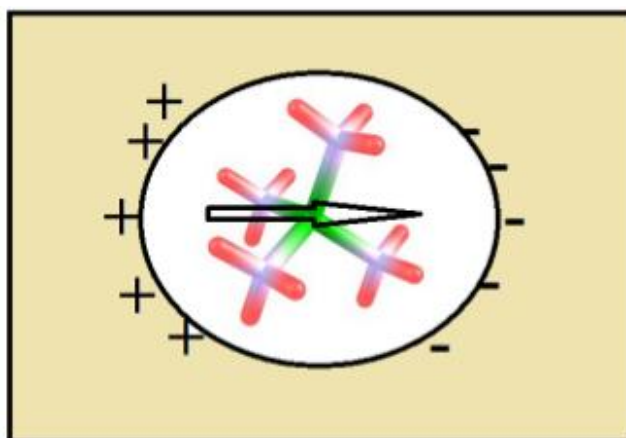


Figura 12 – Representação esquemática representando o modelo COSMO (obtida de [35])

Contudo este modelo não permite que interações específicas do soluto e do solvente sejam consideradas. Isto pode ser feito utilizando os modelos discretos, no qual o solvente é explicitamente considerado. Estes modelos em geral usam a mecânica estatística, as moléculas do solvente são consideradas explicitamente como parte do sistema, interagindo por meio de um potencial resultante composto de parcelas de Lennard-Jones e Coulomb. A partir disto o sistema evolui utilizando o Método de Monte Carlo, seguindo o algoritmo de Metropolis.

#### **4.2 Modelo Discreto: Método Monte Carlo aplicado à simulação de líquidos**

Primeiramente ocorreram observações do movimento browniano, os experimentais trabalharam para melhorar o entendimento da estrutura e dinâmica de partículas que compõem os líquidos. Ao mesmo tempo, teóricos construíram modelos simples que explicam o comportamento dos líquidos. Avanços no conhecimento do estado líquido são obtidos utilizando teorias analíticas a partir da formulação estatística de Boltzmann e Gibbs para estados microscópicos da matéria, Hansen e McDonald (1986) citados por Barlette [36]. Entretanto, devido a dificuldades no tratamento matemático das equações envolvidas, estes estudos restringem-se a abordagem de líquidos formados por moléculas simples. Segundo Barlette [36], o início desta etapa está relacionada com a publicação dos trabalhos de Metropolis et al sobre o método de Monte Carlo (1953), e Alder e Wainwright com o método de Dinâmica Molecular (1957,1959). Afirma que essas técnicas computacionais permitem a investigação de líquidos moleculares complexos.

A utilização de métodos computacionais específicos para estudar sistemas líquidos está associada à complexidade das interações intermoleculares e à ausência de simetria espacial que caracterizam estes sistemas. Com isso, o desenvolvimento de teorias analíticas está restrito a modelos moleculares simplificados. Estudos analíticos pressupõem o auxílio de aproximações matemáticas para a solução de equações e, em geral, os resultados obtidos nem sempre refletem a qualidade do modelo proposto para a representação molecular dos componentes do sistema estudado. Contrastando a essas dificuldades, as técnicas de simulação são capazes de tratar exatamente o modelo e testar sua qualidade a partir da comparação com resultados experimentais [36, 37, 38]. A simulação computacional gera informações sobre um sistema ao nível microscópico, como as posições e velocidades atômicas. A conversão destas informações detalhadas em termos macroscópicos, como energia interna, pressão é determinada pela mecânica estatística.

Os potenciais intermoleculares empregados são cruciais para a adequada descrição das relações entre propriedades moleculares e características observadas experimentalmente. Como Coutinho [37] explica numa simulação computacional de líquidos, o sistema é representado por  $N$  átomos, ou moléculas, que interagem através do potencial  $U$ . Os átomos são confinados numa caixa e o conjunto de posições atômicas  $\mathbf{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  definem uma configuração  $i$ , denotada por  $\Gamma_i(\mathbf{r})$ . De acordo com o método de simulação, regras que definem os movimentos atômicos são estabelecidas. A cada novo conjunto de posições atômicas,  $\mathbf{r}$ , uma nova configuração  $\Gamma_i(\mathbf{r})$  é gerada e a evolução da simulação se dá através do movimento sucessivo dos átomos, ou seja, da geração sucessiva de configurações. Todas as configurações geradas através da simulação pertencem ao espaço de configurações  $\{\Gamma_i\}$ . No equilíbrio térmico deseja-se gerar configurações de acordo com a distribuição de probabilidades de Gibbs, proporcional a  $q_{NVT}(\Gamma_i) = e^{-\left(\frac{U(\Gamma_i)}{kT}\right)}$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

Para gerar as configurações  $\Gamma_i(\mathbf{r})$  são usados tanto os métodos de simulação Dinâmica Molecular quanto o método de Monte Carlo. A Dinâmica molecular é um processo determinístico, no qual as forças que atuam sobre os átomos são calculadas a partir do potencial de interação  $U(\mathbf{r})$ ,  $F = -dU/dr$ , e as equações de movimento são resolvidas para um intervalo de tempo  $\delta t$ . Neste processo as posições atômicas sucessivas são calculadas e novas configurações são geradas, os átomos se movem em trajetórias geradas a partir da integração das equações de movimento, e as propriedades observáveis são obtidas através de médias temporais sobre as trajetórias dos átomos. Por outro lado, o método de simulação de Monte Carlo é um processo estocástico, nesse método as posições atômicas sucessivas são selecionadas aleatoriamente e novas configurações são geradas. Isto é, os observáveis, obtidos via simulação de Monte Carlo, aparecem como médias sobre algum espaço amostral. A fim de obter as configurações espaciais que farão parte da amostragem, utiliza-se um gerador de números aleatórios para modificar as coordenadas espaciais das moléculas que compõem o sistema. As novas configurações são escolhidas de modo probabilístico, de acordo com um peso estatístico, proporcional à distribuição de equilíbrio termodinâmico do sistema, a distribuição de Boltzmann e deste modo o processo de gerar configurações não está associada uma lei dinâmica de evolução temporal, os passos de Monte Carlo, não são, necessariamente, temporalmente consecutivos.

Todo o desenvolvimento teórico feito sobre simulações computacionais é baseado na hipótese de que tanto o processo determinístico quanto o estocástico ao percorrerem

totalmente o espaço de configurações possíveis, todas são geradas pela simulação, e isso ocorre para processos infinitamente longos de simulação. Portanto, existe equivalência entre a simulação Dinâmica Molecular e Monte Carlo para estudar as propriedades de sistemas líquidos, as mesmas informações do evento são apresentadas. Interações intermoleculares específicas entre soluto-solvente e solvente-solvente, necessárias para fornecer detalhes sobre a estrutura e a origem dos efeitos de solvente, também podem ser tratadas. Comparados aos sistemas macroscópicos, a aplicação desses modelos a sistemas de tamanho reduzido é suficiente para permitir medidas de propriedades observáveis em muito bom acordo com dados experimentais. E embora só a Dinâmica Molecular possa ser usada para estudar as dependências temporais por fornecer os dados em ordem cronológica, o método de Monte Carlo fornece os observáveis em ordem aleatória e esta característica confere ao modelo mais rapidez e simplicidade para seu emprego na simulação computacional [37].

Os grandes avanços na aplicação desse método são devido às possibilidades criadas com o desenvolvimento dos computadores, pois para conseguir toda sua potencialidade é preciso gerar e processar uma grande quantidade de procedimentos aleatórios. A simbiose entre o desenvolvimento de metodologias e recursos computacionais permite a investigação de sistemas moleculares complexos, contendo milhões de átomos, viabilizando a realização de estudos e contribuindo para a solução de problemas apresentados na área de ciências de materiais [38].

#### **4.2.1 Gerando as configurações do líquido**

Na simulação Monte Carlo (MC) o meio líquido é gerado inserindo-se  $N$  moléculas aleatoriamente dentro de uma caixa cúbica com condições periódicas de contorno utilizando-se o método de réplicas. Este método consiste em replicar a caixa com o sistema original em todas as direções. A utilização desse método acoplado com o uso das condições de contorno evita efeitos causados pela interação entre as moléculas do meio com as paredes da caixa além de tornar o número de partículas dentro da caixa fixo, pois se uma molécula sair da caixa original, uma de suas imagens surgirá imediatamente na face oposta. Como o propósito de eliminar a periodicidade introduzida neste método, é definindo um raio de corte  $r_c$  para as interações, se este for menor que meio comprimento da caixa, então nenhuma molécula interage simultaneamente com uma molécula original e sua réplica, significando que a molécula só interage com as outras localizadas a uma distância que  $r_c$ . Na Figura 13, é apresentada uma ilustração de um líquido molecular com condições periódicas de contorno.

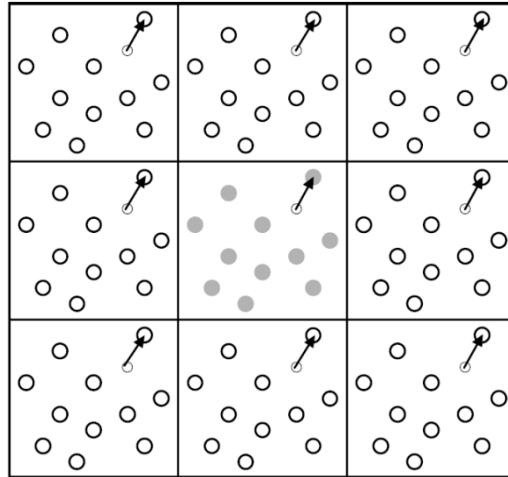


Figura 13 - Ilustração do método das réplicas num sistema bidimensional com caixa quadrada. A caixa central representa a caixa original e as demais são as réplicas [37].

Partindo de uma configuração inicial gerada aleatoriamente, as configurações do sistema são obtidas através da realização de um movimento aleatório, translação ou rotação de uma molécula escolhida aleatoriamente no sistema, definindo uma sucessão de passos MC que é definido quando as  $N$  moléculas do sistema são visitadas. O movimento é geralmente pequeno para evitar sobreposição de duas moléculas e é aceito seguindo uma regra probabilística. Após um número suficientemente grande de passos MC, é armazenado um conjunto de configurações que descreverá a evolução da simulação do sistema líquido.

Como o sistema sai da energia inicial  $U_0$  e gradualmente atinge um valor de energia média  $\langle U \rangle$  do sistema no estado de equilíbrio no qual fica flutuando, podem-se definir dois estágios no processo de simulação: o estágio de termalização, onde o sistema passa por um transiente entre o estado inicial de não equilíbrio e o estado de equilíbrio; e o estágio estacionário ou estágio de médias, onde o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico e consequentemente serão geradas as configurações do sistema para os cálculos de mecânica quântica.

Durante cada passo MC, o movimento da molécula é aceito seguindo a técnica de amostragem de Metropolis [39], que proporciona a seleção das configurações do sistema seguindo uma amostragem que satisfaz a distribuição de equilíbrio de Boltzmann, permitindo, portanto, uma convergência mais rápida das médias a serem calculadas.

#### 4.2.2 Escolha de *ensemble*

Os sistemas comumente estudados em simulação de líquidos estão sob as condições do *ensemble*, segundo Coutinho [37], essa palavra significa agrupamento, conjunto e foi

introduzida na mecânica estatística por Gibbs em 1902. O estado termodinâmico de um sistema é definido como uma média no agrupamento de configurações de estados microscópicos, cuja escolha está associada às condições de contorno impostas ao sistema. Dessa forma, para fazer uma simulação computacional é necessário escolher o *ensemble* em que se vai simular, pois o procedimento da simulação muda de acordo com o *ensemble*. O *ensemble* canônico  $NVT$ ; com temperatura  $T$ , volume  $V$  e número de moléculas  $N$  mantidos constantes, é muito usado em simulações de líquidos em Monte Carlo assim como o *ensemble* isobárico-isotérmico  $NpT$ , onde  $p$  é a pressão [36, 37, 38].

### 4.2.3 Técnica de amostragem de Metropolis

O tratamento de sistemas moleculares em um meio líquido no equilíbrio é um problema que necessita do uso de ferramentas da mecânica estatística, onde as propriedades macroscópicas como a energia interna, calor específico e outras são obtidas através de médias configuracionais:

$$\langle f \rangle_{ens} = \frac{1}{Z} \int_{\{\Gamma\}} f(\Gamma) \varrho_{ens} d\Gamma \quad (4-1)$$

Onde  $\Gamma$  é o espaço configuracional genérico,  $\varrho_{ens}/Z$  é a distribuição de probabilidades de um *ensemble* qualquer ( $NVT$ ,  $NpT$ ...) e  $Z$  é o fator de normalização da distribuição conhecido como função de partição.

A equação (4-1) é analiticamente intratável para maior parte dos modelos usados para descrever o potencial de interação  $U$ . Por isto cálculos de valor médio de propriedades são feitos na simulação usando técnicas de amostragem média. Metropolis (1953) sugeriu substituir a equação (4-1) pela seguinte equação [37]:

$$\langle f \rangle_{ens} = \langle f \rangle_l = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l f(\Gamma_i) \quad (4-2)$$

Onde  $l$  é o número de configurações utilizadas na média e  $\Gamma_i$  é uma configuração aleatória pertencente ao espaço de configurações  $\{\Gamma\}$  que ao final da simulação cada configuração tenha ocorrido na proporção devida. A média em (4-2) pode ser obtida tomando-se as configurações de uma cadeia de Markov cuja distribuição limite seja  $\varrho_{ens}$ . Uma cadeia de Markov é um conjunto sequencial de configurações onde cada configuração depende apenas da configuração anterior. No problema estudado, a cadeia Markoviana é gerada de tal maneira que a configuração  $\Gamma_{i+1}$  é obtida de uma configuração  $\Gamma_i$  obedecendo a seguinte matriz de transição  $\pi_{ij}$  proposta por Metropolis:

$$\pi_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } \varrho_j \geq \varrho_i & \text{para } i \neq j \\ \frac{\varrho_j}{\varrho_i} & \text{se } \varrho_j < \varrho_i & \text{para } i \neq j \\ 1 - \sum_{i \neq j} \pi_{ij} & & \text{para } i = j \end{cases} \quad (4-3)$$

Que satisfaz a condição de balanço detalhado.

No caso da simulação no ensemble  $NVT$ , a probabilidade de uma configuração passar do estado  $\Gamma_i$  para  $\Gamma_j$  é dada por:

$$\pi_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } \Delta U \leq 0 & \text{para } i \neq j \\ e^{-\Delta U/kT} & \text{se } \Delta U > 0 & \text{para } i \neq j \\ 1 - \sum_{i \neq j} \pi_{ij} & & \text{para } i = j \end{cases} \quad (4-4)$$

Dessa maneira, a configuração será aceita se a variação da energia potencial for menor ou igual à zero. Se não, a nova configuração será aceita com uma probabilidade de transição exponencial,  $e^{-\Delta U/kT}$ , igual à razão entre os fatores de Boltzmann para as duas configurações. Esta situação é ilustrada pela Figura 14.

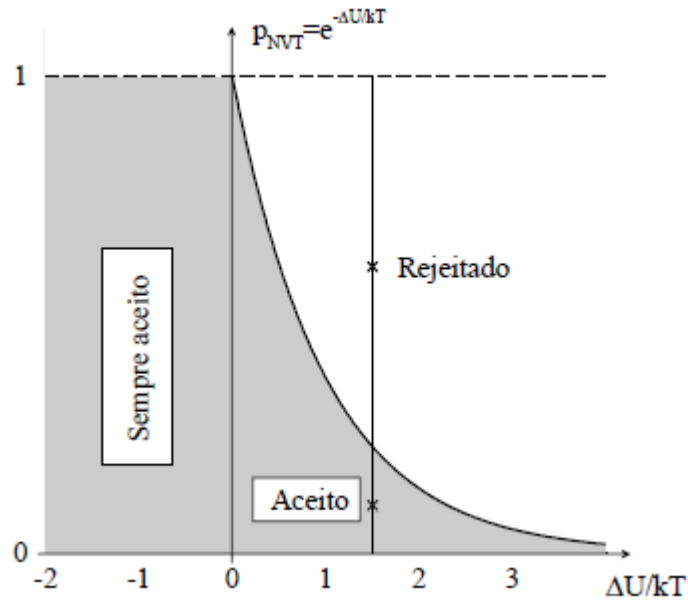


Figura 14 - Diagrama ilustrativo do algoritmo de Metropolis [37]

No caso da simulação no ensemble  $NPT$ , o mesmo procedimento é adotado e a diferença apenas aparece na probabilidade de transição:

$$\pi_{ij} = \begin{cases} e^{-\Delta H/kT} & \text{se } \Delta U > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta U \leq 0 \end{cases} \quad (4-5)$$

Onde  $\Delta H = H_j - H_i$  é a variação de entalpia dada por:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V + N\ln(V_j/V_i) \quad (4-6)$$



Onde o último termo corresponde ao reescalonamento de todas as posições moleculares promovido pela variação de volume. O reescalonamento das posições das moléculas evita que algumas fiquem fora da caixa ou que surjam espaços vazios após a variação de volume.

