

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

ESTUDO DA INTERAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO E  
NITRETO DE BORO FUNCIONALIZADOS COM A MOLÉCULA DE CO<sub>2</sub>

EDSON NUNES COSTA PAURA

**Orientador:** Prof. Ricardo Gargano

**Co-orientador:** Prof. Wiliam Ferreira da Cunha

Brasília, 8 de abril de 2014

**ESTUDO DA INTERAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO E  
NITRETO DE BORO FUNCIONALIZADOS COM A MOLÉCULA DE CO<sub>2</sub>**

**EDSON NUNES COSTA PAURA**

Tese de Doutorado apresentada ao  
Instituto de Física da Universidade  
de Brasília como parte dos requisitos  
necessários para a obtenção do título  
de Doutor em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Gargano (Orientador-UnB)

Prof. Dr. Vincenzo Aquilanti – *UNIPG*

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Silvette Coradi Guerini – *UFMA*

Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira – *UEG*

Prof. Dr. João Batista Martins Lopes – *UnB*

Brasília, 8 de abril de 2014

*Dedico esta tese à minha mãe, à minha  
esposa e ao meu filho.*

“Combati o bom combate, completei a carreira, guardei a fé. Desde agora, a coroa da justiça me está guardada, a qual o Senhor, justo juiz, me dará naquele dia; e não somente a mim, mas também a todos os que amarem a sua vinda.”

*2 Timóteo 4:7-8*

# Agradecimentos

- Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por estar sempre ao meu lado ao longo destes quatro anos em que passei na Universidade de Brasília. Sem a Sua ajuda e proteção tenho certeza que não conseguiria concluir mais esta etapa acadêmica.
- Em segundo lugar à minha mãe Dulcelina, que sempre acreditou em mim, incentivando-me nos momentos de fraqueza e frustração. Ao meu pai João Pedro, à minha irmã Ediane e demais familiares que estiveram ao meu lado nesta caminhada rumo ao sucesso profissional.
- À minha esposa e companheira Marylene Guterres, que esteve ao meu lado me proporcionando amor, carinho e atenção ao longo desta caminhada acadêmica. Ao meu amado filho Ryan Guterres, que através da sua existência me ensinou o significado do verdadeiro altruísmo.
- Ao professor Ricardo Gargano, pela oportunidade que me proporcionou ao me aceitar como seu aluno de doutorado e por todo o apoio dispensado à minha pessoa e à minha família.
- Aos professores Geraldo Magela, Wiliam Ferreira e João Batista, pelas importantes discussões de fundamental importância para a confecção final deste trabalho.
- Aos amigos Celso Junior, Liliane Marques e família, Delma Nascimento e família por toda assistência oferecida durante o período inicial da minha chegada em Brasília. Sou muito grato a todos pela amizade e carinhos oferecidos durante o período de adaptação nesta cidade.
- Aos meus amigos do colégio militar, por todo apoio, amizade e momentos de descontração. Sou muito grato a Deus por ter encontrado nesta equipe um ambiente agradável de trabalho, que me proporcionou condições emocionais e financeiras para concluir esta importante etapa da minha carreira acadêmica.
- À equipe de química: Mestre Ronaldo, Everton, Isaac, Washington, Guedes. Obrigado pelas discussões que me ajudaram a fundamentar alguns conceitos químicos que foram utilizados na construção deste trabalho. Agradecimento especial ao meu amigo Francisco Guedes por demonstrar diariamente que um sorriso e um abraço podem mudar o dia e a atitude de uma pessoa.

- À equipe de Biologia: Elisângela, Maria, Adilson, Bruno, Michelle, Luciana. Também cito a Fabíola e a Patrícia (agradeço a Deus pelo milagre operado por Deus na vida da minha amiga) que apesar de não fazerem mais parte da equipe de CFB, foram amigas importantes durante os momentos que estivemos juntos. As discussões sobre a origem da vida e mecanismos evolutivos agregaram conceitos importantes que serão lembrados por toda a vida.
- À equipe de Física: Wesceley, Elijaime, Marcio e Mike. Agradeço pelas discussões sobre os diversos temas de Física que muito me ajudaram na consolidação do conhecimento e da prática pedagógica em sala de aula. Também agradeço à equipe de Física por ter acreditado no meu trabalho e por todo o esforço para me manter no Colégio Militar.
- Aos meus primeiros alunos do Colégio Militar: Letícia Almeida, Felipe Caian, Valesca e Cristiane entre outros, que apesar de não continuarem como meus alunos, ainda mantemos laços de amizade.
- Aos meus companheiros de pós graduação Marcos, Igor e Erinaldo por todos os momentos de descontração e companheirismo ao longo desta jornada que sabemos ser árdua.

# Resumo

Utilizando a teoria do funcional da densidade e o método de representação da variável discreta, estudamos a interação de uma molécula de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) com nanotubos de carbono e nanotubos de nitreto de boro puros e funcionalizados. O processo de funcionalização considerado neste trabalho ocorreu através da técnica de dopagem substitucional que, para este caso em particular, consistiu em substituir um átomo na parede dos nanotubos por um átomo de cobalto. A análise dos resultados revela modificações nas características geométricas e propriedades eletrônicas dos nanotubos após o processo de funcionalização, com os fatores diâmetro e quiralidade desempenhando papel importante sobre as mudanças consideradas. Com relação à capacidade de adsorção da molécula de dióxido de carbono, foi encontrado que os nanotubos de nitreto de boro apresentam melhor desempenho do que os nanotubos de carbono para esta tarefa, tendo em vista que os primeiros desenvolvem maior interação química com a molécula, traduzida através dos valores para a energia de adsorção obtidos.

# Abstract

In the scope of the density functional theory and the discrete variable representation method, we studied the interaction of a carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) molecule with pure and functionalized carbon and boron nitride nanotubes. The considered functionalization process occurred through the substitutional technique where an atom on the nanotubes walls was replaced by a cobalt atom. The analysis of these results reveals changes in geometrical features and electronic properties of the nanotubes after the functionalization process, with the diameter and chirality factors playing an important role over the obtained changes. Regarding the adsorption capacity of the carbon dioxide molecule, it was found that the boron nitride nanotubes has a better performance than the carbon nanotubes. This feature happens due to the fact the boron nitride nanotubes have a higher chemical interaction with the  $\text{CO}_2$  molecule.



# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xiv</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xxii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Nanoestruturas de Carbono e Nitreto de Boro</b>	<b>8</b>
2.1 Carbono . . . . .	8
2.2 Nanotubos de Carbono . . . . .	11
2.3 Nitreto de Boro . . . . .	21
2.4 Nanotubos de Nitreto de Boro . . . . .	24
2.5 Processos de Funcionalização de Nanotubos . . . . .	29
<b>3 Metodologias</b>	<b>32</b>
3.1 Introdução . . . . .	32
3.2 A Equação de Schrödinger para Sistemas de muitos corpos . . . . .	33
3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	34
3.4 Solução da Equação de Schrödinger Eletrônica . . . . .	36
3.4.1 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	37
3.4.2 Funcional da Energia no Formalismo de Kohn-Sham . . . . .	39
3.4.3 Equações de Kohn-Sham . . . . .	41
3.4.4 Aproximações LDA e GGA para o funcional de troca e correlação . . . . .	45
3.4.5 Método LCAO para funções de base . . . . .	46
3.4.6 O Método PAW . . . . .	49

3.4.7	Curva de Energia Potencial . . . . .	54
3.5	Solução da Equação de Schrödinger Nuclear . . . . .	55
3.5.1	Método da Representação da Variável Discreta . . . . .	62
3.5.2	Cálculo das Constantes Espectroscópicas . . . . .	63
<b>4</b>	<b>Propriedades Eletrônicas e Vibracionais de Nanotubos de Carbono dopados com Cobalto Interagindo com a Molécula de CO<sub>2</sub></b>	<b>70</b>
4.1	Introdução . . . . .	70
4.2	Nanotubos de Carbono Puros Interagindo com a Molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	73
4.3	Nanotubos de Carbono Dopados com Cobalto . . . . .	80
4.3.1	Propriedades Estruturais . . . . .	81
4.3.2	Propriedades Eletrônicas . . . . .	84
4.4	Nanotubos de Carbono Dopados com Cobalto interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	91
4.4.1	Propriedades Estruturais . . . . .	91
4.4.2	Propriedades Eletrônicas . . . . .	95
4.5	Resultados da Parte Nuclear . . . . .	100
4.5.1	Propriedades Rovibracionais . . . . .	102
4.5.2	Conclusões . . . . .	107
<b>5</b>	<b>Propriedades Eletrônicas e Vibracionais de Nanotubos de Nitreto de Boro dopados com Cobalto Interagindo com a Molécula de CO<sub>2</sub></b>	<b>109</b>
5.1	Introdução . . . . .	109
5.2	Nanotubos de BN Puros Interagindo com a Molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	111
5.3	Nanotubos de BN Dopados com Cobalto . . . . .	117
5.3.1	Propriedades Estruturais . . . . .	117
5.3.2	Propriedades Eletrônicas . . . . .	121

5.4	Nanotubos de BN Dopados com Cobalto interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub>	126
5.4.1	Propriedades Estruturais . . . . .	127
5.4.2	Propriedades Eletrônicas . . . . .	133
5.5	Resultados da Parte Nuclear . . . . .	139
5.5.1	Propriedades Rovibracionais . . . . .	140
5.5.2	Conclusões . . . . .	144
<b>Referências Bibliográficas</b>		<b>147</b>

## Lista de Abreviaturas

- GGE-Gases que provocam o Efeito Estufa
- IPCC-Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change*)
- INCFCCC-Comitê Intergovernamental de Negociação para a Convenção-Quadro sobre Mudança do Clima (*Intergovernmental Negotiating Committee for a Framework Convention on Climate Change*)
- UNFCCC-Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (*United Nations Framework Convention on Climate Change*)
- CNT- Nanotubo de Carbono (*Carbon Nanotube*)
- BNNT-Nanotubo de Nitreto de Boro (*Boron Nitride Nanotubes*)
- BN-Nitreto de Boro (*Boron Nitride*)
- SWNT-Nanotubo de Carbono de Parede Única (*Single Wall Carbon Nanotube*)
- MWNT-Nanotubo de Carbono de Múltiplas Paredes (*Multi Wall Carbon Nanotube*)
- ZB-Zona de Brillouin
- BNSWNT-Nanotubo de Nitreto de Boro de Parede Única (*Boron Nitride Single Wall Nanotubes*)
- BNMWNT-Nanotubo de Nitreto de Boro de Múltiplas Paredes (*Boron Nitride Multi Wall Nanotube*)
- CEP-Curva de Energia Potencial
- SEP-Superfície de Energia Potencial
- DFT-Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*)
- LDA-Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation*)
- GGA-Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*)

- DVR-Método de Representação da Variável Discreta (*Discrete Variable Representation*)
- MT-Metais de Transição
- DOS-Densidade de Estados (*Density of States*)
- PDOS-Densidade de Estados Projetada (*Projected Density of States*)

## Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática das hibridizações para o átomo de carbono: hibridização $sp$ (a), hibridização $sp^2$ (b) e hibridização $sp^3$ (c). [44]. . . . .	9
2.2	Representação esquemática das formas alotrópicas do carbono: (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno, (d) grafeno e (e) nanoespuma de carbono. . . .	11
2.3	(a) Imagens dos primeiros nanotubos obtidos por Iijima em um microscópio eletrônico de transmissão: (a) MWNTs [20]; (b) SWNTs com diâmetros de 0,075 nm (nanotubo 1) e 1,37 nm (nanotubo 2) [48]. . . . .	12
2.4	Representação esquemática de nanotubos de carbono, (a) de paredes múltiplas (MWNT) e (b) de parede única (SWNT). . . . .	13
2.5	Célula unitária de um nanotubo de carbono (6,3) com os principais vetores de caracterização [49]. . . . .	13
2.6	Estrutura esquemática dos SWNTs: (a) armchair (5,5), (b) zigzag (10,0) e (c) quiral (10,6). . . . .	15
2.7	(a) Rede direta para o grafeno, com a célula unitária destacada. (b) Rede recíproca, destacando a primeira zona de Brillouin e os pontos de alta simetria. Os vetores unitários no espaço direto e no espaço recíproco também estão mostrados [51]. . . . .	17
2.8	Espaço recíproco para o nanotubo (6,3) onde se observa os vetores $\vec{K}_1$ e $\vec{K}_2$ e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin. As linhas pontilhadas representam as direções do vetor $\vec{K}_1$ para os nanotubos armchair e zigzag [49]. . . . .	18
2.9	Relação de dispersão tridimensional para o grafeno na primeira zona de Brillouin [51]. . . . .	19
2.10	Estrutura de bandas dos nanotubos (5,5) e (10,0). A linha pontilhada corresponde ao nível de Fermi. . . . .	21