#### 4.2.4 Modelo para o potencial de interação

Para gerar uma boa descrição de um sistema molecular, é importante ter um conhecimento prévio do potencial de interação interatômico. Então, considerando sistemas líquidos que não sofrem efeito de forças externas, o potencial de interação é escrito como [37]:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(r_{ij}) \quad (4-7)$$

O termo  $u_2^{eff}$  é o potencial de pares que representa a interação entre dois corpos e convenientemente é dividido em duas partes: intramolecular e intermolecular. O potencial de interação intramolecular,  $U^{intra}$ , é comumente escrito como sendo formado por contribuições devido ao estiramento das ligações, às deformações torcionais, às variações angulares entre duas ligações, às interações eletrostáticas entre os átomos, dentre outros tipos de deformações da molécula.

O potencial de interação intermolecular pode ser separado em contribuições de um, dois, três ou mais corpos. Entretanto, para sistemas líquidos, a maior contribuição é dada pelo termo de interação de dois corpos, de tal maneira que os termos de interação de ordem mais elevada são muito pequenos e, portando, podem ser desprezados [10]. Devido à complexidade dos termos angulares o potencial intermolecular é descrito através do somatório dos potenciais atômicos, ou potenciais de sítios que descrevem a molécula e assim pode se escrito como:

$$U_{ab}^{inter} = \sum_i^{em a} \sum_j^{em b} U(r_{ij}) \quad (4-8)$$

Onde  $i$  e  $j$  são os sítios localizados nas moléculas  $a$  e  $b$  respectivamente e  $r_{ij}$  é a distância entre os sítios. Os sítios do potencial intermolecular em (4-8) não estão localizados necessariamente em cada átomo da molécula, em alguns casos, existem potenciais de interação onde cada sítio representa um grupo de átomos ou nenhum átomo específico da molécula. Esses sítios são escolhidos para representar da melhor forma possível o potencial de interação entre as moléculas do sistema.

Em simulações de sistemas líquidos, o potencial de Lennard-Jones (LJ) é o mais comum utilizado somado ao o potencial de Coulomb:

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + k \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4-9)$$

Onde  $k = 1/4\pi\epsilon_0$  é a constante da lei de Coulomb,  $q$  é a carga de cada sítio,  $r_{ij}$  é a distância entre os sítios  $i$  e  $j$ ,  $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$  e  $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$ , onde  $\varepsilon_i$  e  $\sigma_i$  são os parâmetros de LJ de cada sítio. Os parâmetros  $\varepsilon$  e  $\sigma$  representam, respectivamente, a profundidade do poço potencial e a distância (finita) onde o potencial de interação é nulo. Em geral, esses parâmetros são ajustados para reproduzir dados experimentais ou dados de cálculos quânticos.

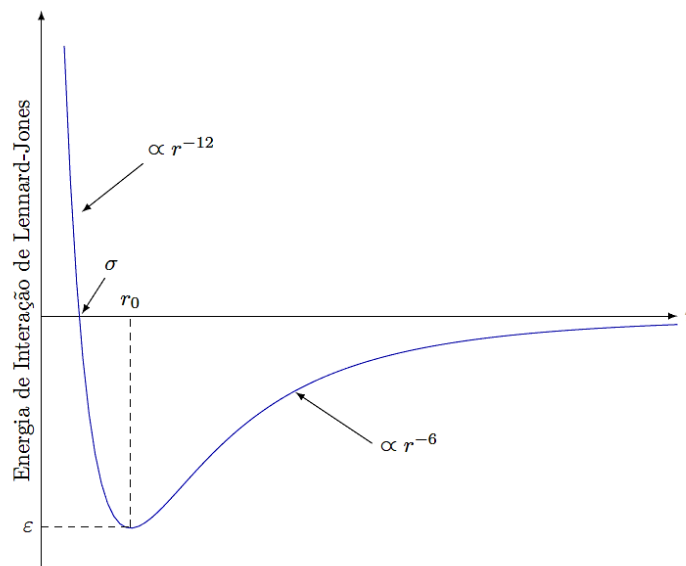


Figura 15 - Potencial de Lennard-Jones [40]

Na Figura 15, observamos que a forma do potencial LJ apresenta uma parte atrativa a longas distâncias, causada pela correlação entre as nuvens eletrônicas que rodeiam os átomos; um poço negativo responsável pela coesão e um potencial fortemente repulsivo a curtas distâncias, causado pela repulsão eletrostática entre os átomos. O termo atrativo do potencial LJ ( $1/r^6$ ) consiste na descrição das forças eletrostáticas de longo alcance que aparecem nas interações entre moléculas não carregadas. A forma funcional do termo repulsivo ( $1/r^{12}$ ) descreve bem as propriedades observáveis de sistemas em fase sólida, líquida e gasosa, quando combinado com o termo atrativo [37].

Por fim, o potencial de Coulomb na equação (4-9) descreve as interações eletrostáticas dos momentos de multipolos permanentes de duas moléculas  $a$  e  $b$ .

#### 4.2.5 Correlação estatística

A aplicação do método de Monte Carlo com amostragem de Metropolis para se calcular as propriedades por meio de médias configuracionais, equação (4-1), gera um erro estatístico associado ao número de configurações dado por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{l}} \quad (4-10)$$

Além disso, sabe-se que em cada passo MC as mudanças configuracionais são pequenas e deste são estatisticamente dependentes, ou correlacionadas e pouca informação nova acrescentam às médias. Por essa razão é importante calcular a função de autocorrelação da energia para saber a eficiência estatística na seleção das configurações que serão utilizadas nos cálculos. A função de autocorrelação de uma propriedade  $f$  é definida por:

$$C = \frac{\langle \delta f_i \delta f_{i+t} \rangle}{\langle \delta f^2 \rangle} \quad (4-11)$$

Onde  $t$  representa um intervalo de passos MC onde a correlação está sendo calculada,  $f_i$  é a energia da  $i$ -ésima configuração e  $f_{i+t}$  é a energia da configuração gerada  $t$  passos após a configuração  $i$ . Pela sua natureza Markoviana,  $C(t)$  pode ser expressas por:

$$C(t) = \sum_i^n c_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (4-12)$$

Onde  $c_i$  são constantes que obedecem a relação  $\sum_i c_i = 1$  e  $\tau_i$  são os tempos de correlação característicos que fornecem uma ideia da correlação estatística que o sistema ou processo de simulação possui. Nas simulações MC aplicadas a líquidos e sistemas moleculares [37, 41, 42], a função de autocorrelação possui um decaimento biexponencial, onde é observado um comportamento do tipo:

$$C(t) = c_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + c_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (4-13)$$

O intervalo de correlação  $\tau$  é definido como uma integral da função de autocorrelação:

$$\tau = \int_0^\infty C(t) dt = c_1 \tau_1 + c_2 \tau_2 \quad (4-14)$$

Considera-se que duas configurações são estatisticamente descorrelacionadas quando a distância entre elas, em passos MC, é maior que duas vezes o valor do intervalo de correlação. Portanto, para separar as configurações estatisticamente relevantes para os cálculos das médias deve-se adotar configurações geradas a uma distância de pelo menos  $s = 2\tau$ .

## 5 FORÇAS DE DISPERSÃO DE LONDON

Sabemos hoje que toda matéria é constituída de átomos ou moléculas que interagem. A maneira como cada átomo ou molécula interage com as outras moléculas próximas tem como resultado final diferentes fases da matéria e diferentes propriedades físicas. De acordo com a magnitude das interações as interações intermoleculares podem ser classificadas em interações de longo alcance e interações de curto alcance [43, 44]. As interações de curto alcance onde a energia decresce exponencialmente com a distância compreendem as interações de troca, repulsão e transferência de carga. Nas interações de longo alcance a energia decai com o inverso da distância e compreende basicamente as interações eletrostáticas, de indução e dispersão. As interações eletrostáticas e de indução podem ser descritas em termos do momento de dipolo das moléculas. No caso de moléculas apolares não pode haver forças de dipolo-dipolo entre átomos e moléculas apolares. Entretanto, deve existir algum tipo de interação atrativa porque gases apolares podem ser liquefeitos. A origem de suas atrações foi primeiramente proposta em 1930 por Fritz London, um físico germano-americano. London identificou que o movimento de elétrons em um átomo ou molécula pode criar um momento de dipolo instantâneo.

Em uma coleção de átomos de hélio, por exemplo, a distribuição média de elétrons ao redor de cada núcleo é esfericamente simétrica. Os átomos são apolares e não possuem momento permanente. Entretanto, a distribuição instantânea dos elétrons pode ser diferente da distribuição média. Se pudéssemos congelar o movimento de elétrons de um átomo de hélio em determinado instante, ambos os elétrons poderiam estar em um lado do núcleo.

Como os elétrons se repelem, os movimentos em um átomo influenciam os movimentos dos elétrons em seus vizinhos. Assim, o dipolo temporário em um átomo pode induzir um dipolo similar em um átomo adjacente, fazendo com que os átomos sejam atraídos entre si, como mostrado na Figura 16. Essa interação atrativa é chamada força de dispersão de London ou meramente energia de dispersão  $E_{disp}$ .

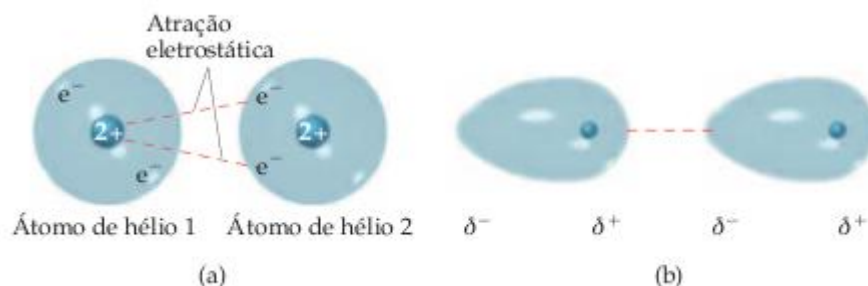


Figura 16 - Esquema para a ilustração da interação de dispersão de London

Em termos práticos, o modelo usado nesta dissertação considera o termo de dispersão ( $E_{disp}$ ) é adicionado de forma separada na DFT e definido empiricamente.

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (5-1)$$

$$E_{disp}^{DFT-D} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{damp}(R_{AB}) \quad (5-2)$$

Aqui, o somatório é sobre todos os pares de átomos no sistema,  $C_n^{AB}$  denota os coeficientes de dispersão para os átomos  $A$  e  $B$ ,  $s_n$  define o fator de escala que depende do funcional da densidade usado e  $R_{AB}$  refere-se a distância interatômicas [45]. Adicionalmente uma função de atenuação  $f_{damp}(R_{AB})$  é adicionada a fim de evitar singularidades em pequenas distâncias:

$$f_{damp}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(R_{AB}/s_{r,n}R_0^{AB})^{-\gamma}} \quad (5-3)$$

$$f_{damp}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + e^{-\gamma(R_{AB}/s_{r,n}R_0^{AB}-1)}} \quad (5-4)$$

Onde  $R_r$  é a soma dos raios de Van der Waals calculados a partir de cálculos de primeiros princípios.

## 6 RESULTADOS

### 6.1 Propriedades Estruturais e Simulação

Os resultados que serão apresentados neste capítulo estão organizados na seguinte maneira: Primeiro apresentaremos resultados para as propriedades estruturais para os nanotubos (6,6) e moléculas de água com geometrias relaxada e não relaxada em fase gasosa, em seguida serão apresentados resultados da simulação do nanotubo (6,6) em ambiente aquoso.

A geometria inicial dos nanotubos foi construída com o programa Gabedit que possui uma ferramenta *desenhar geometria*, no qual existe a possibilidade de construção da geometria de nanotubos de qualquer quiralidade. No nosso caso desenhamos nanotubos com a quiralidade *armchair* (6,6) ambos com seis unidades celulares e com uma distância entre os átomos de carbono de 1,422 Å usando como base a referência [46]. Os átomos de carbonos laterais das duas pontas do nanotubo foram saturados com átomos de hidrogênio. Esta estrutura está apresentada na figura a seguir:

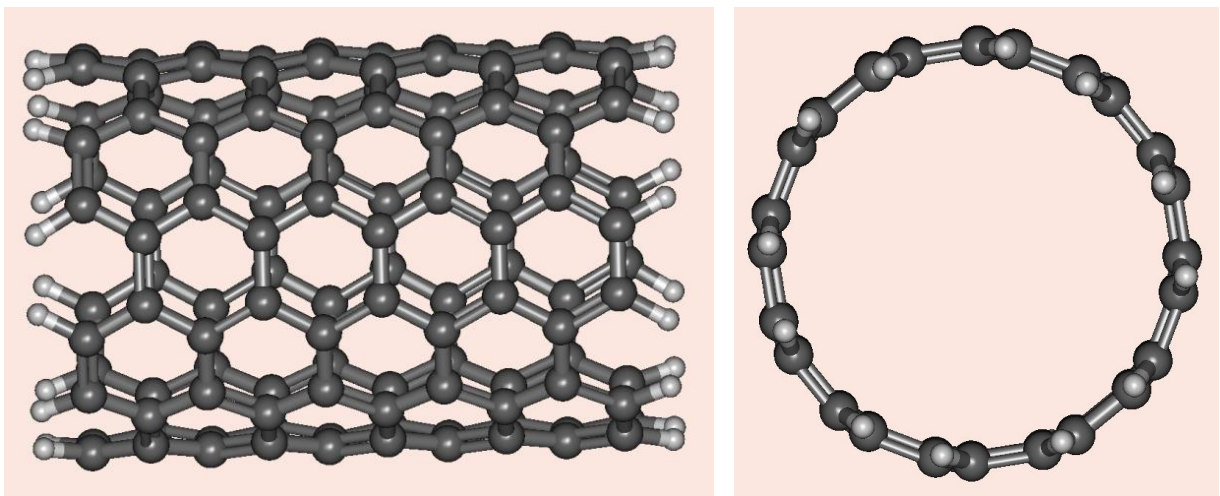


Figura 17 - Estrutura geométrica relaxada para o nanotubo 6,6. Vista lateral (lado esquerdo) e vista frontal (lado direito).

O nosso interesse é analisar o efeito das moléculas de água no interior e exterior no nanotubo em propriedades eletrônicas. Desta forma começamos o estudo com os parâmetros geométricos das moléculas de água no interior do nanotubo. Em uma etapa inicial foi estudada a estrutura geométrica de moléculas de água confinadas nos nanotubos (6,6) com diferentes métodos a fim de obter um aprendizado inicial para poder selecionar um dado método para o estudo das configurações geradas na simulação na etapa seguinte. Estudos

recentes indicaram que um nanotubo de camada simples com quiralidade (6,6) comporta até seis moléculas de água no interior organizada no formato de linha [47].

A geometria do nanotubo e das seis moléculas de água foi submetida ao processo de otimização, onde os parâmetros ou graus de liberdade geométricos (distâncias de ligação, ângulo) são relaxados seguindo um processo de minimização de energia total do sistema. A otimização de geometria foi feita seguindo duas metodologias: Uma em que todos os graus de liberdade são otimizados e outro em que graus de liberdade relacionados as moléculas de água são otimizados, ou seja, a estrutura nanotubo e seis moléculas de água é otimizada parcialmente. Nesse processo obtivemos três diferentes estruturas geométricas para o sistema nanotubo e moléculas de água: uma com otimização total e duas com otimização parcial. A primeira estrutura foi otimizada com o nível semiempírico PM3 e as duas últimas foram calculadas no respectivamente usando os métodos PM3 e B3LYP. Em todos os métodos as seis moléculas de água permanecem no interior do tubo ao final do processo de otimização. A Figura 18 mostra as estruturas das seis moléculas de água e do nanotubo em que as ligações foram todos relaxados (a) e em que as ligações do nanotubo não foram relaxadas (b). As distâncias de ligação obtidas ao final da otimização foram 1,431 Å e 1,434 Å para ligações simples e duplas, respectivamente. O diâmetro do nanotubo com as seis moléculas de água confinadas apresenta uma variação nas bordas, figura (a), quando todas as ligações são relaxadas.

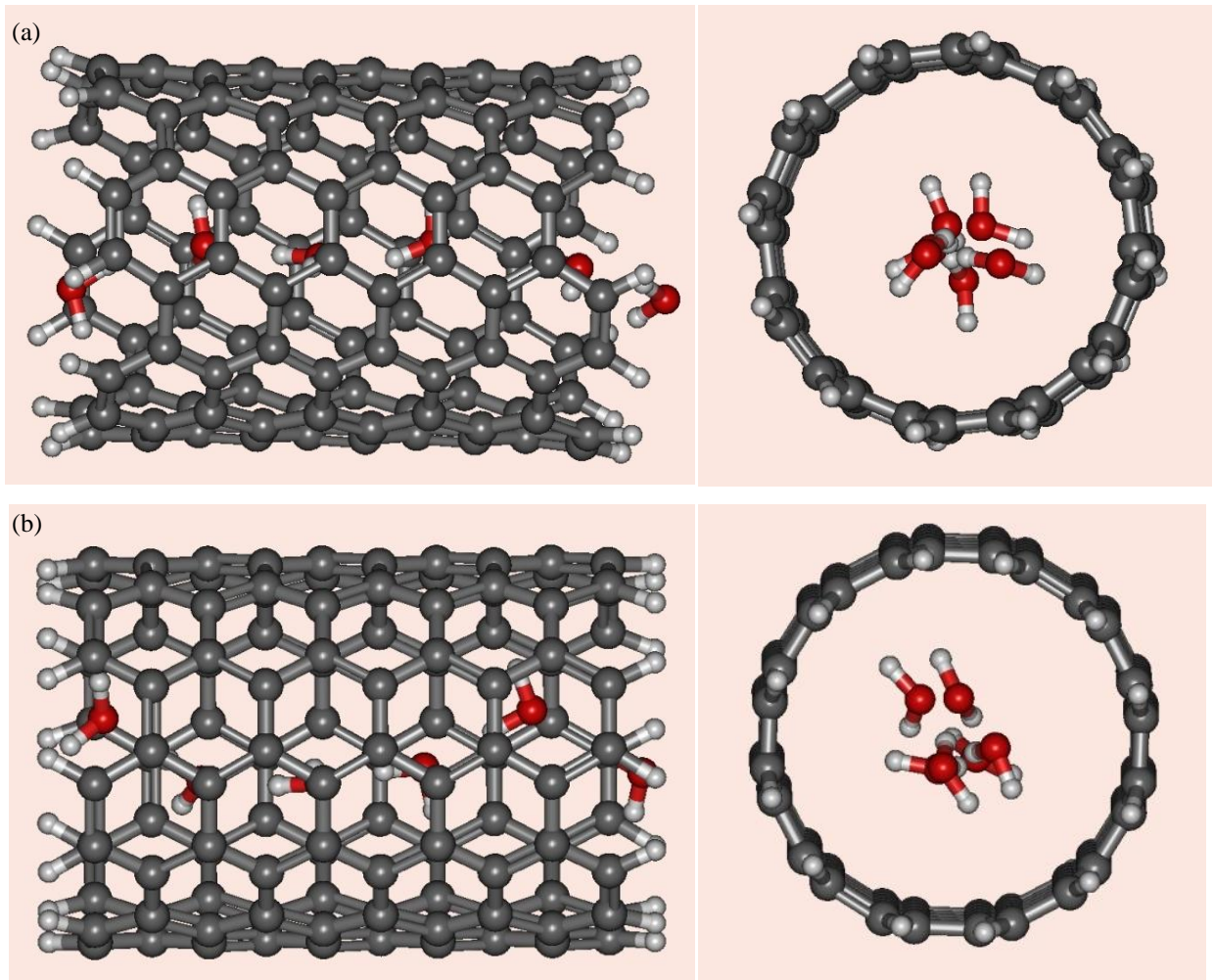


Figura 18 – Estrutura geométrica do nanotubo (6,6) e da água. Vista lateral (esquerda) e vista frontal (direita). (a) Estrutura em todas as ligações foram otimizadas. (b) Estrutura em que as ligações relacionadas as moléculas de água foram otimizadas.

Tabela 2 - Distância de ligação e diâmetro (Å) do nanotubo 6,6 com a inclusão de seis moléculas de água.

Ligação	Não relaxada	Relaxada
C – C	1,422	1,431
C = C	1,422	1,434

Em todas as estruturas, observa-se que as moléculas de água se alinham formando uma ligação de hidrogênio entre o grupo O – H e o oxigênio da molécula vizinha e o outro grupo O – H aponta para a parede interna do tubo.

A estrutura das ligações de hidrogênio formadas pelas moléculas de água confinadas foi estudada com o objetivo de identificar as distâncias de ligação e os valores e a estrutura geométrica das moléculas de água confinadas. Na Figura 19, na página a seguir, mostramos as seis moléculas de água confinadas nas configurações obtidas após as otimizações. A figura



ilustra a estrutura das moléculas de água confinadas no nanotubo para as diferentes otimizações.

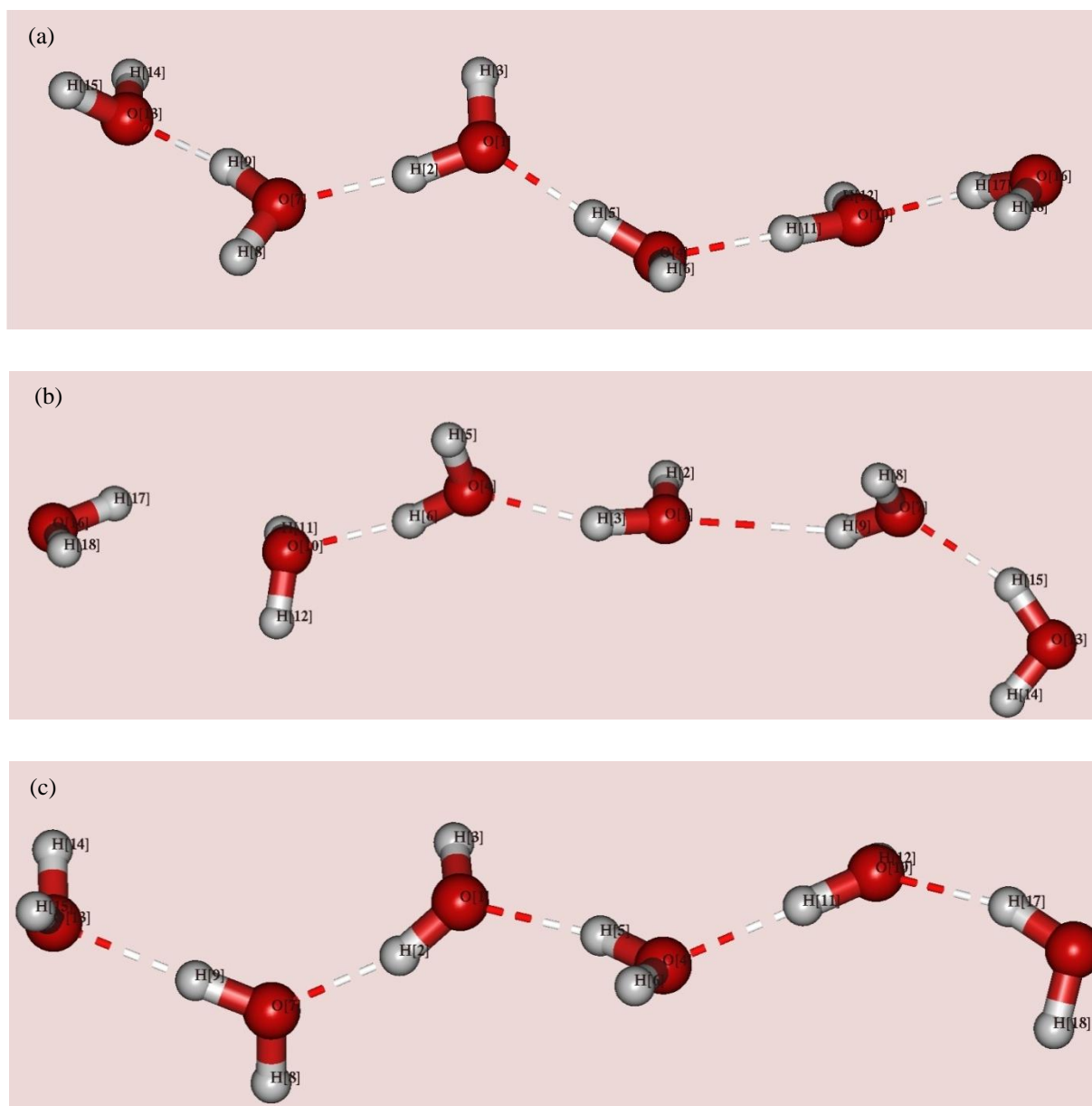


Figura 19 – a) Otimização no nível B3LYP/SVP parcial. b) otimização no nível PM3 total. c) otimização no nível PM3 parcial.

Tabela 3 - Distância das ligações de hidrogênio (Å) formadas entre as moléculas de água confinadas no nanotubo. Os índices atômicos são definidos de acordo com Figura 19.

B3LYP/SVP (parcial)		PM3 (total)		PM3 (parcial)	
H9-O13	1,781	H17-O10	2,510	H9-O13	2,254
H2-O7	1,735	H6-O10	1,803	H2-O7	1,793
H5-O1	1,651	H3-O4	1,802	H5-O1	1,788
H11-O4	1,746	H19-O1	2,447	H11-O4	1,787
H17-O10	1,852	H15-O7	1,804	H17-O10	1,795

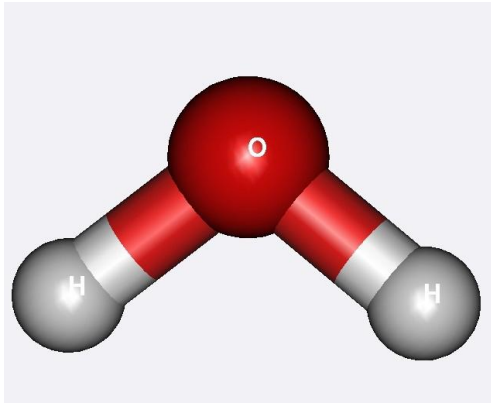
Comparando os valores obtidos para as distâncias de ligação na estrutura B3LYP/SVP (parcial) e PM3 (parcial), vemos as ligações de hidrogênio formadas com o último método são em geral maiores exceto a ligação H17 – O10 que para o método B3LYP/SVP é 1,852 Å e para o método PM3 (parcial) é 1,795 Å. Para o modelo em que toda estrutura é otimizada PM3 (total) as ligações são maiores que os valores obtidos para os outros modelos. É preciso considerar também que os métodos semiempíricos apresentam uma dificuldade natural em descrever as ligações de hidrogênio e por isso mais difíceis de controlar [48].

Os resultados acima nos dão um indicativo de como a estrutura das moléculas de água deve se comportar quando confinada no nanotubo. Nosso objetivo é descrever o nanotubo em meio ao solvente a temperatura ambiente e nesse sentido é preciso lembrar que o solvente não assume uma única configuração. Dessa forma é preciso recorrer a modelos que levam em conta os efeitos da temperatura, como a desordem térmica, e ao mesmo tempo consideram um sistema com muitas partículas. A seguir apresentaremos o modelo de simulação usada para estudar o problema proposto nesta dissertação.

## 6.2 Simulação do nanotubo em meio aquoso

A simulação do nanotubo em água visa gerar as estruturas geométricas e configuracionais das moléculas de água que compõem o solvente. Para essa descrição usamos o modelo clássico de Monte Carlo que usa o potencial de Lenard-Jones e um termo eletrostático de longo alcance para a descrição da interação entre as moléculas, de acordo com que foi descrito na seção sobre simulação. O potencial dado pela equação (4-9) onde cada átomo das moléculas é um sítio de interação descrito pelos parâmetros  $\epsilon$ ,  $\sigma$  e pelas cargas  $q$ .

Os parâmetros  $\epsilon$ ,  $\sigma$  para os átomos de carbono foram obtidos da referência [49], para as moléculas de água usamos o potencial do tipo SPC (*Simple Point Charge*) de acordo com a Figura 20. As cargas para cada sítio da estrutura do nanotubo foram calculadas usando o procedimento ChelpG (*Charges from Electrostatic Potentials using a Grid based method*) no funcional B3LYP com função de base 6-31G(d,p) para a geometria usada na simulação. No caso das moléculas de água usamos as cargas proporcionadas pelo modelo SPC.



Distância O — H = 1,000031 Å;  
 Ângulo diedral H — O — H = 109,47°;  
 Carga no átomo O = -0,820 e;  
 Carga no átomo H = + 0,41 e.

Figura 20 – Potencial usado para as moléculas de água

Nesse processo outra propriedade termodinâmica como a energia de interação clássica a entropia também pode ser obtidas. As estruturas configuracionais serão usadas como ponto de partida para os cálculos de primeiros princípios que serão discutidos nas secções seguintes.

A simulação do nanotubo em água é realizada em uma caixa cúbica com o nanotubo no centro da caixa. A simulação é composta de 4.000 moléculas de água e um nanotubo, como mostrado na Figura 21. A temperatura de simulação é de 300 K. Em uma etapa inicial foram realizados 35.000 passos de termalização. Neste processo o sistema começa com uma estrutura aleatória e com uma energia bem acima do valor médio esperado na condição de equilíbrio, então são realizadas simulações a fim de levar a energia do sistema gradualmente para um valor na região de equilíbrio. Na fase seguinte o sistema agora se encontra em equilíbrio térmico e estrutural, foram realizados mais 100.000 passos de Monte Carlo com a fim de gerar as estruturas que serão usadas nos cálculos de mecânica quântica. As estruturas foram selecionadas a cada 1.000 passos de Monte Carlo. O critério para a escolha destas estruturas foi baseado na análise da função correlação da energia e do ajuste por uma soma de duas funções exponenciais. Os parâmetros indicam uma correlação de 35 % para o intervalo de 1.000 passos.

Os parâmetros e o ajuste da função correlação da energia estão mostrados na Figura 23. O ajuste realizado por uma soma de duas funções exponenciais, dada por:

$$c(t) = 0,57 e^{-t/833,79} + 0,429 e^{-t/30,47} \quad (6-1)$$

A estrutura das moléculas de água no nanotubo e fora dele foi analisada através função distribuição radial que está mostrada na Figura 22. Podemos ver um pico pronunciado com máximo em torno de 1 Å o que indica claramente a presença de água no interior no nanotubo. A integração sobre até a distância de 6,95 Å resultou em um valor médio 5,87 moléculas. Este valor foi aproximado para 6 e desta forma a análise da função radial nos indicou em média que 6 moléculas de água encontram-se confinadas no interior do nanotubo. Este tipo de análise já mostrou ser bastante útil na análise da orientação estrutural do solvente e das camadas de solvatação em moléculas orgânicas [50, 51, 52].

A partir da distância de 7 Å temos novamente a formação de dois picos menores: um em 8 Å e outro em 10 Å devido as moléculas de água fora do tubo, indicando camadas de solvatação que se formam a partir da distância de 7 Å, região em que está o solvente externo ao nanotubo. Pode-se observar que a ausência de polaridade do tubo afeta de forma significativa somente as moléculas de próximas ao tubo, em distâncias maiores que 11 Å a função distribuição radial tem valor aproximadamente constante igual 1, ou seja, as moléculas que estão nesta região quase não sentem a presença do nanotubo.