2.11	Representação esquemática das fases cristalinas do BN: (a) h-BN, (b) r-BN, (c) c-BN e (d) w-BN [57]. . . . .	23
2.12	Imagem de microscopia eletrônica dos primeiros nanotubos de BN de múltiplas camadas (indicados pelas setas) obtidos experimentalmente [63]. . . . .	24
2.13	Representação esquemática dos nanotubos de BN, (a) de paredes múltiplas (BNMWNT) e (b) de parede única (BNSWNT). Na figura os átomos de nitrogênio estão na cor azul e os átomos de boro na cor bege. . . . .	25
2.14	(a) Rede direta do nitreto de boro hexagonal, com a célula unitária destacada. (b) Rede recíproca, destacando a primeira zona de Brillouin. Os vetores unitários no espaço direto e no espaço recíproco também estão mostrados. . . . .	26
2.15	Comparação entre as estruturas de banda do h-BN (azul) e do grafeno (pontilhado vermelho). É possível notar que a estrutura de bandas dos dois materiais é bastante parecida, exceto pela região dos pontos $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$ [66]. . . . .	28
3.1	Ciclo auto-consistente da solução da equação de Kohn-Sham. No esquema apresentado na figura, $n'(\vec{r})$ representa a densidade de entrada (ou tentativa) e $n(\vec{r})$ representa a densidade resultante da solução da equação de Kohn-Sham. . . . .	43
3.2	Figura ilustrativa para representar o <i>ansatz</i> de Kohn-Sham . . . . .	44
3.3	Representação esquemática de dois átomos ligados. As regiões no interior das esferas são chamadas de região de <i>augmentation</i> (ou região $\Omega$ ), onde a função de onda varia rapidamente devido ao forte potencial nuclear. Fora das esferas temos a região intersticial com funções de onda mais suaves. . .	50
3.4	Representação esquemática das três contribuições para a função de onda AE de um elétron. De cima para baixo: Função de onda AE, função de onda auxiliar, função de onda parcial e função de onda parcial auxiliar. Observe que a função de onda auxiliar é idêntica a total fora de $\Omega$ , e a função de onda parcial é idêntica a total dentro de $\Omega$ [126]. . . . .	52

3.5	Representação em coordenadas cartesianas do sistema molecular formado por dois núcleos ( $M_1$ e $M_2$ ). . . . .	56
3.6	Representação do novo sistema de coordenadas com origem fixa no centro de massa da molécula. Nesta configuração $O'$ é a origem do novo sistema (onde está fixado o centro de massa), $\mu$ é a massa reduzida, $\theta$ e $\varphi$ representam a orientação do vetor $\mathbf{R}_{12}$ neste novo sistema. . . . .	57
4.1	Energia de formação para vários metais de transição ocupando uma monovacância (colunas em preto), uma divacância I (colunas em cinza) e uma divacância II (colunas em branco) em um SWNT (6,6). Destacamos o fato que entre os metais de transição apresentados, o átomo de cobalto apresenta a menor energia de formação ocupando uma monovacância criada após a retirada de um átomo de carbono da parede do nanotubo. [149]. . .	72
4.2	Fragmento do SWNT (5,5) ilustrando as seis configurações iniciais da molécula de $\text{CO}_2$ em relação ao eixo do nanotubo. Em (a) temos uma visão frontal do sistema apresentando o eixo de simetria da molécula perpendicular ao eixo do nanotubo. Em (e) temos uma visão frontal do sistema apresentando o eixo de simetria da molécula paralelo ao eixo do nanotubo. Em (b) e (f) um átomo da molécula encontra-se no meio de uma ligação $C - C$ . Em (c) e (g) um átomo da molécula encontra-se no centro do hexágono. Em (d) e (h) um átomo da molécula encontra-se em frente a um átomo de carbono do nanotubo. . . . .	75
4.3	Configuração de equilíbrio mais estável da molécula de $\text{CO}_2$ em relação aos fragmentos dos nanotubos de carbono considerados neste trabalho. (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10), (c) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0). . .	76
4.4	Curvas da energia de ligação para a interação entre os nanotubos de carbono e a molécula de $\text{CO}_2$ . . . . .	78



4.5	DOS para os nanotubos de carbono puro (linha preta cheia) e interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> (linha pontilhada vermelha). Nanotubos metálicos: (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10); nanotubos semicondutores: (c) SWNT (10,0), (d) SWNT (17,0). Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi. . . . .	79
4.6	Visão frontal e lateral da densidade eletrônica para os nanotubos de carbono. (a) e (b) SWNT (5,5); (c) e (d) SWNT (10,0). . . . .	80
4.7	Visão frontal e lateral dos nanotubos de carbono dopados com o átomo de cobalto: (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10), (c) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0). . . . .	81
4.8	Fragmento dos nanotubos de carbono ilustrando a posição relativa dos primeiros vizinhos de carbono em relação ao átomo de cobalto: (a) nanotubo <i>armchair</i> e (b) nanotubo <i>zig-zag</i> . . . . .	82
4.9	Estruturas de bandas para os nanotubos <i>armchair</i> : (a) SWNT (5,5) e (c) SWNT (10,10) puros; (b) SWNT (5,5) e (d) SWNT (10,10) dopados com o átomo de cobalto. A linha tracejada representa o nível de Fermi e as setas tem por objetivo chamar a atenção para o nível fortemente localizado ao longo do nível de Fermi. . . . .	85
4.10	Estruturas de bandas para os nanotubos <i>zig-zag</i> : (a) SWNT (10,0) e (c) SWNT (17,0) puros; (b) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0) dopados com o átomo de cobalto. A linha tracejada representa o nível de Fermi e as setas tem por objetivo chamar a atenção para o nível fortemente localizado ao longo do nível de Fermi. . . . .	87
4.11	DOS para os nanotubos puros (linha preta continua) e dopados com o átomo de cobalto (linha vermelha tracejada): (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10), (c) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0). Nesta figura optamos por colocar os níveis de Fermi no mesmo ponto para evidenciar as diferenças encontradas nas duas situações analisadas. Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi. . . . .	88

4.12	PDOS para os nanotubos dopados com o átomo de cobalto: (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10), (c) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0). Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi. . . . .	89
4.13	Densidade de carga para os nanotubos de carbono dopados com cobalto:(a) visal frontal e (b) visão lateral do SWNT (5,5); (c) visão frontal e (d) visão lateral do SWNT (10,0). . . . .	90
4.14	Visão frontal e lateral dos nanotubos de carbono dopados com o átomo de cobalto interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> : (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10), (c) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0). . . . .	92
4.15	(a) Curvas da energia de ligação para a interação entre os nanotubos de carbono funcionalizados e a molécula de CO <sub>2</sub> e (b) comparação entre a curva de energia de ligação para o SWNT (10,0) puro e funcionalizado interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	95
4.16	Estruturas de bandas para os nanotubos <i>armchair</i> : (a) SWNT (5,5) e (c) SWNT (10,10) dopados e isolados; (b) SWNT (5,5) e (d) SWNT (10,10) dopados interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> . Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi. . . . .	96
4.17	Estruturas de bandas para os nanotubos <i>zig-zag</i> : (a) SWNT (10,0) e (c) SWNT (17,0) dopados e isolados; (b) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0) dopados interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> . Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi. . . . .	97
4.18	DOS para os nanotubos dopados e isolados (linha preta continua) e dopados interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> (linha vermelha tracejada): (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10), (c) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0). Nesta figura optamos por colocar os níveis de Fermi (linha pontilhada) no mesmo ponto para evidenciar as diferenças encontradas nas duas situações analisadas.	98
4.19	PDOS para os nanotubos dopados interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> : (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10), (c) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0). Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi. . . . .	99

4.20	Densidade de carga para os nanotubos de carbono dopados interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> :(a) SWNT (5,5) e (b) SWNT (10,0). Nesta figura os tubos foram colocados em perspectivas diferentes com o objetivo de facilitar a visualização da densidade de carga envolvendo o átomo de cobalto e a molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	100
5.1	Configuração de equilíbrio mais estável da molécula de CO <sub>2</sub> em relação aos fragmentos dos nanotubos de BN considerados neste trabalho. (a) BNNT (5,5), (b) BNNT (10,10). . . . .	113
5.2	Curvas da energia de ligação para a interação entre os nanotubos de BN e a molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	115
5.3	DOS para os nanotubos de carbono puro (linha preta cheia) e interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> (linha pontilhada vermelha). (a) BNNT (5,5) e (b) BNNT (10,0). Nesta figura a linha tracejada representa o nível de Fermi. . . . .	116
5.4	Visão frontal e lateral da densidade eletrônica para os nanotubos de carbono.(a) BNNT (5,5) e BNNT (10,0). . . . .	116
5.5	Visão frontal e lateral dos nanotubos de BN dopados com o átomo de cobalto: (a) BNNT(5,5)Co <sub>B</sub> , (b) BNNT(5,5)Co <sub>N</sub> , (c) BNNT(10,0)Co <sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co <sub>N</sub> . . . . .	118
5.6	Fragmento dos nanotubos de BN ilustrando a posição relativa dos primeiros vizinhos em relação ao átomo de cobalto: (a) BNNT(5,5)Co <sub>B</sub> , (b) BNNT(5,5)Co <sub>N</sub> , (c) BNNT(10,0)Co <sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co <sub>N</sub> . . . . .	118
5.7	Estruturas de bandas para o nanotubo de BN (5,5) puro e dopado com o átomo de cobalto: (a) e (c) BNNT (5,5) puro, (b) BNNT(5,5)Co <sub>B</sub> e (d) BNNT(5,5)Co <sub>N</sub> . A estrutura de bandas do BNNT (5,5) foi repetida a título de comparação. A linha tracejada representa o nível de Fermi. . . . .	122
5.8	Estruturas de bandas para o nanotubo de BN (10,0) puro e dopado com o átomo de cobalto: (a) e (c) BNNT (10,0) puro, (b) BNNT(10,0)Co <sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co <sub>N</sub> . A estrutura de bandas do BNNT (10,0) foi repetida a título de comparação. A linha tracejada representa o nível de Fermi. . . . .	124

5.9	DOS para os nanotubos puros (linha preta continua) e dopados com o átomo de cobalto (linha vermelha tracejada): (a) BNNT(5,5)Co <sub>B</sub> , (b) BNNT(5,5)Co <sub>N</sub> , (c) BNNT(10,0)Co <sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co <sub>N</sub> . Nesta figura optamos por colocar os níveis de Fermi (linha pontilhada) no mesmo ponto para evidenciar as diferenças encontradas nas duas situações analisadas. . . . .	125
5.10	PDOS para os nanotubos de BN dopados com o átomo de cobalto: (a) BNNT(5,5)Co <sub>B</sub> , (b) BNNT(5,5)Co <sub>N</sub> , (c) BNNT(10,0)Co <sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co <sub>N</sub> . Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi. . . . .	127
5.11	Visão frontal e lateral da densidade de carga para o BNNT(10,0)Co <sub>N</sub> . . . . .	128
5.12	Visão frontal e lateral dos nanotubos de BN dopados com o átomo de cobalto interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> : (a) BNNT(5,5)Co <sub>B</sub> , (b) BNNT(5,5)Co <sub>N</sub> , (c) BNNT(10,0)Co <sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co <sub>N</sub> . O BNNT(10,0)Co <sub>N</sub> foi colocado em uma posição diferente em relação aos demais para evidenciar a ligação entre a molécula e o átomo de cobalto. . . . .	129
5.13	(a) Curvas da energia de ligação para a interação entre o BNNT (5,5) funcionalizado e a molécula de CO <sub>2</sub> e (b) curvas da energia de ligação para a interação entre o BNNT (10,0) funcionalizado interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	132
5.14	Comparação entre a curva da energia de ligação para o SWNT (10,0) funcionalizado e o BNNT(10,0)Co <sub>N</sub> interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	133
5.15	Estrutura de bandas para o nanotubo de BN (5,5): (a) BNNT(5,5)Co <sub>B</sub> e (c) BNNT(5,5)Co <sub>N</sub> isolados; (b) BNNT(5,5)Co <sub>B</sub> e (d) BNNT(5,5)Co <sub>N</sub> interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> . Nesta figura a linha tracejada representa o nível de Fermi. . . . .	134
5.16	Estrutura de bandas para o nanotubo de BN (10,0): (a) BNNT(10,0)Co <sub>B</sub> e (c) BNNT(10,0)Co <sub>N</sub> isolados; (b) BNNT(10,0)Co <sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co <sub>N</sub> interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> . Nesta figura a linha tracejada representa o nível de Fermi. . . . .	135