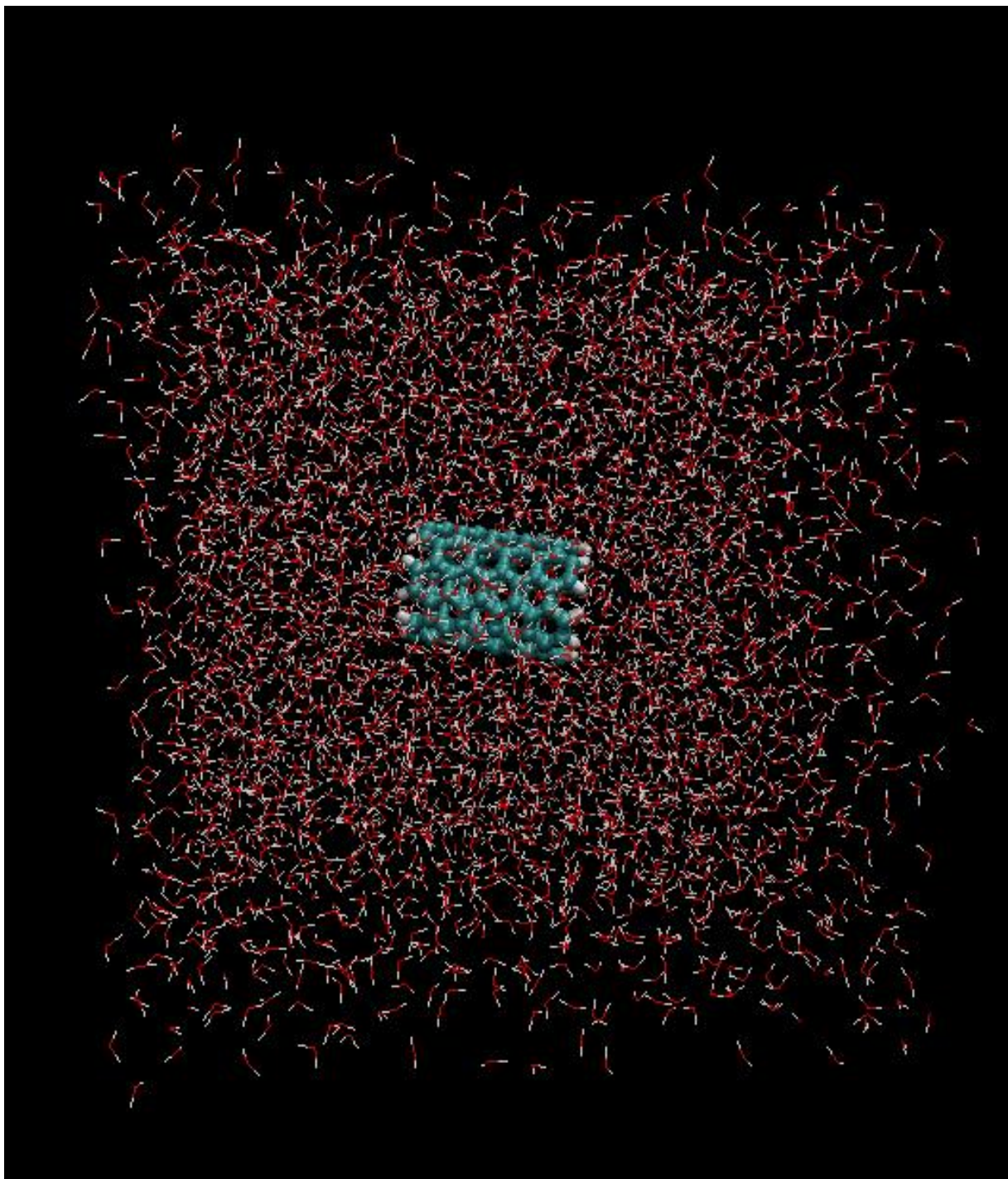


Figura 21 - Figura ilustra uma configuração da simulação com todas as 4000 moléculas de água e a estrutura do nanotubo no centro.

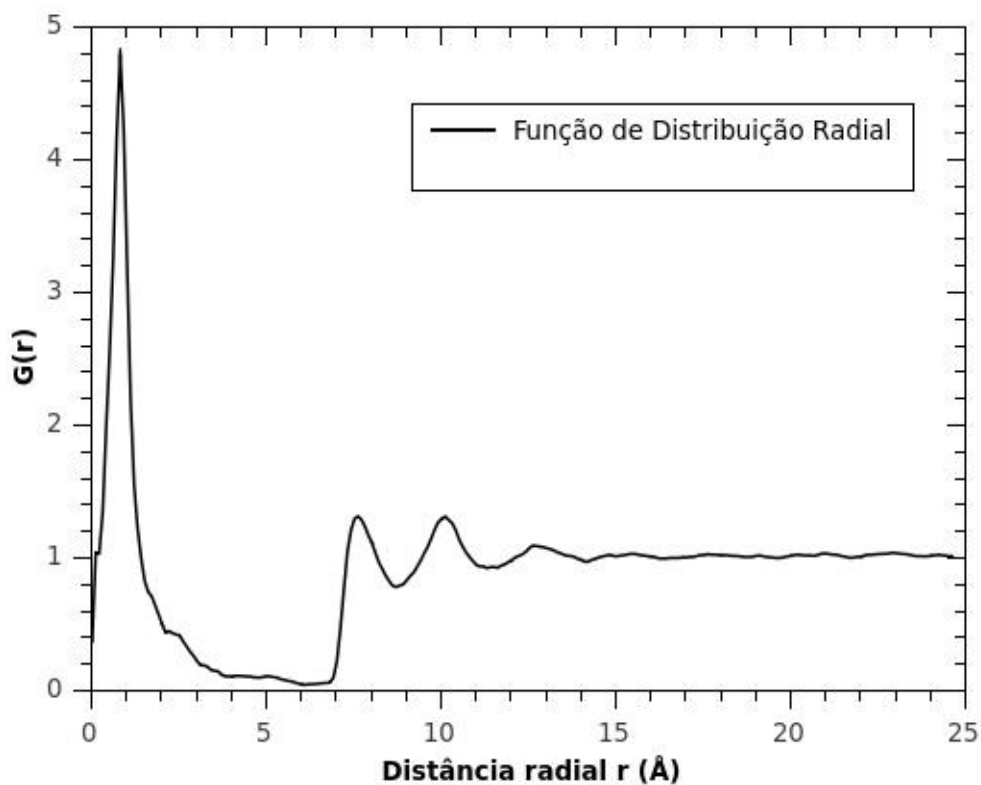


Figura 22 - Função de distribuição radial entre o centro de massa no nanotubo e o centro de massa das moléculas de água.

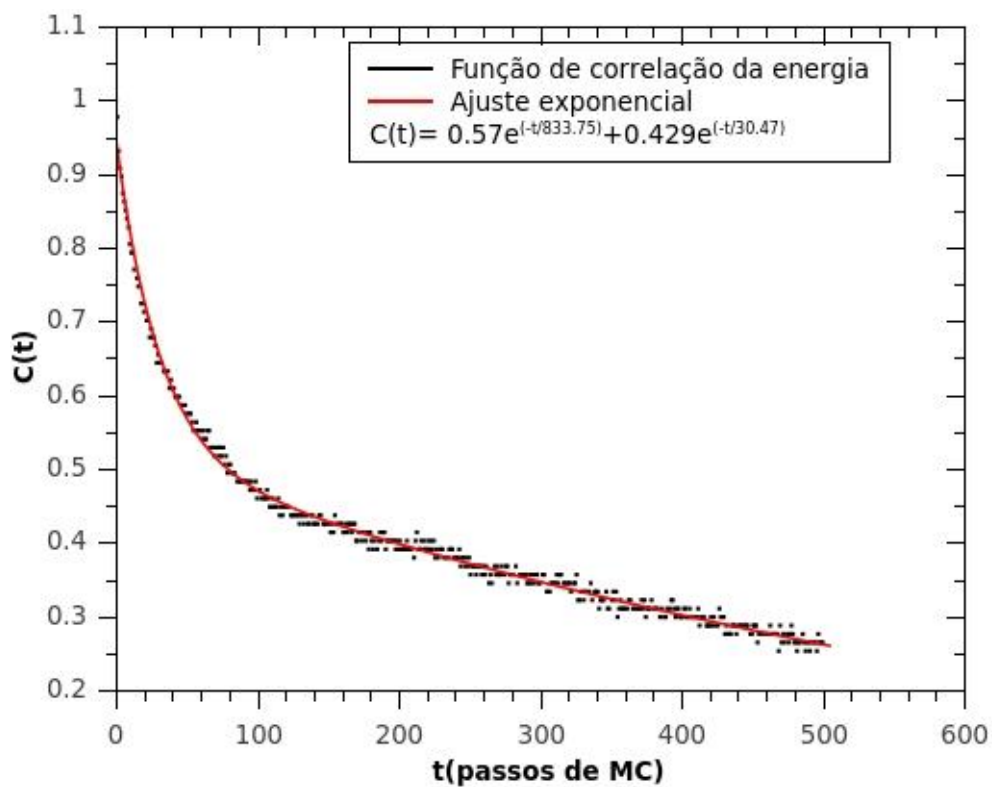


Figura 23 – Função de correlação da energia extraída durante o processo de simulação.

A análise das estruturas geradas durante a simulação mostra que para as moléculas confinadas o alinhamento é mantido. O estudo das ligações formadas ao longo da simulação revela que diferentes valores para as distâncias de ligações são obtidas. As estruturas geométricas das moléculas no interior apresentam flutuações em suas posições com consequência da temperatura e da interação com as outras moléculas de água. Desta forma adotou-se uma abordagem no sentido de obter a distância média para as ligações de hidrogênio. Usamos como critério a distância entre o átomo de oxigênio e o átomo de hidrogênio da molécula vizinha menor que 2 Å. A média para as ligações nas diferentes configurações foi analisada no gráfico da Figura 24. A análise da convergência, ou seja, a média calculada em cada nova configuração para 105 configurações resultou em  $1,760 \pm 0,011$  Å.

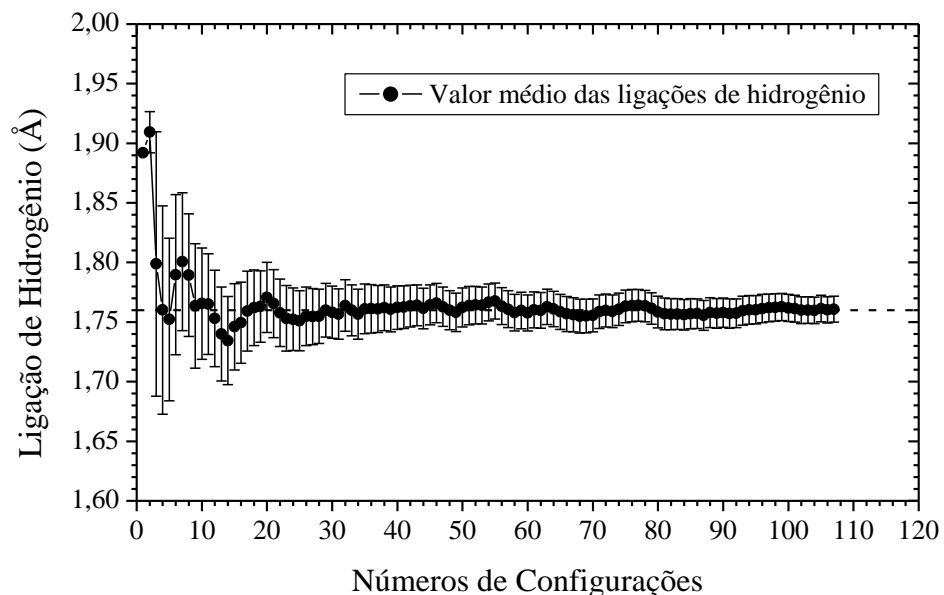


Figura 24 - Convergência da média das distâncias de ligação de hidrogênio em função do número de configurações.

Os resultados indicados para as distâncias de ligação e a análise das estruturas a partir da função distribuição radial indicam que as moléculas de água encontram-se confinadas no interior da estrutura do nanotubo e formam ligações de hidrogênio que apresentam variações devido aos efeitos de temperatura e que são modelados usando a metodologia de Monte Carlo. A seguir apresentaremos resultados para o momento de dipolo  $\mu(D)$  e da energia de interação  $E_{tubo-água}$  das moléculas de água confinadas no nanotubo e das moléculas exterior ao tubo.

### 6.3 Momento de Dipolo

Inicialmente discutiremos os resultados do momento de dipolo para as geometrias isoladas e em seguida discutiremos os valores obtidos das configurações gerados na simulação do nanotubo (6,6) em água. Na Tabela 4 apresentamos os resultados para as geometrias isoladas obtidas nos diferentes processos de otimização descritos na seção anterior. Para cada estrutura apresentamos o valor do momento de dipolo tubo e água, tubo e somente das águas a fim de determinar e quantificar a interação das moléculas de água confinadas com a parede no nanotubo. A análise inicial foi concentrada na diferença entre os valores para o momento de dipolo do sistema tubo-água e o valor do momento de dipolo para as moléculas de água confinadas. Para a estrutura obtida na otimização em nível B3LYP/SVP os valores obtidos para os momentos de dipolo do sistema nanotubo-água foram 5,64 (D); 5,70 (D) e 5,69 (D) respectivamente para os métodos B3LYP/SVP, PBE0/SVP e B3LYP/6-31G(d,p). Esses valores variam pouco com respeito aos tipos de funções base usadas e aos funcionais B3LYP e PBE0. É preciso mencionar que o conjunto de funções 6-31G(d,p) é cerca de 10% a 20% mais custoso computacionalmente comparado com as bases SVP. Comparando com os valores obtidos para o momento de dipolo das águas confinadas com os valores do nanotubo com as moléculas no interior observa-se uma variação de aproximadamente 60%, resultando em valores que variam de 14,36 (D) a 14,53 (D). Para a geometria PM3\* observa-se uma variação similar nos valores do momento de dipolo. Já no caso da geometria PM3 esta variação diminui aproximadamente para 47%. Pode-se afirmar que o efeito do nanotubo sobre as moléculas de água confinadas é blindar o valor do momento de dipolo das moléculas de água que se encontram confinadas no nanotubo. Resultados teóricos [47] usando o método *tight-binding* auto-consistente numa configuração semelhante a que utilizamos neste trabalho, seis moléculas de água em um nanotubo (6,6), obtém um dipolo total para as águas confinadas de  $13,48 \pm 1,28$  D.



Tabela 4 - Momento de Dipolo  $\mu(D)$  para as estrutura otimizadas.

Método /geometria	Nanotubo-água	Nanotubo	Água
Geometria B3LYP/svp*			
B3LYP/svp	5,64	0,26	14,37
PBE0/svp	5,70	0,27	14,36
B3LYP/6-31G(d,p)	5,69	0,26	14,53
Geometria PM3*			
B3LYP/svp	5,15	0,25	12,88
PBE0/svp	5,19	0,27	12,84
B3LYP/6-31G(d,p)	5,22	0,23	13,05
Geometria PM3			
B3LYP/svp	4,45	0,07	8,37
PBE0/svp	4,50	0,06	8,35

\*Estrutura geométrica do nanotubo foi mantida fixa durante o processo de otimização de geometria.

As configurações obtidas na simulação foram submetidas a cálculos usando o método B3LYP/svp. O mesmo conjunto de funções de base foi usado para descrever cada um dos três sistemas: nanotubo-água, nanotubo e água. Em cada configuração estudamos as contribuições para o momento das moléculas confinadas e das moléculas exteriores ao nanotubo. Numa primeira análise apresentamos os valores para o momento de dipolo do sistema formado pelo nanotubo e as seis moléculas de água. Estes resultados estão representados nos gráficos (Figura 25) e (Figura 26).

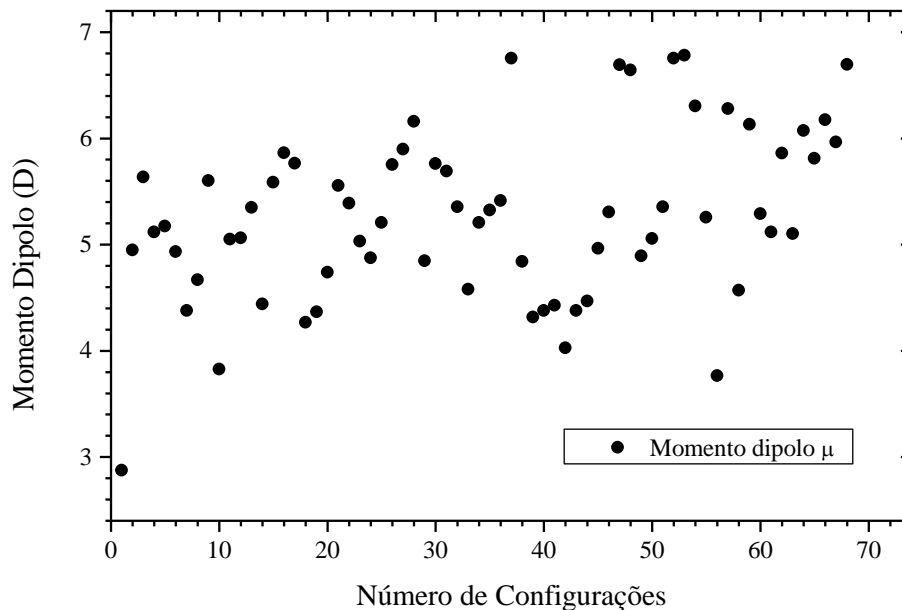


Figura 25 – Valores do momento de dipolo calculados para o sistema nanotubo com seis moléculas de água em relação ao número de configurações.

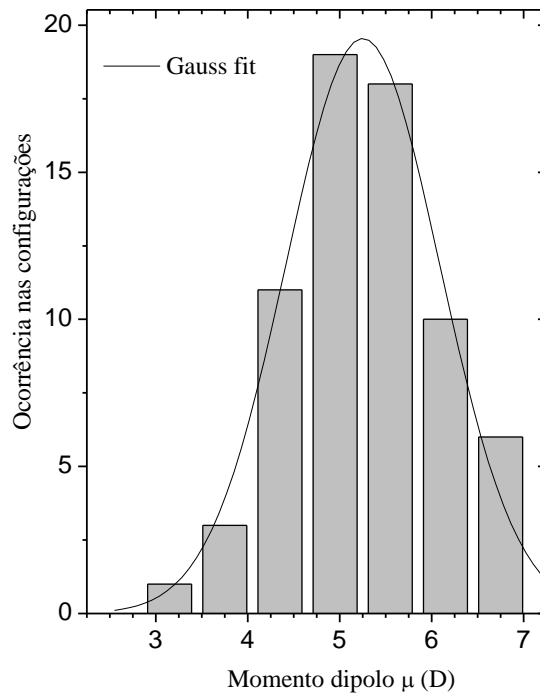


Figura 26 – Ocorrência do momento dipolo  $\mu$  para o nanotubo com seis moléculas de água.

Para o conjunto nanotubo e água representado na Figura 25, podemos observar que os valores apresentam uma variação de 3,9 a 6,8 D. Essa variação encontrada para as 60 configurações é resultado da temperatura e da interação com outras moléculas de água que leva a diferentes configurações das moléculas de água e a diferentes valores para o momento de dipolo. O gráfico da Figura 26 mostra o histograma da distribuição dos valores encontrados. Neste caso podemos ver que o pico do histograma está centrado em torno de 5,0 D, ou seja, boa parte das configurações apresenta um momento de dipolo que varia de 4,5 D a 5,5 D. Com base nesses resultados faz-se necessário uma análise da média e do número de configurações necessários para compor a média. Dessa forma, calculamos a média e o desvio padrão a cada nova configuração. O gráfico com a média e o desvio padrão em função do número de configurações está mostrado na Figura 27. Nesta figura podemos ver que com poucas configurações o desvio padrão medido pela barra de erro é grande, mas à medida que aumenta o número de configurações esse valor tende a um valor fixo. Pode-se observar que a partir da 45<sup>a</sup> configuração o valor médio do momento de dipolo varia pouco assim como o valor do desvio padrão. Para um total de 60 configurações obteve-se um valor médio de  $5,196 \pm 0,002$  D.

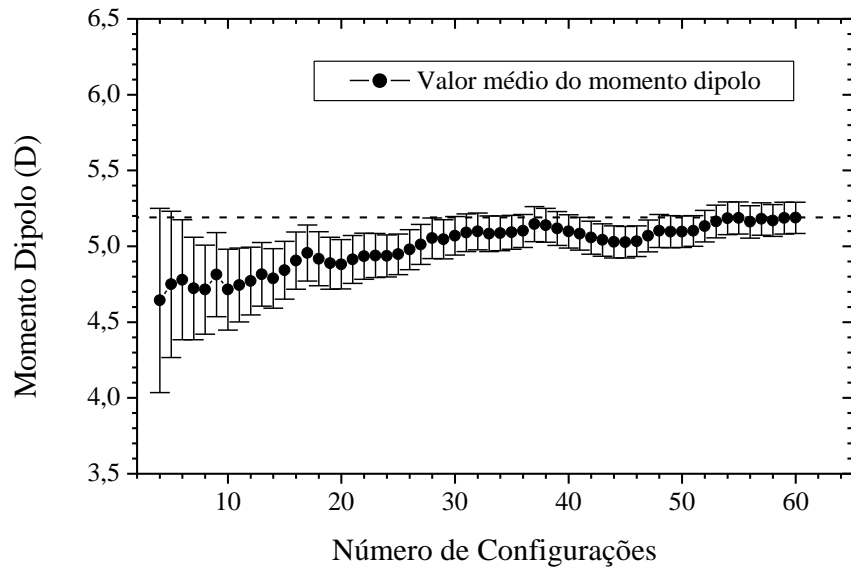


Figura 27 - Convergência do momento de dipolo do nanotubo com seis moléculas de água em relação ao número de configurações.

A análise da média e do desvio padrão foi também feita para o momento dipolo do nanotubo onde a variação é muito pequena como era esperado, pois a geometria do nanotubo permanece fixa durante a simulação. O valor final obtido foi de  $0,257 \pm 0,002$  D (Figura 28).

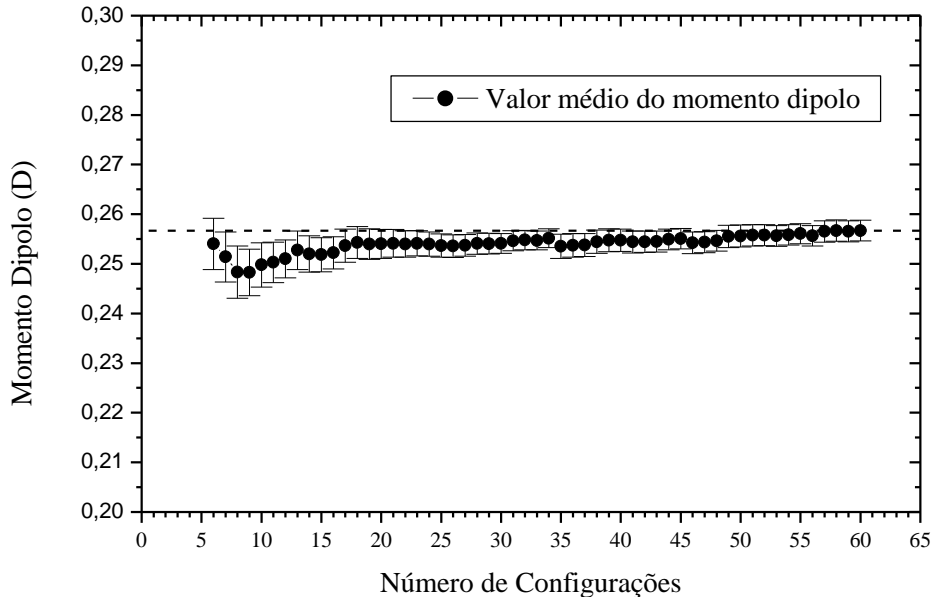


Figura 28 - Convergência do momento de dipolo do nanotubo em relação ao número de configurações.

A fim de entender a distribuição das cargas e a blindagem eletrostática já mencionada nos artigos [49, 53], fizemos a análise do momento dipolo das moléculas de água confinadas no nanotubo. Os valores obtidos foram representados no gráfico de médias da Figura 29. Neste caso o valor da média final foi de  $13,31 \pm 0,14$  D. Este valor é resultado do alinhamento

das moléculas e pode ser entendido como uma soma dos momentos de dipolo de cada uma das moléculas de água que tem valor de aproximadamente 2 D.

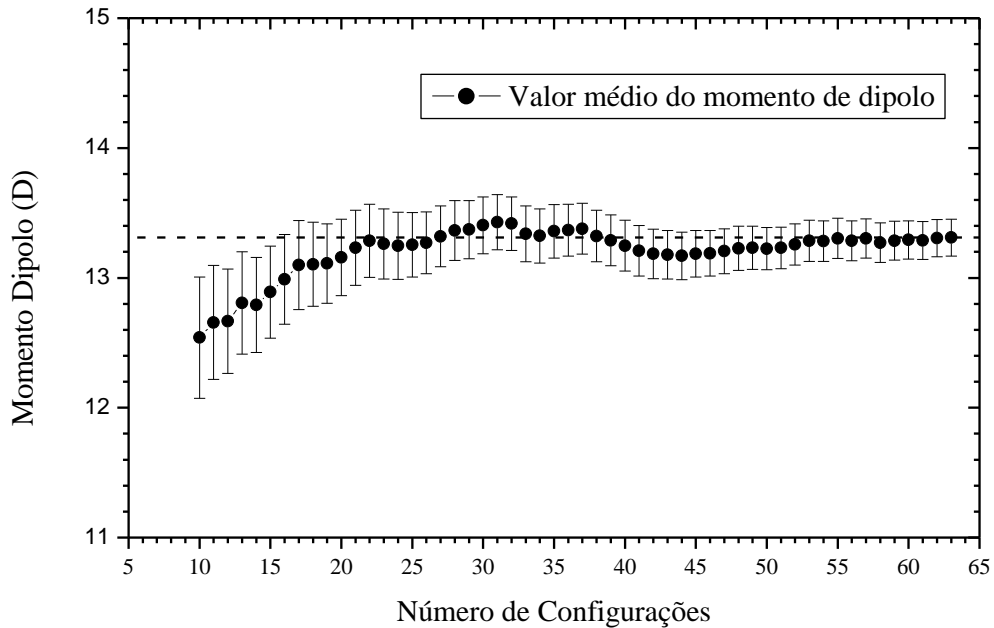


Figura 29 - Convergência do momento de dipolo das seis moléculas de água em relação ao número de configurações.

Comparando os valores dos momentos de dipolo obtidos para o sistema nanotubo-água e para as moléculas de água confinadas vemos que este varia de 13,3 D a 5,2 D; ou seja, as moléculas de água quando confinadas no tubo apresenta um momento de dipolo de 13,3 D que na presença da estrutura eletrônica do nanotubo é drasticamente reduzida para 5,2 D, uma variação de aproximadamente de 60%. Esta variação pode ser atribuída à blindagem eletrostática do tubo sobre o momento de dipolo das moléculas que ficam em seu interior e consequência da interação das moléculas de água no interior do tubo com a estrutura eletrônica do tubo. Desta forma faz-se necessário a análise de outras propriedades como a distribuição das cargas e a energia de interação a fim de evidenciar e qualificar a interação das águas confinadas com o nanotubo.

Nossa metodologia permite também a análise da interação das moléculas de água fora do nanotubo. A polarização induzida pelo solvente em geral aumenta o momento de dipolo do soluto de acordo com o observado em moléculas orgânicas.

A análise do efeito do ambiente, ou seja, das moléculas de solvente em torno do nanotubo, a polarização induzida pelo restante do solvente leva a um aumento no momento de dipolo do soluto. Inicialmente, é preciso levar em conta que agora estaremos usando um número maior de moléculas de água. Neste caso é necessário usar aproximações que possam descrever o efeito da polarização sem aumentar o tempo de cálculo, visto que o cálculo precisa

ser repetido para as sessenta configurações. A aproximação usada foi a da carga pontual, onde as moléculas de água exteriores ao tubo foram substituídas por cargas no centro de cada átomo de oxigênio e hidrogênios. Nesta aproximação, os elétrons das moléculas de água e a polarização do soluto sobre o solvente são desconsiderados. Em cada configuração, foi usado um total de 1800 moléculas de água. Os valores obtidos para cada uma das configurações foram representados no gráfico (Figura 30).

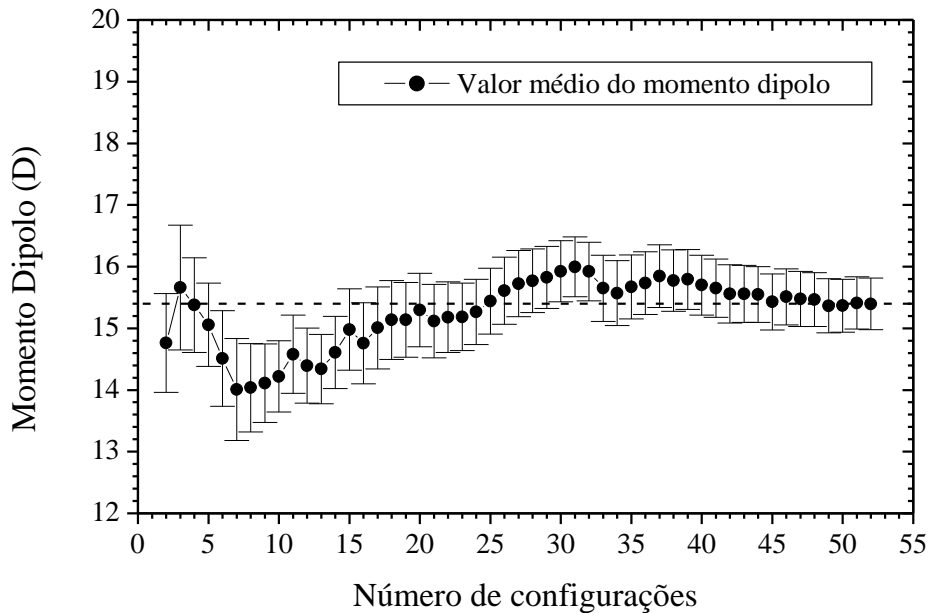


Figura 30 - Convergência do momento de dipolo do nanotubo-6águas em meio aquoso com relação ao número de configurações.

A partir da análise da convergência da média mostrada no gráfico acima, pode-se observar que o valor final do momento de dipolo, convergido para cinquenta e duas configurações é de  $15,4 \pm 0,4$  D. Este valor é cerca de três vezes o valor do momento de dipolo de 5,2 D obtido sem a presença das moléculas exteriores ao tubo.

A análise dos efeitos do solvente também foi feita considerando o solvente um dielétrico no modelo Cosmo descrito na seção sobre métodos de simulação. O valor convergido para o momento de dipolo foi de  $11,65 \pm 0,20$  D, após um total de setenta configurações.

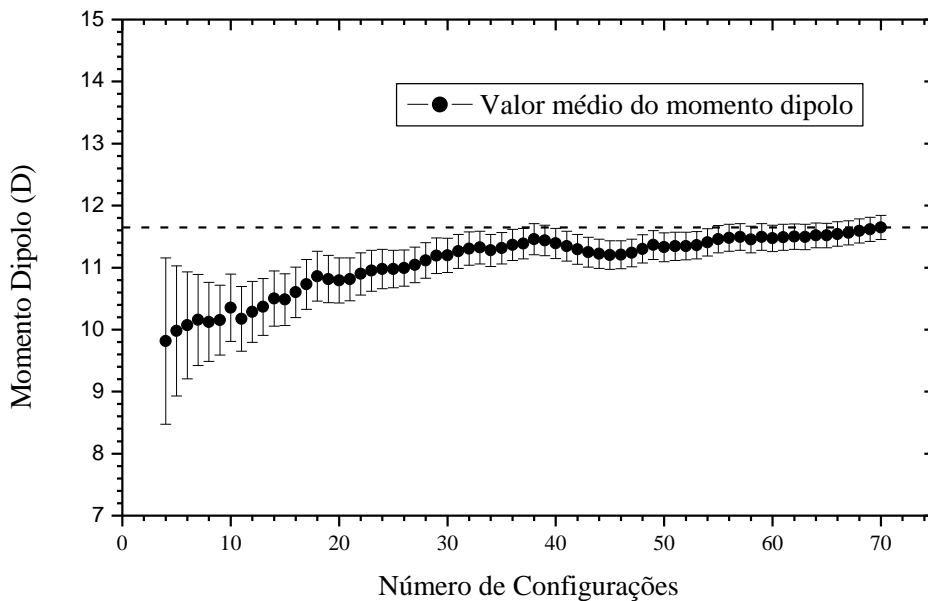


Figura 31 – convergência do momento de dipolo do nanotubo com as seis moléculas de água confinadas e o solvente no modelo dielétrico.

Os valores finais encontrados para o momento de dipolo, levando em conta as contribuições da interação com a parede do nanotubo e das moléculas de água fora do nanotubo estão resumidas na tabela abaixo. Pode-se observar que a variação obtida no momento de dipolo médio das estruturas geradas na simulação resulta da blindagem eletrostática da parede do nanotubo. Este efeito está relacionado a um deslocamento de carga induzido que faz reduzir o momento de dipolo médio a menos da metade do valor obtido para as seis moléculas de água confinadas. A análise da carga induzida será investigada com detalhe na próxima seção.

Tabela 5 – Comparação dos valores obtidos para o momento de dipolo considerando as diferentes contribuições.