- 5.17 DOS para os nanotubos dopados e isolados (linha preta continua) e dopados interagindo com a molécula de  $\text{CO}_2$  (linha vermelha tracejada): (a) BNNT(5,5) $\text{Co}_B$ , (b) BNNT(5,5) $\text{Co}_N$ , (c) BNNT(10,0) $\text{Co}_B$  e (d) BNNT(10,0) $\text{Co}_N$ . Nesta figura optamos por colocar os níveis de Fermi (linha vertical pontilhada) no mesmo ponto para evidenciar as diferenças encontradas nas duas situações analisadas. . . . . 137
- 5.18 PDOS para os nanotubos de BN dopados com o átomo de cobalto interagindo com a molécula de  $\text{CO}_2$ : (a) BNNT(5,5) $\text{Co}_B$ , (b) BNNT(5,5) $\text{Co}_N$ , (c) BNNT(10,0) $\text{Co}_B$  e (d) BNNT(10,0) $\text{Co}_N$ . Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi. . . . . 138
- 5.19 Densidade de carga para os nanotubos de BN dopados interagindo com a molécula de  $\text{CO}_2$ : (a) BNNT(5,5) $\text{Co}_B$ , (b) BNNT(5,5) $\text{Co}_N$ , (c) BNNT(10,0) $\text{Co}_B$  e (d) BNNT(10,0) $\text{Co}_N$ . Nesta figura os tubos foram colocados em perspectivas diferentes com o objetivo de facilitar a visualização da densidade de carga envolvendo o átomo de cobalto e a molécula de  $\text{CO}_2$ . . . . . 139

## Lista de Tabelas

2.1	Valores da energia de ligação e posição de equilíbrio para os nanotubos de BN considerados. . . . .	26
4.1	Resultados para a energia de ligação ( $E_b$ ), distância de equilíbrio (D) e transferência de carga ( $\Delta Q$ ) para o cálculo da interação entre os nanotubos de carbono e a molécula de $CO_2$ . . . . .	77
4.2	Parâmetros estruturais para os SWNT's dopados com o átomo de cobalto. A Fig4.8 foi tomada como referência para a determinação dos valores apresentados na tabela. O valor positivo nas energias de formação indica um comportamento endotérmico para os sistemas . . . . .	83
4.3	Parâmetros estruturais para os SWNT's dopados com o átomo de cobalto interagindo com a molécula de $CO_2$ . . . . .	94
4.4	Coefficientes para o ajuste das CEPs para os nanotubos de carbono puros interagindo com a molécula de $CO_2$ . . . . .	102
4.5	Coefficientes para o ajuste das CEPs para os nanotubos de carbono dopados com cobalto interagindo com a molécula de $CO_2$ . . . . .	102
4.6	Energias Vibracionais para os nanotubos de carbono puros e dopados com cobalto (valores entre parêntesis) para a interação com a molécula de $CO_2$ . . . . .	103
4.7	<i>Shift</i> do espectro de transição entre o nível fundamental e os níveis excitados a partir da comparação entre os valores encontrados para os nanotubos puros e/ou dopados interagindo com a molécula de $CO_2$ . Os <i>shift</i> A, B, C e D referem-se aos SWNT (5,5), SWNT (10,10), SWNT (10,0) e SWNT (17,0), respectivamente . . . . .	104
4.8	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais para os nanotubos de carbono puros interagindo com a molécula de $CO_2$ . . . . .	105

4.9	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais para nanotubos de carbono dopados interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	105
5.1	Resultados para a energia de ligação ( $E_b$ ), energia de gap ( $E_g$ (eV)), distância de equilíbrio (D) e transferência de carga ( $\Delta Q$ ) para o cálculo da interação entre os nanotubos de BN e a molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	113
5.2	Parâmetros estruturais para os BNNT's dopados com o átomo de cobalto. A Fig5.6 foi tomada como referência para a determinação dos valores apresentados na tabela. O valor positivo nas energias de formação indica um comportamento endotérmico para os sistemas . . . . .	120
5.3	Parâmetros estruturais para os BNNTs dopados com o átomo de cobalto interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	131
5.4	Coefficientes para o ajuste das CEPs para os nanotubos de BN puros e dopados interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	140
5.5	Energias Vibracionais para os nanotubos de BN puros e dopados com cobalto para a interação com a molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	141
5.6	<i>Shift</i> do espectro de transição entre o nível fundamental e os níveis excitados para os nanotubos de BN puros e/ou dopados interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	142
5.7	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais para os nanotubos de BN puros e dopados interagindo com a molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	143

# 1 Introdução

Os fenômenos climáticos são regidos basicamente pelos fluxos de entrada e de saída de energia da Terra, sendo o papel da atmosfera crucial no balanço destes fluxos de energia. Estima-se, por exemplo, que se não houvesse atmosfera no planeta, a temperatura média seria cerca de 30 °C inferior às temperaturas médias atuais, com grandes variações entre as temperaturas diurna e noturna, como acontece na Lua [1]. Dentro deste contexto, um dos fenômenos climáticos mais importantes é o chamado efeito estufa, um processo que ocorre quando uma parte da radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre é absorvida por determinados gases presentes na atmosfera. Uma fração dessa radiação é emitida para o espaço e a outra é reemitida para a superfície terrestre, sendo novamente absorvida. Este é o processo básico responsável por estabilizar e regular a temperatura do planeta.

Entretanto, após a Revolução Industrial, este processo natural passou a ser intensamente modificado com o aumento nas emissões de gases que provocam o efeito estufa (GEE), o que tem sido apontado como a principal causa do aquecimento global, um problema ambiental com potencial para alterar o equilíbrio climático terrestre, com sérias implicações sobre a manutenção da biodiversidade do planeta, a produção de alimentos, o suprimento de água e a intensificação de catástrofes naturais. Dentre os gases que provocam o efeito estufa, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), emitido principalmente durante a queima de combustíveis fósseis como carvão mineral, o óleo diesel e a gasolina, é o que apresenta o maior aumento (cerca de 2 ppm anuais) nas emissões globais [2]. Em termos quantitativos, avalia-se que o  $\text{CO}_2$  apresenta 60% de contribuição para os efeitos de aquecimento global, em virtude do crescente aumento de sua concentração na atmosfera em comparação a outros gases que provocam o efeito estufa. Outros gases liberados em ações humanas, presentes em menor quantidade na atmosfera, e que também contribuem para o aumento do efeito estufa são: metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ), hidrofluorcarbonos (HFCs) e perfluorcarbonos (PFCs).



O aumento das pesquisas indicando as altas concentrações de GEE na atmosfera como a principal causa das alterações climáticas observadas nos últimos anos incentivou a adoção de medidas preventivas, com relação à emissão de certos gases ao meio ambiente, entre os países industrializados e os em desenvolvimento. Com base nas pesquisas realizadas, em 1990 foi publicado no Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (*IPCC*) o primeiro relatório sobre a problemática trazida com as mudanças climáticas. No mesmo ano, a Assembleia Geral das Nações Unidas formou o Comitê Intergovernamental de Negociação para a Convenção-Quadro sobre Mudança do Clima (*INCFCCC*) [3]. Em 1992, durante a Cúpula da Terra (Rio 92), foi assinada a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (*UNFCCC*) [4]. O objetivo principal da Convenção-Quadro foi discutir o tema efeito estufa e suas consequências para a humanidade. Como resultado desta reunião e com o intuito de se estabelecer metas de redução dos GEE, ficou estabelecido a necessidade de se adotar medidas preventivas de concentração de GEE na atmosfera e a necessidade de uma atitude consciente dos países frente ao problema apresentado.

Estas discussões incentivaram os países a firmar compromissos para o cumprimento de metas de redução de GEE. Assim, durante a terceira Conferência das Partes realizada em Quioto, Japão, em dezembro de 1997, foi adotado um protocolo onde os países industrializados se comprometeram a reduzir as emissões de gases que provocam o efeito estufa em pelo menos 5,2% em relação aos níveis de 1990, entre o período de 2008 a 2012 [5]. Neste protocolo, ficou claro que a redução das emissões dos GEE para a atmosfera pode ser alcançada basicamente de duas maneiras: reduzindo a queima de combustíveis fósseis ou por meio do aperfeiçoamento de métodos para a sua captura.

A redução da queima de combustíveis fósseis se mostra uma tarefa muito difícil de ser conseguida a curto ou a médio prazo, tendo em vista que a geração de energia elétrica na maioria das economias mundiais baseia-se fortemente em energia elétrica gerada por combustíveis fósseis, especialmente o carvão mineral. Estima-se que 62% da geração de energia elétrica mundial seja produzida pela queima de combustíveis fósseis, sendo o carvão um dos combustíveis com maior participação. Sendo assim, a segunda alternativa apontada para a redução dos GEE se mostra mais adequada a médio prazo, uma vez que a dependência das economias mundiais em combustíveis fósseis não pode ser superada tão rapidamente, esta possibilidade permite que o mundo continue a utilizar combustíveis

fósseis, porém com uma redução nas emissões do CO<sub>2</sub> e demais GGE. Tendo em vista este objetivo, as tecnologias para captura e sequestro do CO<sub>2</sub> utilizadas atualmente são: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão.

O processo de captura através da pós-combustão refere-se ao sequestro do CO<sub>2</sub> de correntes gasosas, após a queima do combustível fóssil [6]. O resultado desta combustão é uma mistura de gases N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, e uma série de compostos, tais como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, metais pesados, entre outros [7]. Este processo é usado atualmente para remover o CO<sub>2</sub> do gás natural, sendo considerado o mais adequado para aplicação em grande escala.

O processo de captura através da pré-combustão consiste na captura do CO<sub>2</sub> antes da queima de combustível [6]. Durante este processo, o combustível é gaseificado e convertido em hidrogênio e monóxido de carbono (CO) em uma reforma a vapor seguida de uma transformação de CO para CO<sub>2</sub>. O dióxido de carbono é, então, separado do hidrogênio a alta pressão e depois enviado para combustão com o ar, gerando nitrogênio e água. Os sistemas de pré-combustão processam-se num reator com vapor ou então vapor e oxigênio, tendo, por isso, etapas mais elaboradas e dispendiosas do que as etapas da pós-combustão.

Através do processo de captura por oxi-combustão, o combustível sofre uma reação com uma mistura de oxigênio e CO<sub>2</sub> re-circulado do gás de queima, resultando em uma mistura gasosa rica em CO<sub>2</sub> (superior a 80% em volume) e vapor de água [6]. Os dois produtos são separados por arrefecimento e compressão da corrente de gás. O oxigênio necessário para esta técnica aumenta os custos de operação, mas novas técnicas estão sendo desenvolvidas para reduzir estes custos [8].

Pode-se observar que todos os processos de captura citados anteriormente requerem um passo que envolve a separação do CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> a partir de uma corrente gasosa. Estes passos de separação podem ser realizados por meio algumas técnicas, dentre as quais as mais utilizadas são: absorção, destilação criogênica, separação por membranas e adsorção.