Configurações estudadas	Momento de dipolo (D)
Seis Moléculas de água confinadas	13,31
Nanotubo com seis moléculas de água	5,20
Nanotubo com as seis moléculas de água e 1800 moléculas exteriores (solvente no modelo de cargas)	15,40
Nanotubo com as seis moléculas de água e o solvente no modelo Cosmo	11,65

## 6.4 Análise da Distribuição de Cargas

As cargas atômicas parciais são utilizadas nos campos de força para descrever a interação eletrostática em simulações de líquidos moleculares. Apesar da carga atômica parcial não se tratar de uma quantidade bem definida, já que não é um observável físico, existe uma variedade de métodos para estimar as cargas parciais que descrevem os momentos de multipolo de um sistema molecular. Neste trabalho, utilizamos o método CHELPG (*Charges from Electrostatic Potentials using a Grid based method*) proposto por Breneman e Wiberg (1990), citado por Vieira [40], que consiste basicamente num ajuste das cargas para reproduzir o potencial eletrostático molecular MEP (*Molecular Electrostatic Potential*):

$$V_{MEP}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}|} - \int \psi(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}', \quad (6-2)$$

Em um número finito de pontos ao redor da molécula. Neste método cria-se uma grade retangular de pontos ao redor da molécula, excluindo os pontos localizados dentro da esfera de Van der Waals centradas em cada átomo e calcula-se o potencial eletrostático em cada ponto desta grade. Em seguida, encontra-se o conjunto de cargas  $q_{\alpha}$  que minimiza a diferença entre o MEP e o potencial eletrostático.

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}|} \quad (6-3)$$

Gerado pelo conjunto de cargas  $q_{\alpha}$  localizadas nos sítios atômicos  $r_{\alpha}$ . O único vínculo adicional que deve existir neste ajuste de cargas é que a carga total deve ser igual à carga líquida da molécula que gera o potencial. Como Vieira [40] explica, em geral, as cargas calculadas utilizando neste método reproduzem muito bem o momento de dipolo da molécula e, por isto, esse será utilizado para o cálculo das cargas utilizadas como parâmetro em nossas simulações clássicas.

Neste trabalho analisamos a distribuição de cargas no nanotubo induzidas pelas moléculas no interior do tubo e das moléculas exteriores. A análise foi feita para cada secção transversal do nanotubo de acordo como ilustrado na Figura 32. Em cada secção, calculamos a média das cargas sobre cada átomo com respeito às configurações, em seguida todas as cargas de átomos de uma mesma secção são somadas. Assim a análise da distribuição de cargas ao longo do eixo do nanotubo pode ser analisada a transferência de carga com respeito a águas internas e externas ao nanotubo.

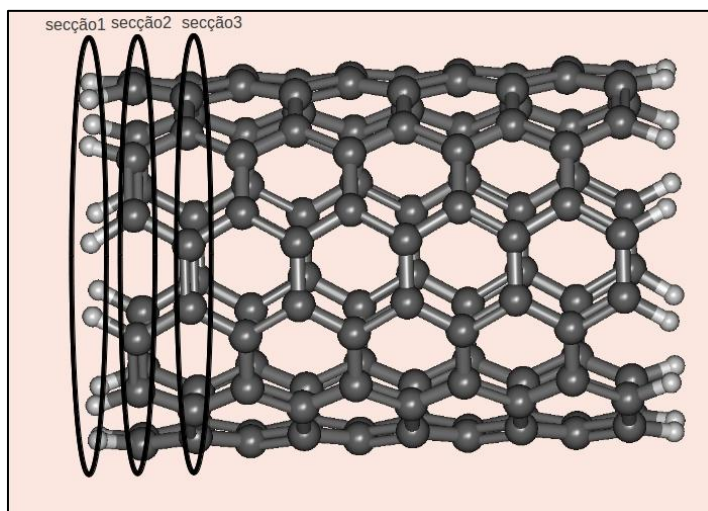


Figura 32 – Figura esquemática que ilustra as diferentes seções do nanotubo e o conjunto de átomos que compõem cada seção.

Na Figura 33 apresentamos a soma dos valores médio das cargas em cada seção. Nele podemos perceber que a maior variação das cargas está nas bordas do nanotubo. Este efeito está associado à presença das águas na borda do nanotubo.

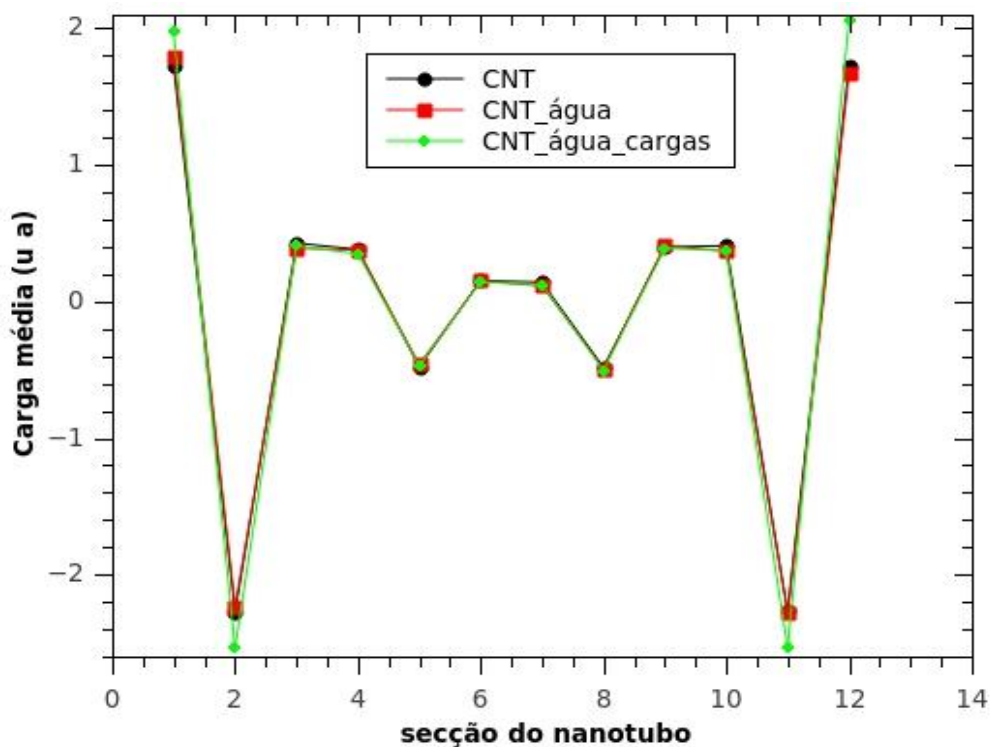


Figura 33 - Análise da distribuição de cargas em cada seção do nanotubo de acordo com a Figura 32.

A análise das cargas atômicas é feita considerando-se a convergência sobre todas as configurações. A seguir ilustramos esta convergência para um único átomo. Escolhamos para nossa ilustração o átomo de carbono C62 pertencente à seção 3. As figuras 34 e 35 apresentam o histograma e a convergência para o caso particular do átomo C62. Nesses



gráficos ilustramos a nossa análise que é repetida para todos os átomos que compõem o nanotubo.

No histograma temos uma região de máxima ocorrência na região entre -0,03 e -0,02 u.a, representado na Figura 34. A convergência o valor médio final para as 66 configurações está representada na Figura 35. Calculamos a média e o desvio para a carga no átomo C62 a cada nova configuração e o valor obtido após 66 configurações foi de -0,0224 u.a com um desvio padrão de  $\pm 0,0016$ . Outra informação importante obtida da análise das configurações, é que esse átomo apresenta uma convergência a partir da 50ª configuração. Este processo ilustrado para o átomo C62 é repetido para todos os átomos e ao final somam-se as cargas médias dos átomos pertencentes a cada secção e os valores estão ilustrados na Figura 33.

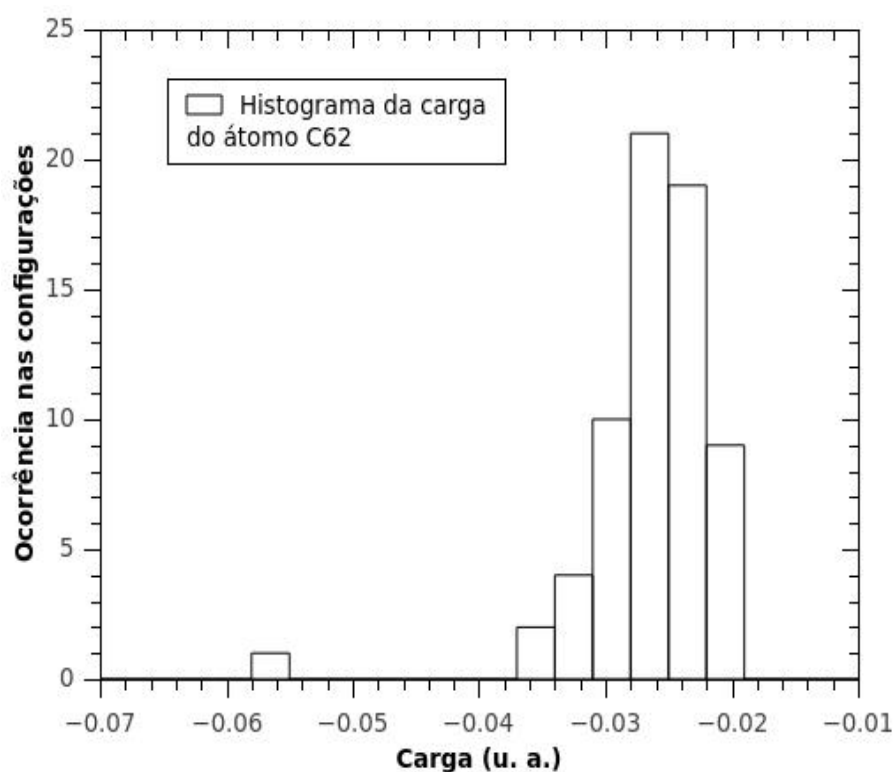


Figura 34 - Caso particular da carga no átomo C62.

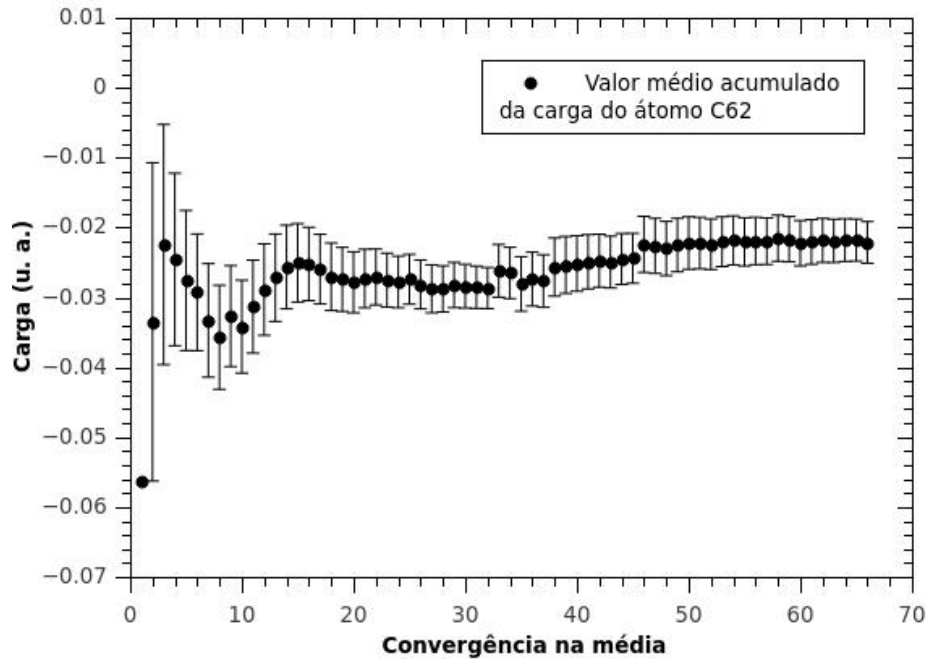


Figura 35 – Convergência da carga do átomo C62.

Na Figura 36 apresentamos a soma dos valores médios calculados para as cargas localizadas em cada secção. Pode-se observar o efeito da borda do nanotubo com um valor positivo das cargas para os átomos de hidrogênio e um valor negativo para as cargas dos átomos de carbono ligados a estes átomos de hidrogênio.

Nossa análise busca identificar possíveis variações na distribuição de carga o longo do eixo do nanotubo, por isso fizemos a análise da diferença entre as cargas do nanotubo com as moléculas de água e do nanotubo sem as águas, ou seja, queremos identificar a carga induzida pelas moléculas de água. No gráfico podemos observar essa variação positiva da variação de carga a esquerda nas secções 1 e 2 e uma variação negativa a direita nas secções 7, 8, 10, 11, 12, ou seja a parede nanotubo passa a ter mais negativo de um lado e positivamente carregado no outro lado. A migração das cargas é observada através da análise variação da carga devido à presença das moléculas de água no interior da carga. Somando a parte positiva ou a negativa chega-se a conclusão que o total desta variação foi de aproximadamente 0,13 u.a.

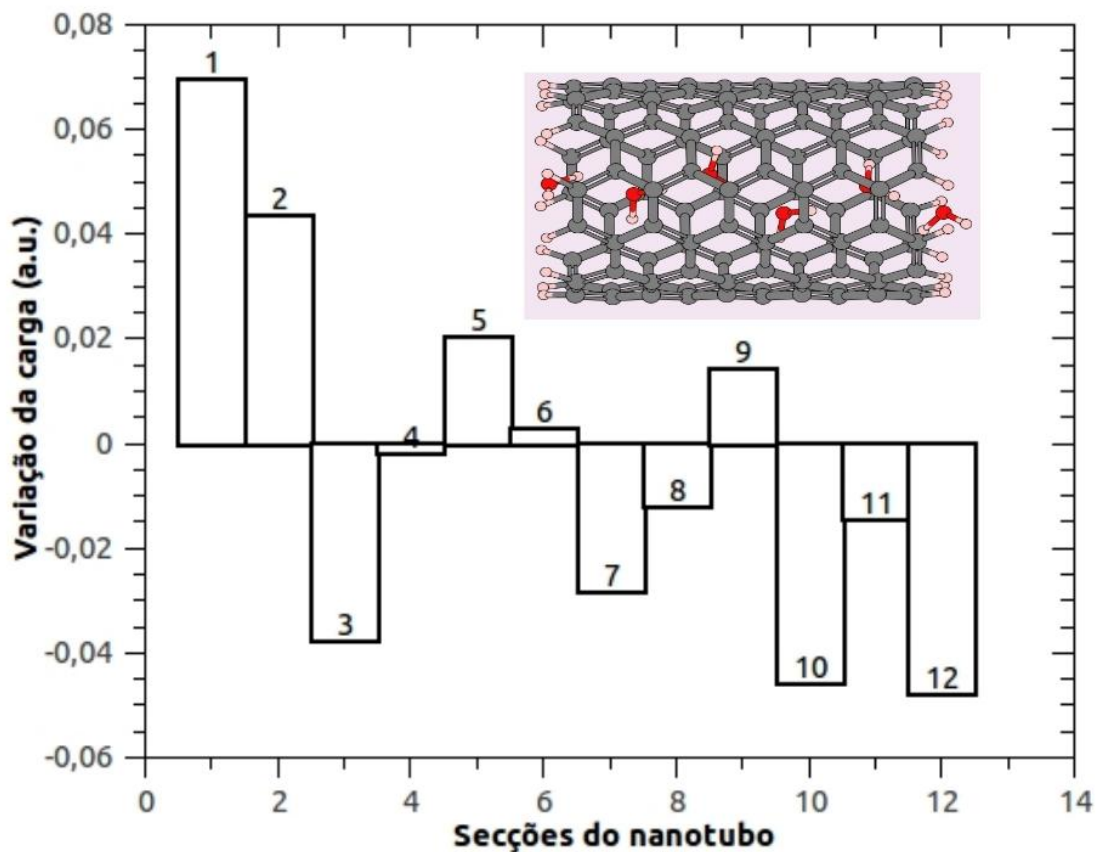


Figura 36- Diferença entre as cargas atômicas de cada secção do nanotubo com seis moléculas de água confinadas e do nanotubo isolado.

Os valores obtidos para a carga induzida na parede do nanotubo estão em acordo com a variação obtida para o momento de dipolo. Estes resultados indicam uma interação considerável entre as moléculas confinadas com o nanotubo. Na próxima seção iremos quantificar a energia de interação entre as moléculas de água e a parede do nanotubo.

## 6.5 Interação das Moléculas Confinadas e Energia

A análise da energia do sistema foi feita considerando a diferença entre o sistema nanotubo-água e as partes que compõem este sistema molecular o nanotubo e as águas separadas. Inicialmente apresentamos resultados para as geometrias otimizadas e em seguida os resultados para as diferentes configurações obtidas durante a simulação. Em nosso modelo os efeitos de temperatura e interações com as demais moléculas do solvente serão avaliadas além do termo correspondente a energia de Van der Waals. Foram adotados dois modelos: um que descreve a energia de interação entre nanotubo e o conjunto de seis moléculas de água, que chamamos energia de acoplamento,  $E_{acoplamento}$ , e o outro modelo que descreve a

energia entre o nanotubo e as moléculas de água, que denominamos energia de interação,  $E_{interação}$ . As expressões para cada um dos modelos estão descritas a seguir:

$$E_{acoplamento} = E_{nanotubo-água} - (E_{nanotubo} + E_{água}) \quad (6-4)$$

$$E_{interação} = E_{nanotubo-água} - (E_{nanotubo} + 6 \cdot E_{água}) \quad (6-5)$$

Resultados preliminares indicam que existe uma energia de interação fraca entre os elétrons  $\pi$  da parede do nanotubo com as moléculas contidas nele. Esse acoplamento é fraco e não existe a formação de ligação química, desta forma a interação de dispersão passa ter um papel importante na interação. Para a energia de interação obtidos por Wang e colaboradores [54] usando a metodologia do funcional da densidade indicaram que este valor é da ordem 0,1 eV para um nanotubo (6,6) com um diâmetro de aproximadamente 0,8 nm..

Os resultados apresentados para a energia de acoplamento e de interação estão representados na tabela (Tabela 6). Os valores calculados para a energia de acoplamento interação e componente da interação de Van der Waals nos indicam que a energia de dispersão é parte importante da energia de total de interação, compreende cerca de 30% a 40% da energia total de interação da água confinada com o nanotubo. A análise dos valores revela que a energia de Van der Waals apresenta valores próximos, e na maioria dos casos um pouco superiores, aos valores obtidos para a energia de acoplamento, como pode ser visto na primeira e segunda colunas da Tabela 6. Para a geometria B3LYP/svp parcialmente otimizada encontramos valores superiores para a energia de Van der Waals nos cálculos em que foram usados as bases B3LYP/svp e B3LYP/6-31G(d,p), respectivamente segunda e terceira linhas da Tabela 6.

Tabela 6 – Valores para a energia de acoplamento e interação e componente da energia de Van der Waals.

Método /geometria	Energia de Acoplamento (kcal/mol)	Van der Waals (kcal/mol)	Energia de Interação
Geometria B3LYP/SVP*			
B3LYP/SVP	-34,22	-39,51	-100,46
PBE0/SVP	-30,67	-27,66	-98,57
B3LYP/6-31G(d,p)	-33,68	-39,45	-89,39
Geometria PM3*			
B3LYP/SVP	-37,81	-37,55	-99,98
PBE0/SVP	-34,60	-26,70	-94,75
B3LYP/6-31G(d,p)	-38,13	-37,55	90,88
Geometria PM3			
B3LYP/SVP	-36,11	-35,35	-85,36
PBE0/SVP	-33,55	-25,24	-81,31

\*Estrutura geométrica do nanotubo foi mantida fixa.

Durante a simulação as estruturas do nanotubo com as seis moléculas de água confinadas foram selecionadas e submetidas a cálculos de primeiros princípios com o objetivo de obter a energia de interação e acoplamento nanotubo a água confinada para todas as estruturas. Para cada configuração que selecionamos na simulação calculamos a energia total para o nanotubo-água, nanotubo e para as moléculas de água confinadas todas com o mesmo número de funções bases. A energia de interação foi calculada usando a equação (6-4) e a energia de acoplamento foi calculada de acordo com a equação (6-5). Os valores para cada estrutura foram calculados e apresentaram uma variação considerável, o mínimo valor foi 24 e o máximo 36 kcal/mol. No histograma (Figura 37) podemos a ocorrência dos valores de energia de acoplamento em função da energia. O máximo da ocorrência dos valores está localizada em torno de 30 kcal/mol e grande parte dos valores da energia de acoplamento das estruturas geradas na simulação está na faixa de energia de 28 a 32 kcal/mol.

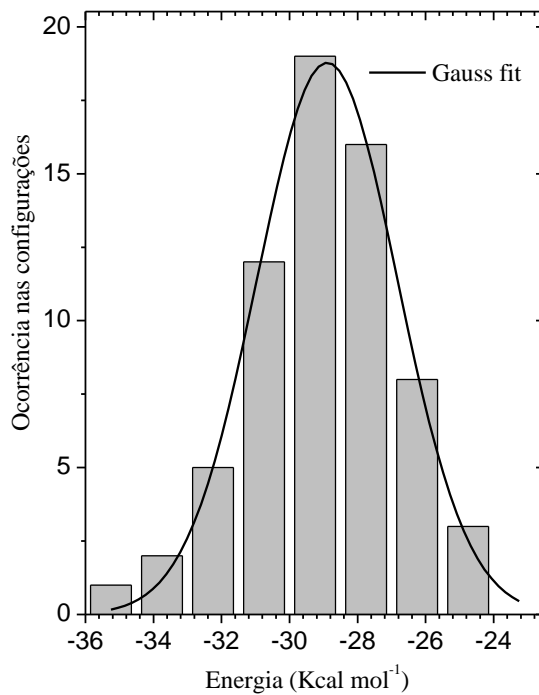


Figura 37 – Histograma das energias de interação calculadas usando cada uma das configurações.

Para o cálculo do valor médio da energia de interação seguimos a mesma metodologia já adotada para o momento de dipolo. A cada configuração calculamos a média e o desvio padrão e com o resultado temos um gráfico da média da energia e seu valor de desvio padrão pelo número de configurações tal como podemos ver na Figura 39. Podemos ver nesse gráfico a convergência do valor médio da energia de interação com respeito ao número de estruturas. O valor de energia de interação tem uma variação grande com poucas configurações, mas à medida que o número de configurações aumenta observa-se que esta energia tende a um valor constante. Pode-se observar que a partir de 45 configurações a energia de interação não varia

mais e o valor final para a energia de interação obtida foi de  $29,0 \pm 0,5$  kcal/mol com um desvio padrão de 2,1 kcal/mol. Este valor dá um total de 4,8 kcal/mol por molécula de água. A energia de interação do nanotubo com as moléculas de água é bem superior, apresentando um  $76,5 \pm 0,8$  kcal/mol (Figura 40). Este valor é aproximadamente 47,0 kcal/mol superior a energia de acoplamento o que revela a importância da interação entre as moléculas da água confinadas. Usando este valor como referência pode-se inferir o valor médio para a energia de cada ligação de hidrogênio formado do interior do nanotubo. Considerando que são cinco as ligações de hidrogênio formadas pelas seis moléculas de água, temos um valor médio de 9,4 kcal/mol por cada ligação de hidrogênio formada pelas moléculas de água. Este valor está levemente superior aos valores calculados usando para a energia da ligação do dímero de moléculas de água usando as funções de base semelhantes SVP e 6-31G(d,p). Pode-se notar que a energia de ligação de hidrogênio diminui por cerca de 20% quando funções difusas são incluídas no cálculo das pelas funções 631++G(d,p) e 6311++G(d,p) na tabela abaixo:

Tabela 7 - Energia de ligação para o dímero de água

Função de base para o cálculo	Energia de ligação (kcal/mol)	Energia do termo de Van der Waals (kcal/mol)
B3LYP/631G(d,p)	8,29	0,69
B3LYP/SVP	9,05	0,70
B3LYP/631++G(d,p)	6,35	0,64
B3LYP/6311++G(d,p)	6,44	0,64

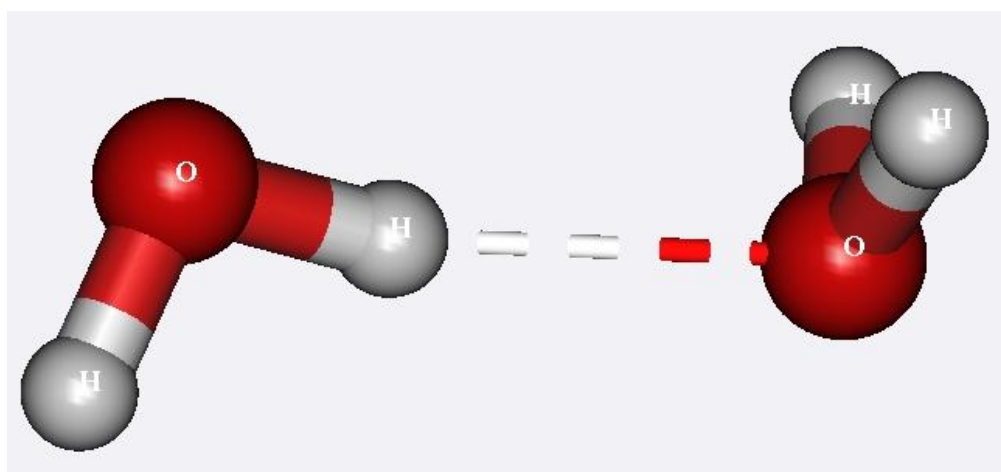


Figura 38 - A figura ilustra o dímero de moléculas de água formando uma ligação de hidrogênio.

A análise do efeito de solvente na energia de acoplamento e interação foi feita considerando o modelo COSMO descrito na seção 4.1. Os valores obtidos para a energia de acoplamento após o cálculo da média resultou em  $29,67 \pm 0,24$  kcal/mol (Figura 41). Este

valor é levemente superior quando comparamos com o valor 29,0 kcal/mol obtido para o mesmo conjunto de estruturas onde desconsideramos a interação com as moléculas exteriores ao tubo. A energia de interação também apresenta um pequeno acréscimo saindo de 76,5 para  $86,47 \pm 0,57$  kcal/mol, (Figura 42). Os gráficos das Figuras 43 e 44 indicam a convergência da energia de acoplamento e energia de interação é atingida com as 45 configurações. A contribuição observada da solvatação é superior a 10%. Este aumento na energia de interação está relacionado a solvatação do solvente em torno do nanotubo, ao aumento do momento de dipolo induzido devido as moléculas de água exteriores ao nanotubo.

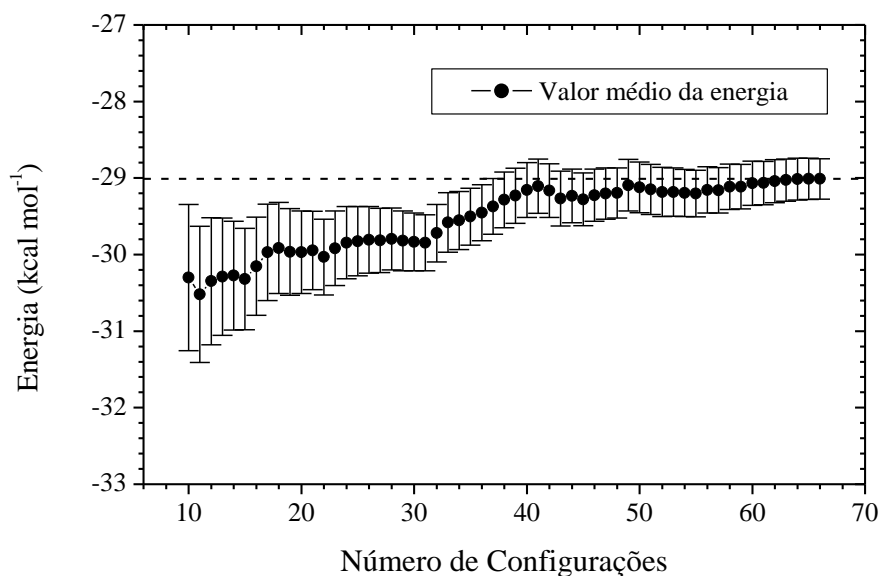


Figura 39 - Valor médio da energia de acoplamento do nanotubo com seis moléculas de água em relação ao número de configurações.

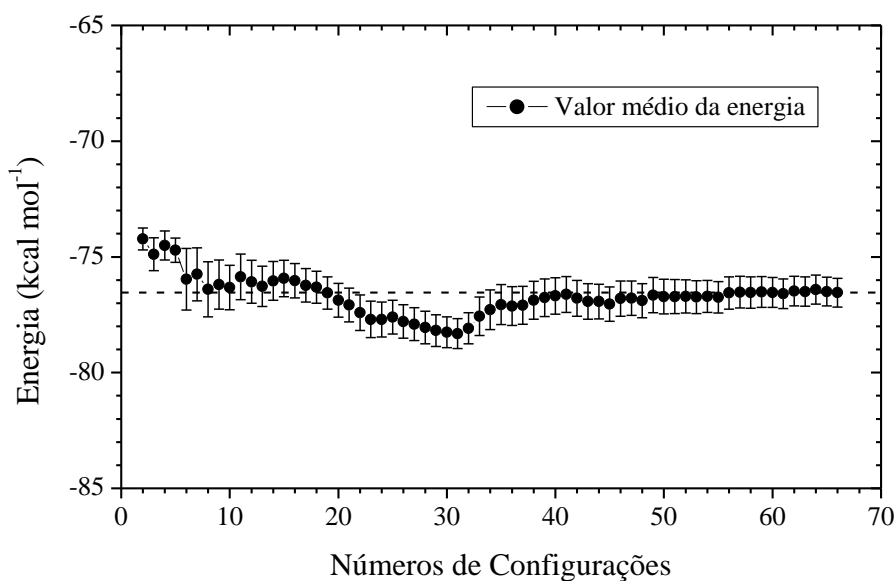


Figura 40- Valor médio da energia de interação do nanotubo com seis moléculas de água em relação ao número de configurações.

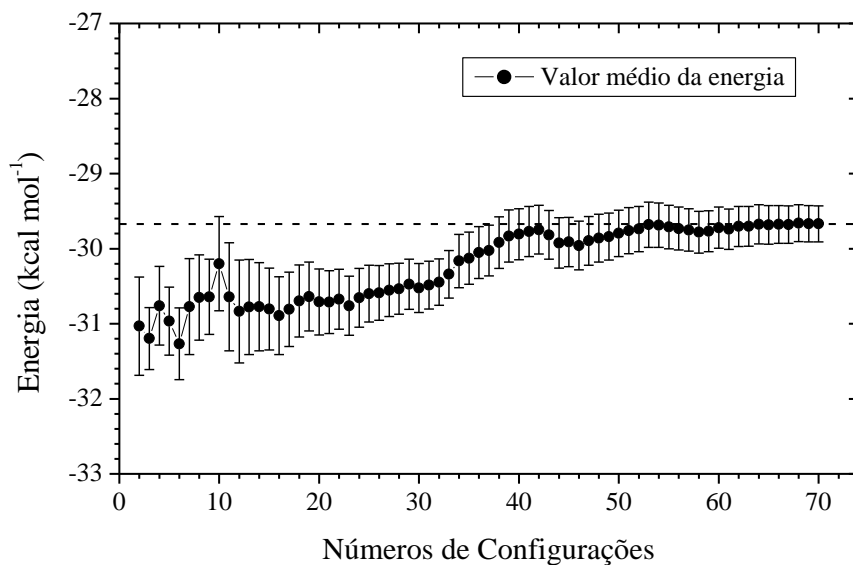


Figura 41 - Valor médio a energia de acoplamento do nanotubo com seis moléculas de água em meio aquoso com relação ao número de configurações.

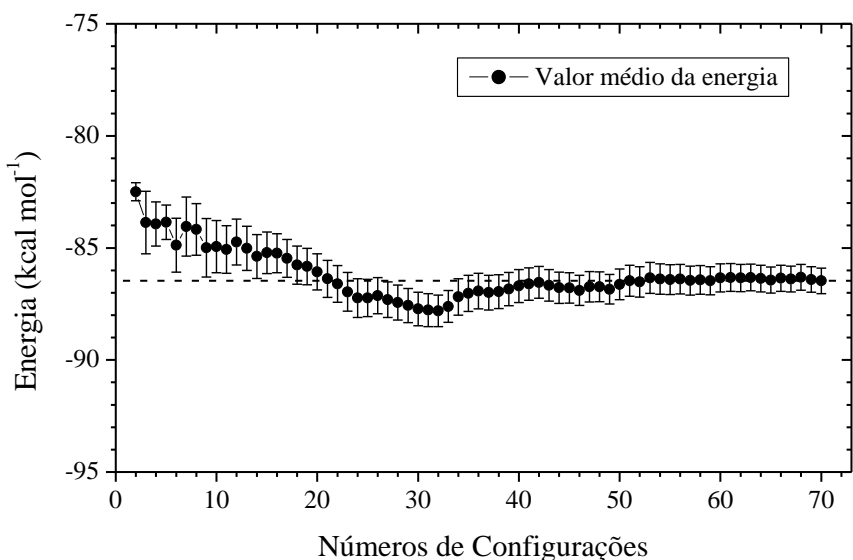


Figura 42 - Valor médio a energia de interação do nanotubo com seis moléculas de água em meio aquoso com relação ao número de configurações.