Das técnicas habitualmente utilizadas para a captura de CO<sub>2</sub>, a absorção corresponde ao método mais desenvolvido atualmente, e ocorre através de interações físicas ou químicas entre o meio absorvente e o gás [9]. Na absorção física a interação entre o gás e o solvente ocorre de forma relativamente fraca, por meio de interações de Van

der Waals, o que leva a um baixo consumo de energia para sua regeneração [10]. Este tipo de absorção é realizada em condições de altas pressões e baixas temperaturas. A absorção química, por sua vez, envolve a ocorrência de reações químicas reversíveis com a conseqüente formação de ligações mais fortes [11]. Essa técnica apresenta uma maior capacidade de absorção do gás, mas demanda uma quantidade maior de energia para a regeneração do adsorvente [11]. A principal desvantagem deste método está relacionada ao alto consumo de energia para a regeneração dos materiais adsorventes.

A separação criogênica é elaborada a partir de um processo de destilação, onde o CO<sub>2</sub> pode ser separado a partir de outros gases através do arrefecimento e condensação [12]. Esta técnica é amplamente conhecida e utilizada para correntes gasosas, cuja concentração de gases de estufa é elevada. As principais desvantagens deste processo são a quantidade de energia que se deve fornecer para refrigerar o sistema e a necessidade da remoção de toda água antes do arrefecimento da corrente gasosa, de modo a evitar entupimentos.

A técnica por separação de membranas, está baseado na capacidade seletiva que membranas de materiais poliméricos ou inorgânicos apresentam em relação a passagem de certos gases específicos [12]. Este processo é considerado inovador na área de captura de determinados gases, permitindo que um componente atravesse a membrana de uma forma mais eficaz que os demais. Essa técnica com membranas pode combinar um conjunto de características distintas de modo a alcançar um elevado grau de captura do CO<sub>2</sub>. Entretanto, algumas membranas apresentam sérios problemas com relação a entupimento, compactação, degradação e instabilidade térmica [13].

Por fim, devemos citar que a técnica de adsorção está baseada na interação entre um determinado gás e a superfície de um material sólido via forças intermoleculares [12]. Industrialmente, a técnica de adsorção ocorre por meio da remoção seletiva do gás de uma corrente gasosa por meio do material adsorvente e pela regeneração desse material por meio do processo de dessorção. Alguns materiais utilizados atualmente para o caso específico de adsorção do CO<sub>2</sub> são: carvão ativado [14, 15], compostos de lítio (silicatos e zirconatos) [16, 17] e algumas peneiras moleculares [18, 19]. Essa última, por algum tempo, não foi considerada muito atrativa para separação de CO<sub>2</sub> em grande escala devido a alguns problemas relacionados aos materiais adsorventes, tais como: baixa seletividade,

cinética lenta e alta demanda de energia para regeneração.

Entretanto, essa visão com relação a técnica de adsorção passou a ser gradativamente modificada a partir da década de 1980 com a criação de instrumentos que possibilitavam a visualização e “manipulação” em nível atômico e molecular. A utilização desses instrumentos e técnicas associadas, permitiu o estudo e reconhecimento de materiais em escala atômica, tais como: nanopartículas, filmes finos e nanotubos. Os nanotubos, em especial os de carbono (CNT-*Carbon Nanotube*) [20] e nitreto de boro (BNNT-*Boron Nitride Nanotubes*) [21], têm proporcionado um grande impulso para inúmeras aplicações tecnológicas em virtude da combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia. Algumas aplicações tecnológicas envolvendo a aplicação direta dos nanotubos de carbono ou de nitreto de boro são: diodos emissores de luz (LEDs) [22], displays [23, 24, 62], fotodetectores [26], transistores [27, 28, 29], nanofibras e compósitos ultrarresistentes [30, 31, 32] e sensores de gases [33, 34, 35].

Em relação à possibilidade de aplicação dos nanotubos como sensores de gás, o primeiro trabalho publicado deve-se a Kong e colaboradores [36]. Os autores demonstraram que nanotubos de carbono semicondutores de parede única tinham sua condutividade modificada quando expostos aos gases  $\text{NO}_2$  e  $\text{NH}_3$  e apresentavam sensibilidade da ordem de  $10^3$  ppm. A partir de então, diversos trabalhos foram publicados tendo em vista a capacidade destas estruturas em detectar e adsorver diversas moléculas. Com relação, a capacidade de interagir de forma específica com o  $\text{CO}_2$ , o trabalho pioneiro realizado por Zhao e colaboradores [37], que utilizando a teoria do funcional da densidade analisaram a capacidade de nanotubos de carbono de parede única (SWNT-*Single Wall Carbon Nanotube*), isolados ou em *bundles*, interagir com diversas moléculas (entre elas o  $\text{CO}_2$ ). Estes autores observaram que a interação entre as moléculas e os SWNTs se encontrava no regime de uma adsorção física, com valores para a energia de ligação entre as moléculas e os SWNTs no intervalo de 2 a 2,5 Kcal/mol. Da mesma forma, um estudo teórico-experimental [38] sobre a adsorção de  $\text{CO}_2$  em *bundles* de SWNT informou que, tanto a energia de adsorção quanto os modos de vibração da molécula são dependentes do sítio de adsorção, sendo observado que a adsorção do  $\text{CO}_2$  paralela ao eixo do tubo apresenta maiores valores para a energia de ligação do que as demais configurações de interação.

Um trabalho recente, conduzido por Dilabio e colaboradores [39] informou que

um nanotubo de carbono na quiralidade zig-zag apresentava maior energia de ligação em relação ao nanotubo de quiralidade armchair e quiral no que se refere a interação com a molécula de  $\text{CO}_2$ . Ainda neste trabalho, foi observado que a dopagem dos nanotubos de carbono com um átomo de nitrogênio aumentava a energia de ligação entre o tubo de quiralidade zigzag e a molécula de  $\text{CO}_2$ , mas esta mesma dopagem provocava uma diminuição na energia de ligação entre os nanotubos de quiralidade armchair e quiral e a molécula de dióxido de carbono. Do ponto de vista experimental, Cinke e colaboradores [40], mediram as isotermas para a adsorção do  $\text{CO}_2$  em SWNTs e carbonos ativos no intervalo de 273 a 473 K e pressão de 900 Torr. Nestas condições, os autores afirmam que os SWNTs são capazes de adsorver duas vezes mais  $\text{CO}_2$  do que o carbono ativo com igual área superficial.

Com relação à interação entre nanotubos de nitreto de boro (BN) e a molécula de  $\text{CO}_2$ , um trabalho recente conduzido por Mousavi e colaboradores [41], utilizando o modelo *tight-binding*, descreveu os efeitos da adsorção desta molécula sobre a densidade de estados de um BNNT (zig-zag (9,0)). Os resultados deste trabalho apontam que existe uma dependência entre o sítio de adsorção da molécula de  $\text{CO}_2$  e o comportamento do nanotubo de BN como um semicondutor do tipo  $n$  ou tipo  $p$ . Com relação aos efeitos de funcionalização, um trabalho pioneiro [42] informou que BNNTs dopados com o átomo de boro são capazes de adsorver a molécula de  $\text{CO}_2$  mesmo em condições ambientes. Neste mesmo sentido Sun e colaboradores [43], estudando a adsorção da molécula de  $\text{CO}_2$  em nanotubos de BN armchair dopados com platina, alternando os sítios de dopagem entre os átomos de boro e nitrogênio observaram uma significativa redução no gap do tubo e uma transferência de carga entre a molécula e o tubo dependente do sítio de adsorção considerado.

A maioria dos trabalhos citados, que tratam da interação entre a molécula de  $\text{CO}_2$  com nanotubos de carbono e/ou nanotubos de nitreto de boro, limitam-se a tratar apenas a parte eletrônica dos sistemas envolvidos, concentrando-se principalmente em descrever aspectos como: mudança na estrutura de bandas, transferência de carga, energia de ligação, densidade de estados, condutividade, etc. Sabe-se, porém, que para uma descrição mais precisa e apurada destes sistemas, deve-se levar em consideração também a dinâmica dos núcleos. Uma vez determinada a dinâmica nuclear, informações como: energias rovibracionais, constantes espectroscópicas entre outros, podem ser encontradas,

ajudando a caracterizar e descrever o processo de interação entre os sistemas moleculares e os nanotubos de carbono e de nitreto de boro puros e funcionalizados. Acreditamos que a iniciativa deste trabalho irá apresentar informações complementares aos estudos já realizados e também fornecer novas rotas de adsorção para a molécula considerada. Para alcançar este objetivo, nossa tese está dividida em quatro partes: No capítulo 2 apresentamos uma revisão sobre as propriedades e características dos nanotubos de carbono e nanotubos de nitreto de boro. No capítulo 3 descrevemos a teoria utilizada nesta tese para efetuar as simulações necessárias ao desenvolvimento do trabalho. No capítulo 4 apresentamos as propriedades eletrônicas e vibracionais para a interação entre os SWNTs puros e dopados interagindo com a molécula de  $\text{CO}_2$ . No capítulo 5 apresentamos as propriedades eletrônicas e vibracionais para a interação entre os BNNTs puros e dopados interagindo com a molécula de  $\text{CO}_2$ , comparando os resultados com aqueles obtidos para os SWNTs. Finalmente, no capítulo 6, apresentaremos as perspectivas para trabalhos futuros.

## 2 Nanoestruturas de Carbono e Nitreto de Boro

Antes de começarmos com as questões relacionadas ao tema desta tese, torna-se necessário definir teoricamente os sistemas de interesse, bem como os parâmetros que caracterizam tais materiais. Além disso, precisamos determinar quais são as propriedades destes materiais na sua forma pura ou sem defeitos. Sendo assim, este capítulo é dedicado ao estudo das propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de carbono e nanotubos de nitreto de boro. Antes da seção que trata das propriedades de cada um destes nanotubos, iremos apresentar uma breve discussão acerca dos elementos que constituem sua estrutura, ou seja, o carbono e o nitreto de boro. Por fim, ao final do capítulo iremos apresentar os principais tipos de funcionalização que podem potencializar a aplicação destes nanomateriais em diversas situações.

### 2.1 Carbono

O carbono é o quarto elemento químico mais abundante na natureza e de importância ímpar para a vida como a conhecemos. Este fato está fortemente relacionado ao modo como o carbono se combina com os outros elementos químicos para formar moléculas complexas. Podemos perceber esta versatilidade comparando-o com outros elementos químicos: enquanto o oxigênio pode ligar-se a apenas dois átomos e o hidrogênio com apenas um, o carbono apresenta a possibilidade de formar até quatro ligações com outros elementos. Este fato permite que o carbono consiga formar uma variedade muito grande de moléculas complexas de diferentes tamanhos e formas. Uma outra possibilidade que o elemento carbono oferece é a capacidade de se combinar com ele mesmo de diferentes formas, através de diferentes tipos de ligações químicas. Esta capacidade, de fazer ligações químicas distintas e conseqüentemente gerar estruturas complexas, está associada com as diferentes formas de hibridização que o átomo de carbono pode assumir. Sabe-se que

este elemento está na coluna IV da tabela periódica e possui seis elétrons que podem ocupar os orbitais  $1s$ ,  $2s$  e  $2p$ , sendo que dois deles são fortemente ligados ao núcleo ( $1s^2$ ) e são considerados elétrons de caroço. Os demais são considerados elétrons de valência, geralmente responsáveis pela formação das ligações químicas. A Fig.2.1 apresenta as três hibridizações que o átomo de carbono pode assumir, a saber:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ .

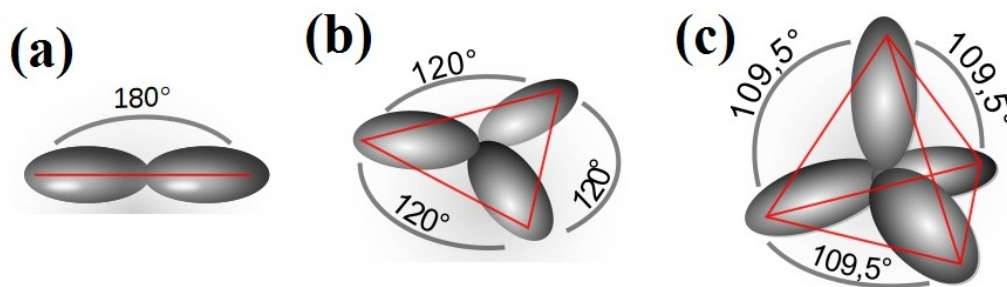


Figura 2.1: Representação esquemática das hibridizações para o átomo de carbono: hibridização  $sp$  (a), hibridização  $sp^2$  (b) e hibridização  $sp^3$  (c). [44].