Fizemos também a análise da contribuição da energia de Van der Waals na energia de acoplamento e energia de interação. Os gráficos das Figuras 43 e 44 mostram a convergência para a energia de acoplamento e interação. Observa-se a rápida convergência da energia de Van der Waals. Para a energia de acoplamento obtivemos um valor convergido de  $35,0 \pm 0,2$  kcal/mol.



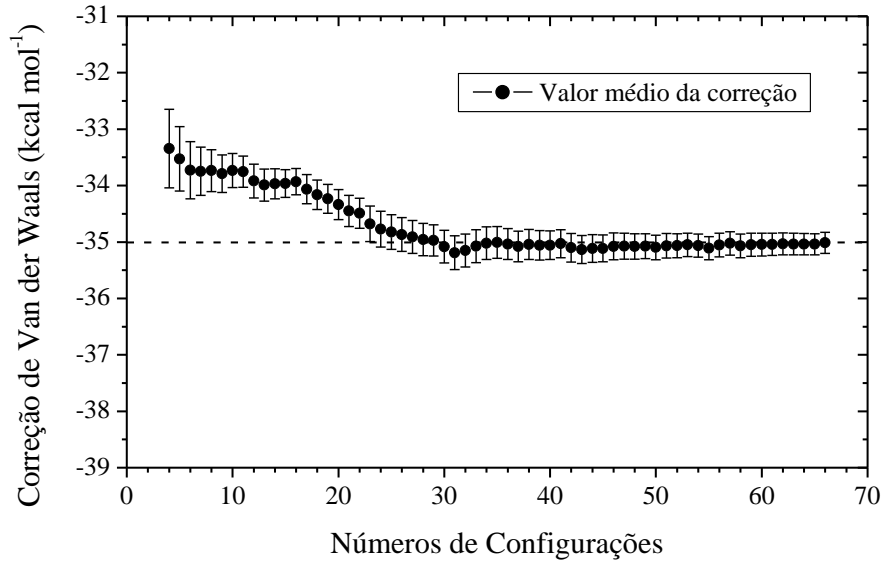


Figura 43 – Energia de acoplamento com a correção de Van der Waals com relação ao número de configurações

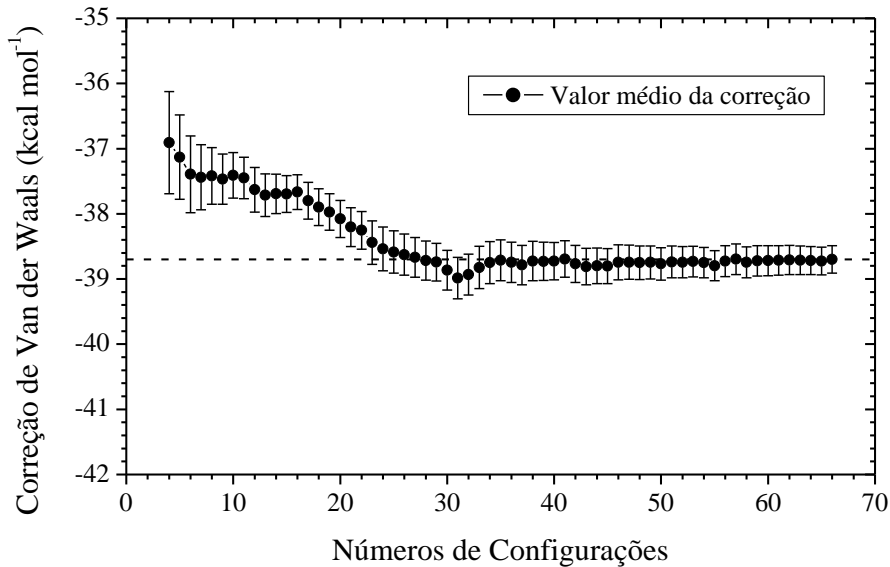


Figura 44 - Energia de interação com a correção de Van der Waals com relação ao número de configurações

Os valores apresentados na Tabela 8 são um resumo dos principais resultados obtidos para a energia de acoplamento e interação das moléculas de água confinadas e o nanotubo. O aumento da energia de interação comparado com a energia de acoplamento é de aproximadamente de 47,5 kcal/mol para o caso em que não consideramos a interação com as moléculas de água exteriores ao nanotubo. Esta variação sobe para 57 kcal/mol quando a solvatação e as moléculas exteriores ao nanotubo são consideradas. A variação entre estas duas quantidades de energia, atribuída as ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de água confinadas, nos indica que temos da ordem de 9 kcal/mol por ligação de hidrogênio formada entre moléculas de água confinadas e 11 kcal/mol por ligação de hidrogênio quando consideramos a solvatação.

Tabela 8 - Resumo dos valores para a energia de interação e acoplamento obtidas após a análise de convergência

	Energia de acoplamento	Energia de ligação
Gás	29,0	76,5
Solução	29,6	86,5

## 7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação usamos a combinação de simulação clássica de Monte Carlo e métodos *ab initio* para o estudo da inclusão de moléculas de água no interior de um nanotubo finito. Foram investigados os efeitos de temperatura e interação das moléculas do solvente com o nanotubo nas propriedades eletrônicas e energéticas do sistema. Nossos resultados mostram que a inclusão de moléculas de água leva ao confinamento e a formação de ligações de hidrogênio entre moléculas e interação das moléculas de água com a parede do tubo. A orientação das moléculas confinadas leva ao um acoplamento no momento de dipolo dessas moléculas resultando num dipolo total que é a soma dos dipolos individuais. A interação com as paredes do nanotubo leva a uma drástica redução do momento de dipolo, ou seja, no nanotubo é gerado um momento de dipolo reverso que parcialmente anula o momento de dipolo gerado pelas moléculas de água. A partir da análise da média das estruturas geradas na simulação podemos observar que essa redução é da ordem de 60%. A redistribuição da carga elétrica calculada em cada átomo do nanotubo está em acordo com a observação feita para o momento de dipolo. A integração dessa distribuição de carga confirma a blindagem eletrostática observada através da migração de carga de aproximadamente 0,13 *e* na parede do nanotubo. Este fato compensa o dipolo induzido pelas moléculas de água confinadas resultando num dipolo final menor.

O efeito da solução, ou seja, das moléculas exteriores ao tubo, revelou que o efeito da blindagem eletrostática é suprimido, sendo agora a redução no momento de dipolo da ordem de 15%. Nossa análise revelou que os efeitos de borda do nanotubo passam a ser dominantes.

A análise da energia de interação das moléculas confinadas no nanotubo nos indicou um valor de aproximadamente 76 kcal/mol o que resulta num valor de aproximadamente 12 kcal/mol por molécula. Considerando o efeito de solvente temos um aumento dessa energia para 86 kcal/mol e com 14 kcal/mol por molécula um aumento de aproximadamente 11 %. A interação de Van der Waals resultou em um valor de aproximadamente 39 kcal/mol correspondendo a aproximadamente 50% da energia de interação. Através da análise da energia de acoplamento, pudemos identificar e quantificar a energia de interação entre as moléculas de água e o nanotubo, nosso valor obtido para essa interação e da ordem de 29 kcal/mol e esse valor é devido à interação de Van der Waals existente.

Pretende-se continuar a análise do efeito de solvente e incluindo uma descrição que considera interações específicas do solvente, especialmente para as moléculas não confinadas.

## 8 REFERÊNCIAS

- [1] S. Iijima, *Nature*, vol. 354, p. 56, 1991.
- [2] R. P. Feazell, N. Nakayama-Ratchford, H. Dai e S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 8438, 2007.
- [3] A. Alexiadis e S. Kassinos, “Molecular Simulation of Water in Carbon Nanotubes,” *Chemical Reviews*, vol. 108, n. 12, pp. 5014-5034, 2008.
- [4] Y. Gogotsi, A. G. Yazicioglu, J. A. Libera e C. M. Megaridis, “In situ multiphase fluid experiments in hydrotherma carbon nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, pp. 1021-1023, 2001.
- [5] N. Naguib, H. Ye, Y. Gogotsi, A. G. Yazicioglu, C. M. Meagaridis e M. Yoshimura, “Observation of Water Confined in Nanometer Channels of Closed Carbon Nanotubes,” vol. 4, n. 11, pp. 2237-2243, 2004.
- [6] J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy e O. Bakajin, “Fast Mass Transport Through,” *Science*, vol. 312, p. 1034, 2006.
- [7] M. F. F. Chaplin, “Structuring and Behaviour of Water in Nanochannels and Confined Spaces,” em *Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes*, L. Dunne e N. Manos, Eds., Springer Netherlands, 2009, pp. 241-255.
- [8] S. Vaitheeswaran, H. Yin, J. C. Rasaiah e G. Hummer, “Water clusters in nonpolar cavities,” *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 101, n. 49, pp. 17002-5, Novembro 2004.
- [9] M. Karplus e J. A. McCammon, *Nature Struct. Biol.*, vol. 9, n. 9, Setembro 2002.
- [10] M. P. Allen e D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [11] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, New York: Academic Press, 1994.
- [12] M. V. Fernandez-Serra, G. Ferlat e E. Artacho, *Mol. Simulation*, p. 361, 2005.
- [13] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva e A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science*, vol. 306, p. 666, 2004.
- [14] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. OBrien e R. E. Smalley, *Nature*, vol. 318, p. 162, 1985.
- [15] A. K. Geim e K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.

- [16] T. Ando, "The electronic properties of graphene and carbon nanotubes," *NPG Asia Materials*, vol. 1, pp. 17-21, Outubro 2009.
- [17] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, London: Imperial College Press, 1998.
- [18] S. Iijima, *Nature*, vol. 363, pp. 603 - 605, 1993.
- [19] J. C. Charlier e X. Blase, "Electronic and transport properties of nanotubes," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 79, n. 2, Abril - June 2007.
- [20] C. Journet e P. Bernier, "Production of Carbon Nanotubes," *Appl. Phys A*, vol. 67, pp. 1-9, 1998.
- [21] H. M. Rummeli, C. Kramberger e et al, *Nanotechnology*, vol. 17, p. 5469, 2006.
- [22] M. S. Dresselhaus e G. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, New York, NY: Springer, 2000.
- [23] N. H. Morgon e K. Coutinho, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [24] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos Simulação Computacional*, São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- [25] D. A. McQuarrie e J. D. Simon, *Physical Chemistry: a molecular approach*, Sausalito: University Science Books, 1997.
- [26] N. H. Morgon e R. Custodio, "Teoria do Funcional de Densidade," *Química Nova*, vol. 18, n. 1, pp. 44-55, 1995.
- [27] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett*, n. 45, p. 566, 1980.
- [28] C. Filippi e C. J. Umrigas, *The Journal of Chemical Physics*, n. 100, p. 1290, 1994.
- [29] A. D. Becke, *Physical Review A*, n. 38, p. 3098, 1988.
- [30] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Physical Review B*, n. 98, p. 5648, 1988.
- [31] M. Born, *Z. Phys*, vol. 1, pp. 45-48, 1920.
- [32] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, vol. 2, p. 351, 1934.
- [33] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 58, p. 1486, 1936.
- [34] A. Klamt e G. Schuurmann, "COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient," *J. Chem.*

*Soc., Perkin Trans. 2*, pp. 799-805, 1993.

- [35] M. A. Chagas, *Efeitos do Solvente em Transições de Transferência de Carga Metal-Ligante em Complexo de Rutênio(II) e suas Interações com Cisteína, Glutamina e Guanina*, Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2014.
- [36] V. E. Barlette e L. C. G. Freitas, “Termodinâmica estatística de líquidos com o método de Monte Carlo. I. Metodologia,” *Química Nova*, vol. 2, pp. 254-262, março 1999.
- [37] K. Coutinho, “Método Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos,” em *Livro de Resumos da VI Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*, 2000, pp. 48-73.
- [38] L. C. G. Freitas, A. F. d. Moura e V. E. Barlette, “O Método de Monte Carlo: Aplicações no Estudo de Líquidos e Soluções,” em *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, São Paulo, SP: Livraria da Física, 2007, pp. 383-411.
- [39] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller, *J.Chem. Phys.*, vol. 21, p. 1087, 1953.
- [40] V. M. Vieira, *Estudo das Propriedades Espectroscópicas de Moléculas Orgânicas em Solução Utilizando a Combinação do Modelo Contínuo PCM e o Método Sequencial QM/MM*, Tese de Doutorado – Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.
- [41] K. Coutinho e S. Canuto, “Solvent Effects from a Sequential Monte Carlo - Quantum Mechanical Approach,” em *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 28, P. Löwdin, J. R. Sabin, M. C. Zerner, J. Karwowski e M. Karelson, Eds., Academic Press, 1997, pp. 89-105.
- [42] K. Coutinho e S. Canuto, “Solvent effects in emission spectroscopy: A Monte Carlo quantum mechanics study of the n-Pi\* shift of formaldehyde in water,” *J. Chem. Phys.*, vol. 113, pp. 9132-9139, 2000.
- [43] S. Grimme, *Journal of Computational Chemistry*, vol. 27, n. 15, pp. 1787-1799, 2006.
- [44] A. D. Becke e E. R. Johnson, *Journal Chemical Physics*, vol. 123, p. 154101, 2005.
- [45] S. Grimme, S. Ehrlich e L. Goerick, “Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory,” *Journal of Computational Chemistry*, pp. 1456-1465, 2011.
- [46] C. T. White, D. H. Robertson e J. W. Mintmire, *Physical Review B*, vol. 47, p. 5485, 1993.

- [47] D. Lu, Y. Li, S. V. Rotkin, U. Ravailoi e K. Schulten, *Nano Letter*, vol. 4, n. 12, pp. 2383-2387, 2004.
- [48] E. F. Laschuk, *Novo Formalismo Semiempírico para Cálculos Químico-Quânticos*, 2005.
- [49] F. Moulin, M. Devel e S. Picaud, "Molecular dynamics simulations of polarizable nanotubes interacting with water," *PHYSICAL REVIEW B*, pp. 165401-165407, 2005.
- [50] H. C. Georg e S. Canuto, "Electronic Properties of Water in Liquid Environment. A Sequential QM/MM Study Using the Free Energy Gradient Method," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116, pp. 11247-11254, 2012.
- [51] V. Ludwig, K. Coutinho e S. Canuto, "A Monte Carlo-quantum mechanics study of the lowest  $n-p^*$  and  $p-p^*$ ," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, p. 5557, 2007.
- [52] V. Ludwig, Z. M. da Costa, M. S. do Amaral, A. C. Borin, S. Canuto e L. Serrano-Andrés, "Photophysics and photostability of adenine in aqueous solution: A theoretical study," *Chemical Physics Letters*, vol. 492, pp. 164-169, 2010.
- [53] C. Y. Won e N. R. Aluru, "Structure and Dynamics of Water Confined in a Boron Nitride Nanotube," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 1812-1818, 2008.
- [54] L. Wang, J. Zhao, F. Li, H. Fang e J. P. Lu, "First-Principles Study of Water Chains Encapsulated in Single - Walled Carbon Nanotube," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n. 14, pp. 5368-5375, 2009.
- [55] V. R. Coluci, S. O. Dantas, A. Jorio e D. S. Galvão, *Physical Review B*, vol. 75, p. 075417, 2007.
- [56] V. Ludwig, K. Coutinho e S. Canuto, *Phys. Chem. Chem*, p. 4907, 2007.
- [57] C. M. Breneman e K. B. J. Wiberg, *Comp. Chem*, vol. 11(3), pp. 361-373, 1990.
- [58] H. D. C. Georg, *Efeito do Meio em Propriedades Conformacionais*, São Paulo, 2006.
- [59] M. Moulin, M. Devel e S. Picaud, *Physical Review B*, vol. 71, p. 165401, 2005.
- [60] K. Toukan e A. Rahman, *Physical Review B*, vol. 31, pp. 2643-2647, 1985.
- [61] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera e T. P. Straatsma, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, p. 6269-6271, 1987.
- [62] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren e J. Hermans, pp. 331-342, 1981.