A hibridização  $sp$  envolve a mistura de um orbital  $s$  com um  $p$ , formando dois novos orbitais híbridos que se encontram dispostos em um ângulo de  $180^\circ$  (Fig.2.1(a)). Quando o carbono se hibridiza na forma  $sp^2$ , um orbital  $s$  se combina com outros dois  $p$ , formando três orbitais orientados no mesmo plano geométrico e formando um ângulo de  $120^\circ$  entre si (Fig.2.1(b)). O terceiro tipo de hibridização feita pelo carbono chama-se  $sp^3$ , sendo o resultado da mistura de um orbital  $s$  com três orbitais  $p$ , gerando quatro orbitais híbridos  $sp^3$ . Estes orbitais híbridos estão orientados de forma tetraédrica e com um ângulo de  $109,5^\circ$  entre si (Fig.2.1(c)) [44].

Estas três hibridizações são responsáveis pelas diferentes formas alotrópicas do carbono encontradas na natureza. A diferença nas propriedades entre tais formas está relacionada à maneira como os átomos estão arranjados. As formas alotrópicas do carbono mais conhecidas atualmente são o grafite, o diamante, o fulereno e o nanotubo. Recentemente também foram sintetizados o grafeno e a nanoespuma [45, 46].

Em condições normais de pressão e temperatura o carbono adota a forma de grafite, cuja estrutura cristalina pode ser entendida como um empilhamento de folhas em que cada átomo está unido a outros três em uma rede de células hexagonais (Fig.2.2(a)). Neste estado, três elétrons se encontram em orbitais híbridos  $sp^2$  e o quarto em um or-



bitais  $p$ . Devido à delocalização dos elétrons ao longo da interação entre os orbitais  $p$ , o grafite é um ótimo condutor elétrico. Além disto, como as diferentes camadas deste material encontram-se unidas por forças relativamente fracas (interação tipo Van de Waals), observa-se a capacidade de uma camada deslizar sobre a outra, propriedade essa que torna o grafite um bom lubrificante.

Sob pressões elevadas, o carbono adota a forma de diamante, onde cada átomo está unido a outros quatro nas direções de um tetraedro regular através de orbitais  $sp^3$  (Fig.2.2(b)). O diamante apresenta a mesma estrutura cúbica de face centrada encontrada no silício e no germânio e, devido à resistência da ligação química carbono-carbono, é junto com o nitreto de boro cúbico, a substância mais dura conhecida na natureza.

Os fulerenos são a terceira forma mais estável do carbono, depois do diamante e do grafite. Foram descobertos em 1985, quando um grupo de cientistas liderados por H. W. Kroto e R. E. Smalley [47], obtiveram uma série de estruturas químicas com 44 a 90 átomos de carbono, aparecendo em maior concentração aqueles com 60 átomos de carbono. Estas estruturas podem ser pensadas como gaiolas ou poliedros regulares formados pela combinação de átomos de carbono arranjados em pentágonos e hexágonos através de hibridização  $sp^2$  (Fig.2.2(c)). Os fulerenos foram descobertos a partir do bombardeamento de raios laser sobre um alvo de grafite a uma temperatura de 104 °C. A descoberta deste novo alótropo do carbono rendeu aos cientistas o Prêmio Nobel de Química em 1996.

O grafeno é um alótropo do carbono descoberto em 2004 por pesquisadores da Universidade de Manchester [45], a partir da esfoliação mecânica do grafite sobre uma superfície de  $SiO_2$ . O grafeno corresponde a uma única folha do grafite e sua estrutura é composta de átomos de carbono em hibridização  $sp^2$  ligados e dispostos em retículo bidimensional, conforme mostra a Fig.2.2(d). Devido a sua configuração estrutural, o grafeno apresenta uma excelente condutividade elétrica sendo apontado como uma das peças básicas da indústria eletrônica nos séculos seguintes.

As nanoespumas de carbono são consideradas atualmente a sexta forma alotrópica do carbono. Foram descobertas em 2004 por uma equipe de físicos da Grécia, Austrália e Rússia liderados por Andrei V. Rode [46]. Este sistema consiste de agrupamentos de carbono interconectados de maneira aleatória com diâmetros médios entre 6 e 9 nanômetros, dispostos em uma estrutura em forma de teia (Fig.2.2(e)). Foi observado que este novo

material além de possuir a menor densidade [46] já relatada para um sólido é capaz de apresentar propriedades ferromagnéticas a temperatura ambiente.

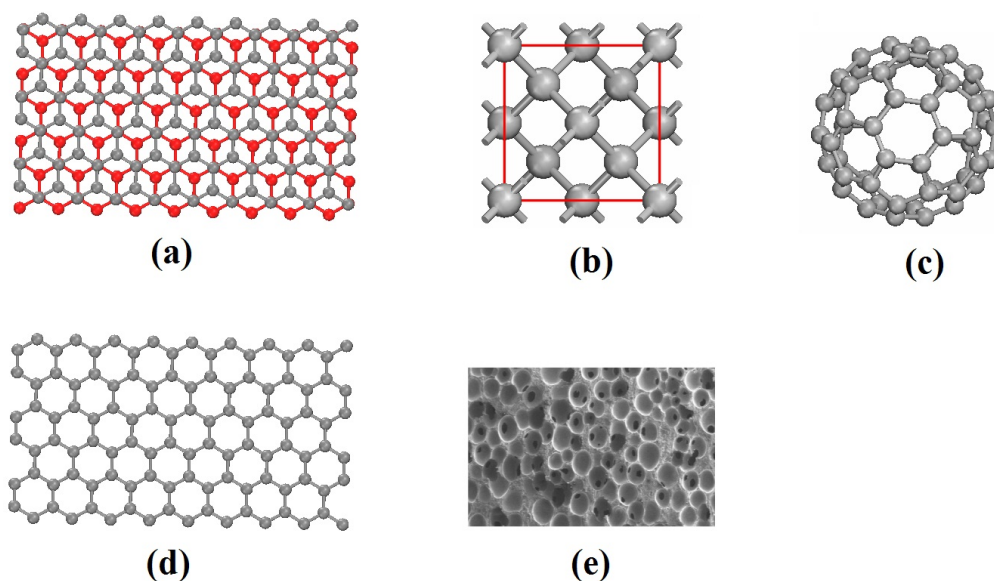


Figura 2.2: Representação esquemática das formas alotrópicas do carbono: (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno, (d) grafeno e (e) nanoespuma de carbono.

Para concluir esta explanação sobre as formas alotrópicas do carbono, vamos apresentar um estudo mais detalhado sobre os nanotubos de carbono tendo em vista que estas estruturas são as ferramentas base deste trabalho.

## 2.2 Nanotubos de Carbono

A síntese dos nanotubos de carbono foi anunciada pela primeira vez em 1991 por Sumio Iijima [20], durante os estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados num equipamento de descarga elétrica para a síntese de fulerenos. Neste experimento, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (Fig.2.3(a)), mostravam a mesma quantidade de linhas em torno de um espaçamento central, o que sugeriu tratarem-se de tubos coaxiais. Verificou-se, ainda, que a distância entre duas camadas era de  $\sim 0,35$  nm e que as estruturas apresentavam diâmetros que variavam de 2 a 30 nm e comprimentos que chegavam a 1  $\mu\text{m}$ . Devido a estas características, as estruturas foram denominados na ocasião de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (*MWNT-Multi Wall Carbon*

*Nanotube*).

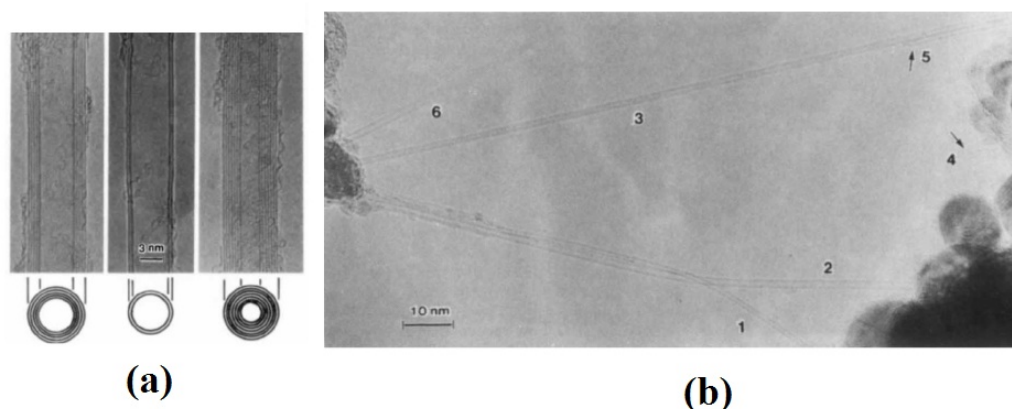


Figura 2.3: (a) Imagens dos primeiros nanotubos obtidos por Iijima em um microscópio eletrônico de transmissão: (a) MWNTs [20]; (b) SWNTs com diâmetros de 0,075 nm (nanotubo 1) e 1,37 nm (nanotubo 2) [48].

Em um outro artigo publicado em 1993, Iijima anunciou a obtenção de nanotubos de carbono de parede única [48]. O aparato experimental era semelhante ao do experimento anterior, porém com a utilização de metais para servirem como catalizadores. Verificou-se que a maior parte dos nanotubos de parede única se juntavam formando feixes, mas alguns deles foram observados isoladamente, como revela a Fig.2.3(b).

Estruturalmente, um nanotubo de carbono pode ser visto como uma folha de grafeno enrolada para formar um cilindro cuja parede tem a “espessura” de um único átomo de carbono. Observa-se que as propriedades dos nanotubos de carbono dependem fortemente de como o grafeno é enrolado, pois diferentes simetrias podem ser obtidas ao longo da circunferência do cilindro. Outro ponto interessante que deve ser ressaltado é que devido a grande razão comprimento/diâmetro (da ordem de  $10^4$ ), os nanotubos são considerados estruturas unidimensionais, de tal modo que as extremidades são geralmente negligenciadas nos modelos teóricos e o sistema é tratado como infinito. Na Fig.2.4 apresentamos uma visão geométrica dos nanotubos de carbono em termos do número de camadas que podem apresentar.

Uma vez que os SWNTs podem ser considerados sistemas cristalinos, pode-se definir um vetor que conecta dois sítios cristalograficamente equivalentes sobre a camada do grafeno. Tal vetor é chamado de vetor quiral e sua direção determinará como o plano

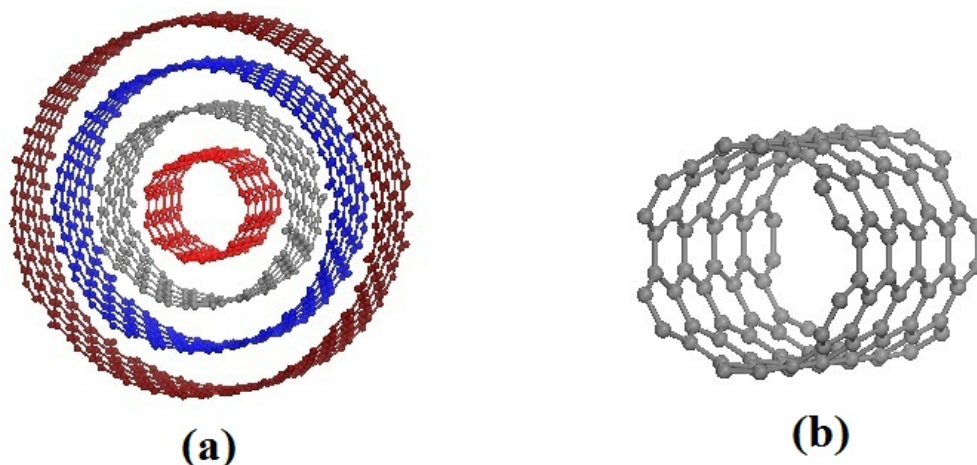


Figura 2.4: Representação esquemática de nanotubos de carbono, (a) de paredes múltiplas (MWNT) e (b) de parede única (SWNT).

de átomos será enrolado em torno do eixo do tubo. Na Fig.2.5 o vetor quiral é definido pelo segmento **OA** e o sentido de **O** para **A**, sendo importante destacar que o módulo deste vetor fornece o comprimento da circunferência associada a um nanotubo.

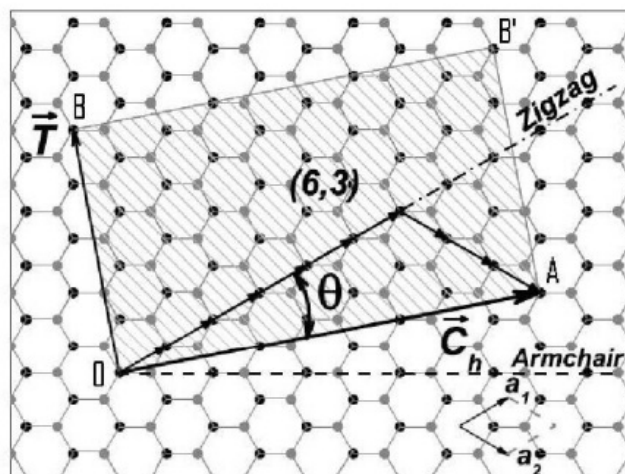


Figura 2.5: Célula unitária de um nanotubo de carbono (6,3) com os principais vetores de caracterização [49].

Seguindo a notação do trabalho de R. Saito e colaboradores [50], podemos escrever o vetor quiral  $\vec{C}_h$ , em termos dos vetores de rede do grafeno  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  (mostrados

na parte inferior do canto direito na Fig.2.5), ou seja:

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

onde,  $n$  e  $m$  são inteiros e  $0 \leq |m| \leq n$ .

Na Fig.2.5 podemos observar que o vetor quiral pode ser escrito como  $\vec{C}_h = 6\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2$  com índices (6,3). É oportuno citar que o ângulo entre os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  é  $60^\circ$  e que em termos das coordenadas x e y eles podem ser representados por:

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) a \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) a, \quad (2.2)$$

sendo o parâmetro de rede  $a$  definido como:

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{c-c}, \quad (2.3)$$

onde  $a_{c-c} = 1,421 \text{ \AA}$  é o comprimento da ligação carbono-carbono no grafeno, sendo este valor também utilizado para as ligações entre carbonos no nanotubo.

A partir da expressão para o vetor  $\vec{C}_h$  é possível calcular o diâmetro de um nanotubo, que também é um parâmetro utilizado para caracterizar tais estruturas:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}. \quad (2.4)$$

Podemos observar, da equação acima, que o diâmetro do nanotubo é função apenas dos números inteiros  $n$  e  $m$ . Assim, de acordo com valores atribuídos a estes números, têm-se diferentes nanotubos.

Além do diâmetro do tubo, há uma outra grandeza de interesse associada com o vetor quiral: é o ângulo quiral. Esse nada mais é que o ângulo entre o vetor quiral e a direção translacional definida pelo vetor  $\vec{a}_1$ , como mostra a Fig.2.5. Este ângulo pode ser obtido facilmente da definição de produto escalar da álgebra linear. Matematicamente podemos escrever:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h||\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}. \quad (2.5)$$

Tendo em vista as informações até aqui apresentadas, podemos distinguir três tipos de nanotubos de acordo com a direção em que são enrolados, a saber:

- Nanotubos armchair: neste caso os nanotubos possuem  $n = m \neq 0$  e apresentam ângulo quiral  $\theta = 30^\circ$ .
- Nanotubos zigzag: neste caso os nanotubos possuem  $m = 0$  e  $n \neq 0$  e apresentam ângulo quiral  $\theta = 0^\circ$ .
- Nanotubos quiral: neste caso os nanotubos possuem  $n \neq m \neq 0$  e apresentam ângulo quiral  $0^\circ < \theta < 30^\circ$ .

Estes tubos podem ser vistos esquematicamente na Fig.2.6:

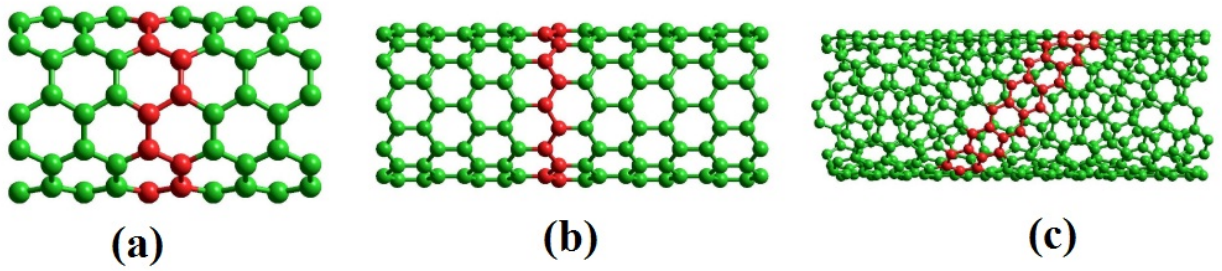


Figura 2.6: Estrutura esquemática dos SWNTs: (a) armchair (5,5), (b) zigzag (10,0) e (c) quiral (10,6).

As informações que temos nos permitem agora definir o vetor de translação  $\vec{T}$  do nanotubo, cuja direção é paralela ao eixo do tubo e perpendicular ao  $\vec{C}_h$ , unindo o átomo de origem até o primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele. Tal vetor pode ser escrito em termos de  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  como:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2. \quad (2.6)$$

Usando a condição de perpendicularidade entre os vetores ( $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ ) e o fato de que  $t_1$  e  $t_2$  não tenham divisores comuns (exceto a unidade), obtemos expressões para  $t_1$  e  $t_2$  dadas por:

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad \text{e} \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}, \quad (2.7)$$

onde  $d_R$  é o máximo divisor comum de  $(2m + n)$  e  $(2n + m)$ . Se introduzirmos  $d$  como máximo divisor de  $m$  e  $n$ , então  $d_R$  pode ser definido da seguinte maneira:

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n - m \text{ não for múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{se } n - m \text{ for múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (2.8)$$

A célula unitária do nanotubo é definida, então, como sendo o retângulo O-B-B'-A na Fig.2.5, definido pelos vetores  $\vec{T}$  e  $\vec{C}_h$ . Também é importante destacar que o módulo do vetor de translação corresponde fisicamente ao comprimento do tubo, podendo ser expresso por:

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3} |\vec{C}_h|}{d_R}. \quad (2.9)$$

Uma informação muitas vezes útil, que pode ser obtida com o emprego dos vetores aqui definidos, é o número de hexágonos por célula unitária,  $N_{hex}$ , isto é, a relação entre a área da célula unitária, definida pelos vetores quiral e de translação, e a área do hexágono, definida pelos vetores da base. Matematicamente podemos escrever:

$$N_{hex} = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2}{d_R} (n^2 + n \cdot m + m^2). \quad (2.10)$$

Uma vez que definimos os principais parâmetros de caracterização e conhecemos os vetores base que formam a rede direta dos nanotubos, estamos preparados para obter os vetores base que formam a sua rede recíproca e então definir a primeira zona de Brillouin (ZB), sendo este parâmetro fundamental quando se trata de determinar a estrutura eletrônica e aplicações destes materiais. Para realizar tal tarefa, vamos inicialmente definir os vetores da rede recíproca do grafeno  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  que podem ser estabelecidos a partir dos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da rede real (expressões vistas anteriormente) por meio da relação [50]:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.11)$$

onde  $\delta_{ij}$  é a delta de Kronecker.

A partir da relação anterior podemos expressar os vetores da rede recíproca da seguinte maneira:

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left( \frac{1}{2} \vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{j} \right) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left( \frac{1}{2} \vec{i} - \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{j} \right). \quad (2.12)$$

Na Fig.2.7 podemos visualizar as redes real e recíproca do grafeno. É importante notar a diferença de  $90^\circ$  entre a orientação dos hexágonos no espaço real (Fig.2.7(a)) e no espaço recíproco (Fig.2.7(b)).

A primeira zona de Brillouin do grafeno é definida pelo hexágono sombreado na Fig.2.7 (b), onde são mostrados três pontos de alta simetria do espaço recíproco, ou seja,

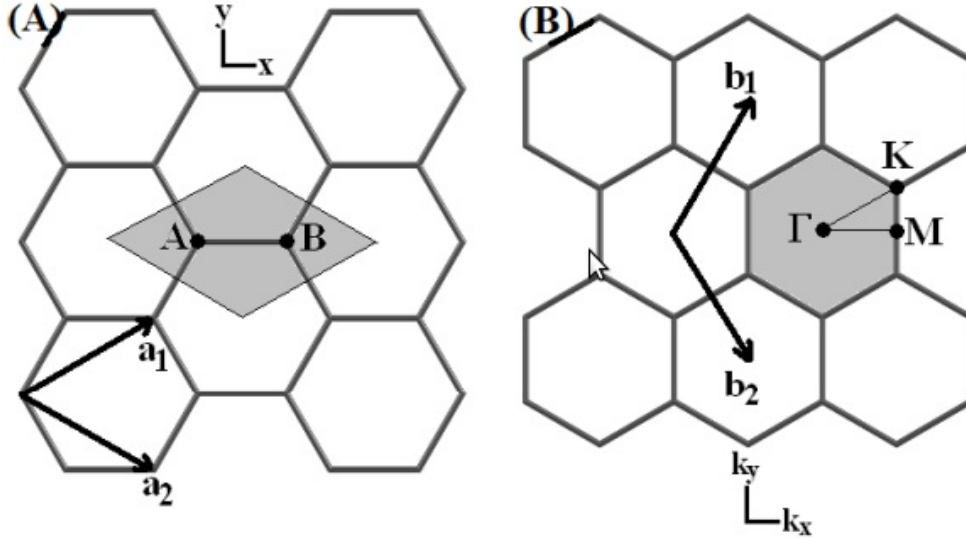


Figura 2.7: (a) Rede direta para o grafeno, com a célula unitária destacada. (b) Rede recíproca, destacando a primeira zona de Brillouin e os pontos de alta simetria. Os vetores unitários no espaço direto e no espaço recíproco também estão mostrados [51].

os pontos  $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$  localizados no centro, no vértice e no centro da aresta do hexágono, respectivamente.

Uma vez que definimos os vetores da rede recíproca do grafeno, podemos agora mapear a rede recíproca do nanotubo através dos vetores base  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$ , obtidos da relação  $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi \delta_{ij}$ , onde  $\vec{R}_i$  são os vetores base da rede direta,  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  para  $i = 1$  e  $2$  respectivamente, e  $\vec{K}_j$  são os vetores base da rede recíproca. Os vetores  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$  podem então ser escritos como:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad \text{e} \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(mb_1 - nb_2), \quad (2.13)$$

onde  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são os vetores da rede recíproca definidos anteriormente. A Fig.2.8 mostra a rede recíproca de um nanotubo (6,3), cuja célula unitária foi mostrada anteriormente na Fig.2.5.

A partir da relação  $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$  obtemos os módulos dos vetores  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$ , ou seja:

$$|\vec{K}_1| = \frac{2}{d_t} \quad \text{e} \quad |\vec{K}_2| = \frac{2\pi}{|\vec{T}|}. \quad (2.14)$$

Devido à condição de contorno  $\Psi(0) = \Psi(\vec{C}_h)$ , para as funções de onda (de



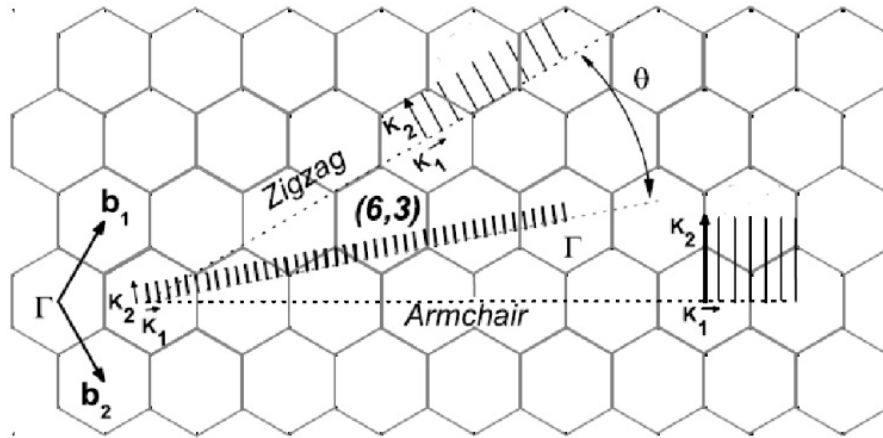


Figura 2.8: Espaço recíproco para o nanotubo (6,3) onde se observa os vetores  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$  e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin. As linhas pontilhadas representam as direções do vetor  $\vec{K}_1$  para os nanotubos armchair e zigzag [49].

elétrons ou fônons) ao longo da circunferência, e à dimensão nanométrica do tubo, observa-se a quantização do vetor de onda  $\vec{k}$  na direção circunferencial  $\vec{K}_1$ . Este fato é justamente o ponto chave para se explicar as incríveis propriedades eletrônicas observadas nos nanotubos de carbono.

## Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos de Carbono

O grafeno é o modelo inicial mais simples a partir do qual podemos compreender muitos dos incríveis fenômenos que ocorrem nos nanotubos de carbono. Esta estrutura pode ser considerada como ponto de partida tanto para a determinação estrutural (como descrevemos na seção anterior), quanto para o estudo das propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas dos SWCNTs.

A folha de grafeno é um semicondutor de *gap* nulo (semimetal), onde a estrutura eletrônica próxima à energia de Fermi é dada por uma banda preenchida  $\pi$  e uma banda vazia  $\pi^*$ . Usando o teorema de Bloch para impor condições de contorno nas funções de onda atômicas, e resolvendo a equação de autovalores de Schrödinger para o grafeno através do método de Hückel [50] obtemos que a energia em duas dimensões será da forma:

$$E_{2D} = E_0 \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left( k_y \frac{a}{2} \right) + 4 \cos \left( k_y \frac{a}{2} \right) \cos \left( k_x \frac{a}{2\sqrt{3}} \right)}, \quad (2.15)$$

onde  $k_x$  e  $k_y$  são os vetores de onda permitidos na primeira zona de Brillouin.

Nesta equação,  $E_0$  é a energia referente aos níveis  $2p$  dos átomos de carbono. O termo de *hopping*  $\gamma_0$  corresponde a energia cinética de um elétron transferido de um orbital para outro, sendo um parâmetro do modelo que deve ser ajustado com base em resultados experimentais ou cálculos de primeiros princípios, apresentando o mesmo valor para todos os átomos, já que a estrutura não apresenta diferenças entre as ligações C-C.

Baseado neste modelo, na Fig.2.9 apresentamos a relação de dispersão tridimensional para o grafeno em relação às direções  $\vec{k}_x$  e  $\vec{k}_y$ , bem como a projeção desta relação de dispersão nas direções  $\Gamma$ MK.

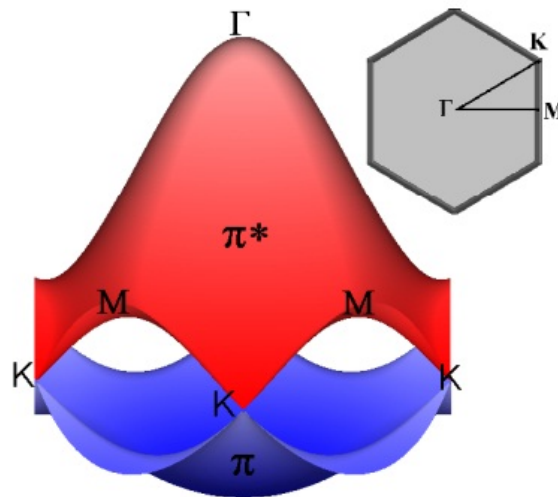


Figura 2.9: Relação de dispersão tridimensional para o grafeno na primeira zona de Brillouin [51].

Ainda nesta figura (Fig.2.9) observamos a existência do cruzamento de bandas no ponto K, o que explica o fato do grafeno ser um semicondutor de *gap* nulo.

Em primeira aproximação, a estrutura eletrônica do nanotubo pode ser obtida a partir destas considerações, tendo em vista que o número de estados permitidos para um SWNT pode ser analisado dentro da primeira ZB do grafeno.

Sendo assim, um modo fácil de obter as relações de dispersão dos nanotubos de alta simetria (armchair e zigzag), seria encontrar as condições cíclicas de contorno [52] (que ocorrem em direções diferentes para os dois tubos) e substituí-las na relação de dispersão do grafeno.

Para os nanotubos armchair, a condição cíclica de contorno ocorre na direção  $\vec{k}_x$ . Como  $n = m$  para todos estes nanotubos, então:

$$\vec{k}_x \cdot \vec{C}_h = |\vec{k}_x| |\vec{C}_h| \cos \theta. \quad (2.16)$$

Utilizando a relação fornecida pelo Teorema de Bloch ( $\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi q$ ), obtemos os valores de  $\vec{k}_x$  para estes tubos, ou seja:

$$|\vec{k}_x| = \frac{2\pi q}{n\sqrt{3}a}. \quad (2.17)$$

Para os nanotubos zigzag ( $m = 0$ ), as condições cíclicas de contorno ocorrem na direção de  $\vec{k}_y$  e utilizando o mesmo raciocínio, obtemos:

$$|\vec{k}_y| = \frac{2\pi q}{na}. \quad (2.18)$$

Substituindo os valores de  $\vec{k}_i$  dados pelas equações 2.17 e 2.18 na relação de dispersão para o grafeno, podemos derivar as relações de dispersão para os nanotubos de alta simetria:

- armchair

$$E_{2D} \rightarrow E_{1D}^{armchair} = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left( \frac{ka}{2} \right) + 4 \cos \left( \frac{q\pi}{n} \right) \cos \left( \frac{ka}{2} \right)} \quad (2.19)$$

onde  $-\pi \leq ka \leq \pi$  e  $q = 1, \dots, 2n$ .

- zigzag

$$E_{2D} \rightarrow E_{1D}^{zigzag} = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left( \frac{q\pi}{n} \right) + 4 \cos \left( \frac{\sqrt{3}ka}{2} \right) \cos \left( \frac{q\pi}{n} \right)} \quad (2.20)$$

onde  $-\frac{\pi}{\sqrt{3}} \leq ka \leq \frac{\pi}{\sqrt{3}}$  e  $q = 1, \dots, 2n$ .

Nas equações 2.22 e 2.23 consideramos a energia dos orbitais  $2p$  igual a zero. Da mesma forma que para o grafeno, o termo de *hopping* ( $\gamma_0$ ) é o mesmo para todos os átomos de carbono. A Fig.2.10 mostra a relação de dispersão para os nanotubos (5,5) e (8,0) ao longo da direção  $\Gamma$ -X, com base neste modelo teórico.

Como é mostrado na Fig.2.8, a zona de Brillouin do nanotubo é formada por linhas discretas que representam os vetores de onda permitidos. Quando um destes vetores

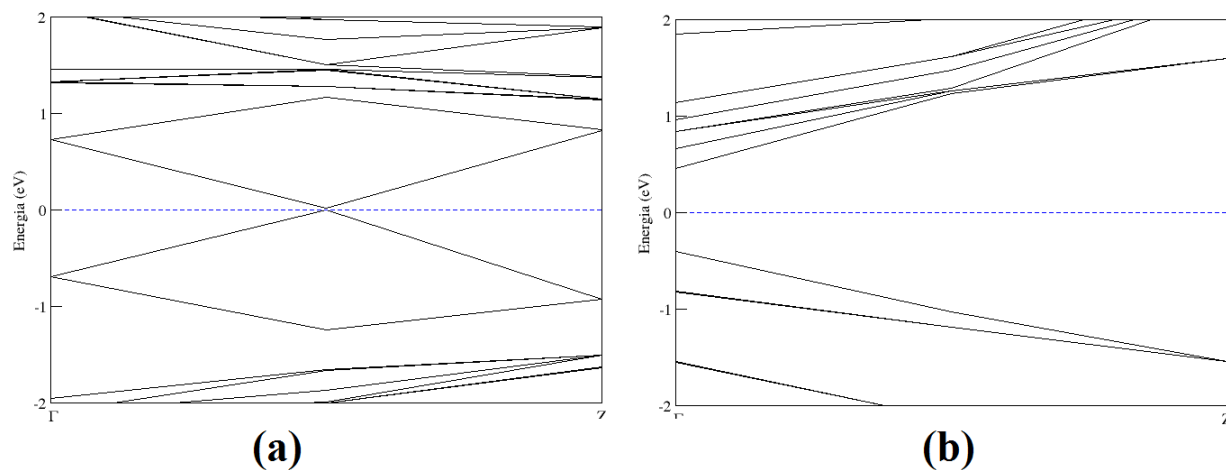


Figura 2.10: Estrutura de bandas dos nanotubos (5,5) e (10,0). A linha pontilhada corresponde ao nível de Fermi.

de onda passa pelo vértice de um hexágono, ou seja, pelo ponto K da rede recíproca do grafeno, o nanotubo é metálico (condutor), uma vez que as bandas de valência e de condução do grafeno se tocam nesse ponto. Caso contrário, ou seja, quando não há linhas de corte passando pelo ponto K, o nanotubo é semicondutor. Matematicamente é possível demonstrar que esta condição pode ser expressa pela seguinte equação:  $2n + m = 3p$  ou, equivalentemente  $n - m = 3p$ , onde  $p$  é um número inteiro. Estas relações mostram que todos os nanotubos armchair ( $n,n$ ) são metálicos e que os zigzag ( $n,0$ ) serão metálicos sempre que  $n$  for múltiplo de 3. Este resultado, entretanto, só é exato para nanotubos de diâmetro grande. Para nanotubos de diâmetros pequenos ( $d_t < 1,2$  nm), efeitos de curvatura geram modificações na estrutura [50].

## 2.3 Nitreto de Boro

O Nitreto de Boro (BN) é um composto químico binário formado por átomos de nitrogênio e boro, elementos do grupo III e V da tabela periódica, respectivamente. Este composto não é encontrado na natureza e, portanto, precisa ser produzido artificialmente, sendo amplamente utilizado em aplicações industriais devido a suas propriedades físicas, químicas e eletrônicas diferenciadas. Uma vez que as ligações B-N são isoeletrônicas às ligações C-C, os materiais formados a partir do BN apresentam estrutu-

ras covalentes similares aos compostos formados por átomos de carbono [54]. Desta forma, o nitreto de boro (semelhante ao carbono), pode se apresentar na forma de quatro principais estruturas cristalinas: hexagonal (h-BN), romboédrica (r-BN), wurtzita (w-BN) e cúbica (c-BN). Cada uma dessas estruturas possuem características e propriedades muito diferentes entre si [55].

O h-BN é formado por camadas de nitreto de boro hexagonal com padrões estruturais semelhantes aos do grafite. As camadas são dispostas umas sobre as outras em uma sequência (ABAB...), em que os átomos de boro são ligados a três átomos de nitrogênio ao longo do plano por meio de orbitais híbridos  $sp^2$  e a um átomo de nitrogênio da camada adjacente por uma interação eletrostática, como mostrado na Fig.2.11(a). Estas características tornam o h-BN um pó fino e macio, disposto em camadas altamente deslizantes, da mesma forma como observado para o grafite. O h-BN apresenta propriedades físicas e químicas de interesse tais como: baixa densidade, baixa toxicidade, alto ponto de fusão, alta condutividade térmica e grande resistência a oxidação [56]. Esta fase cristalina do nitreto de boro apresenta um caráter especial por ser a base teórica para a formação e caracterização dos nanotubos de nitreto de boro.

A fase r-BN possui estrutura semelhante ao h-BN, consistindo em camadas de planos hexagonais com hibridização  $sp^2$ . A principal diferença entre esta fase estrutural e o h-BN, diz respeito à disposição de empilhamento dos planos, como pode ser visto na Fig.2.11(b). No r-BN, a sequência de empilhamento é tripla (ABCABC...), e as camadas adjacentes não são perfeitamente sobrepostas como acontece com as camadas do h-BN [57]. Um fato interessante sobre a estrutura r-BN é que dependendo das condições de temperatura e pressão, ela pode transformar-se nas outras três fases.

A fase c-BN, apresenta uma estrutura com átomos de boro e nitrogênio ligados por meio de hibridização  $sp^3$  nas direções de um tetraedro regular (Fig.2.11(c)). Esta fase apresenta propriedades interessantes devido à sua dureza, inércia química e alto ponto de fusão. É considerado um material tão duro quanto o diamante e apresenta significativa importância para aplicações tecnológicas devido a grande estabilidade química em altas temperaturas [58].

A fase w-BN é formada em baixas temperaturas e acima de 12 GPa de pressão, tendo como base um plano curvo de células hexagonais formadas por orbitais em hibri-

dização  $sp^3$  (Fig.2.11(d)). Esta fase do BN caracteriza-se por ser uma cerâmica dura com propriedades semelhantes ao c-BN e com aplicação na fabricação de ferramentas cortantes [59].

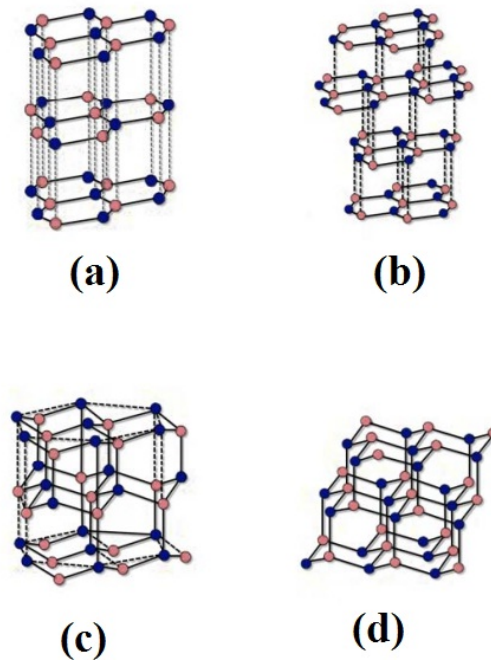


Figura 2.11: Representação esquemática das fases cristalinas do BN: (a) h-BN, (b) r-BN, (c) c-BN e (d) w-BN [57].

Com base nas propriedades apresentadas pelas fases cristalinas do BN, vários métodos de síntese foram adotados visando à obtenção de nanoestruturas de nitreto de boro. Com isso, diversos tipos de nanoestruturas de BN foram descobertas, como cones, fios, varas, fibras, esferas e tubos [60]. O tipo de nanoestrutura formada é altamente dependente dos materiais de partida, dos métodos utilizados e das condições de síntese. Embora todas as nanoestruturas de nitreto de boro possuam propriedades similares, os nanotubos se sobressaem devido ao seu maior potencial de aplicação, como apresentamos a seguir.

## 2.4 Nanotubos de Nitreto de Boro

A combinação de semelhanças estruturais com diferenças eletrônicas do h-BN em relação ao grafite, conduziu Rubio e colaboradores [61] a investigarem, através de um método *tight-binding*, a possibilidade de existência de nanotubos de BN, em analogia com os nanotubos de carbono já largamente estudados àquela época. Tal estudo concluiu que provavelmente os nanotubos de BN seriam mais estáveis do que os nanotubos de carbono, apresentando comportamento semicondutor e valor de *gap* independente da quiralidade. Em seguida a este trabalho inicial, Blase e colaboradores [62] mostraram, através de cálculos *ab initio* com uso de aproximações do tipo *Local Density Approximation*, que os nanotubos de BN realmente possuem caráter estável e um comportamento semelhante ao de um material semicondutor com *gap* de aproximadamente 5,5 eV. Apesar das previsões teóricas, a confirmação experimental da existências dos BNNTs só ocorreu 1 anos depois, quando Chopra e colaboradores [63] utilizaram o método de descarga por arco, com eletrodos de metal e pó de BN. Os nanotubos obtidos a partir desta experiência apresentavam múltiplas camadas, diâmetro interno da ordem de 1 a 3 nanômetros e comprimentos da ordem de 0,2 micrômetro. A Fig.2.12 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos primeiros nanotubos de BN obtidos nesta ocasião.

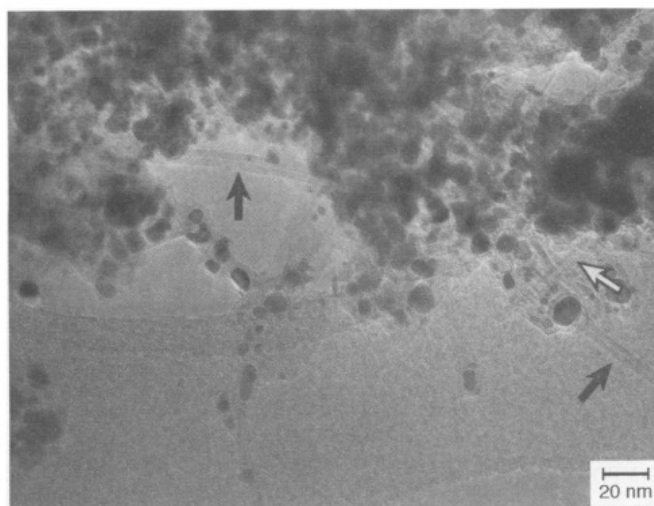


Figura 2.12: Imagem de microscopia eletrônica dos primeiros nanotubos de BN de múltiplas camadas (indicados pelas setas) obtidos experimentalmente [63].

Os BNNTs podem teoricamente ser descritos como folhas de nitreto de boro

hexagonal, enroladas em formato cilíndrico. Dependendo do número de folhas que são enroladas podemos ter nanotubos de BN formados apenas por uma única folha ou parede (BNSWNT-*Boron Nitride Single Wall Nanotubes*) ou com várias camadas (BNMWNT-*Boron Nitride Multi Wall Nanotube*). A Fig.2.13 apresenta uma visão esquemática destas possíveis configurações para os nanotubos de nitreto de boro.

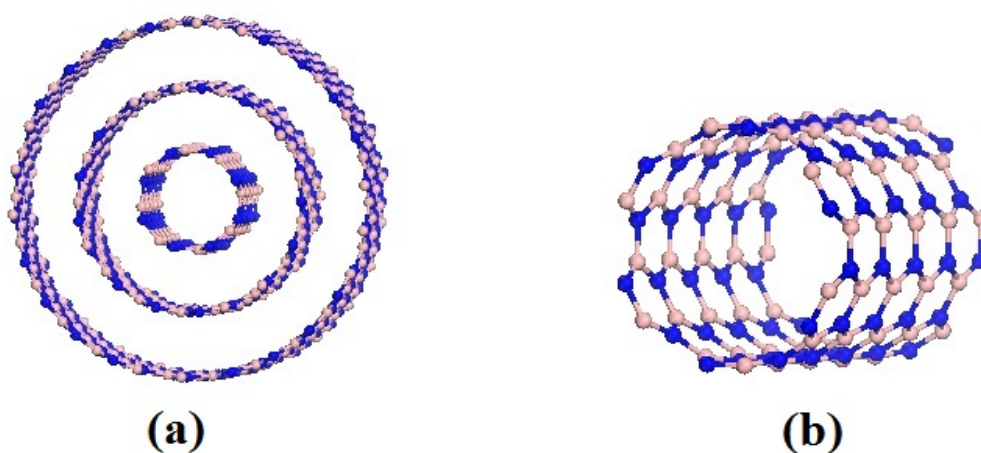


Figura 2.13: Representação esquemática dos nanotubos de BN, (a) de paredes múltiplas (BNMWNT) e (b) de parede única (BNSWNT). Na figura os átomos de nitrogênio estão na cor azul e os átomos de boro na cor bege.

Tendo em vista a similaridade estrutural dos nanotubos de BN em relação aos nanotubos de carbono, os mesmos parâmetros utilizados anteriormente podem ser aplicados na descrição e caracterização da rede cristalina dos BNNTs. Sendo assim, um tubo de BN (n,m) possui sua quiralidade e diâmetros definidos unicamente por um vetor  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ , o qual conecta dois sítios equivalentes, sendo  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  os vetores unitários da folha de h-BN hexagonal (Fig.2.13). Assim como os CNTs, o diâmetro do tubo pode ser definido em função dos índices como  $d = |\vec{C}_h|/\pi = a(\sqrt{n^2 + m^2 + nm})/\pi$ , onde  $a \simeq 1,45\text{Å}$  é a distância da ligação B-N ao longo do plano hexagonal do h-BN. Os tubos de BN também se classificam a partir de sua quiralidade, ou seja, tubos com índices iguais e não nulos ( $n = m$ ) e ângulo quiral igual a 0 ( $\theta = 0^\circ$ ) são denominados *armchair*, tubos que possuem o índice  $n$  diferente de zero e o índice  $m$  necessariamente igual a zero ( $n \neq m = 0$ ) com ângulo quiral igual a  $30^\circ$  ( $\theta = 30^\circ$ ) são chamados zigzag e na situação em que os dois índices são números inteiros e diferentes entre si ( $n \neq m \neq 0$ ) e o ângulo quiral encontra-se entre 0 e  $30^\circ$  ( $0^\circ < \theta < 30^\circ$ ) os nanotubos são chamados quirais. A



representação esquemática destes três tipos de nanotubos pode ser visualizada na Fig.2.6 mostrada anteriormente.

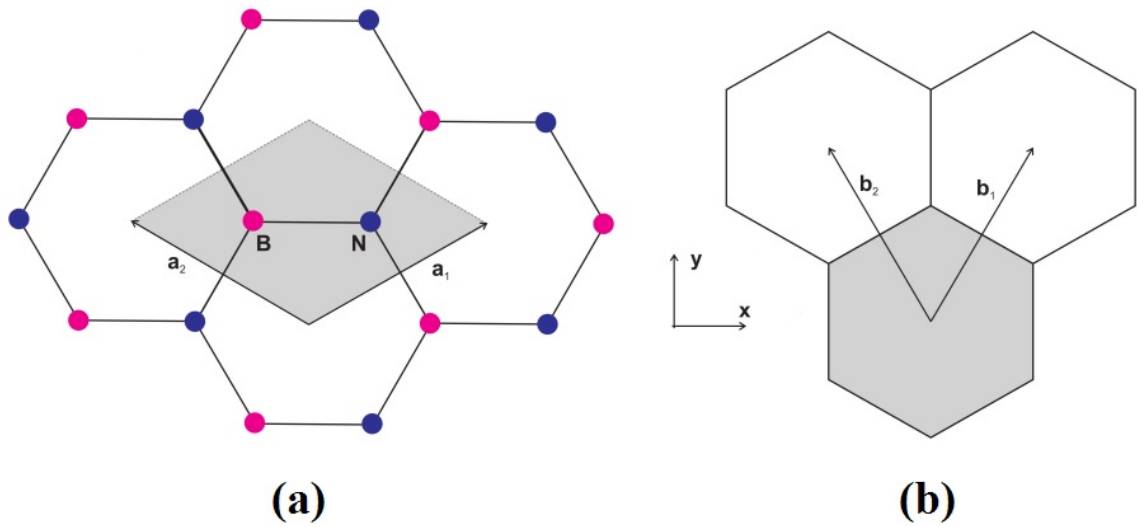


Figura 2.14: (a) Rede direta do nitreto de boro hexagonal, com a célula unitária destacada. (b) Rede recíproca, destacando a primeira zona de Brillouin. Os vetores unitários no espaço direto e no espaço recíproco também estão mostrados.

Os demais parâmetros utilizados na caracterização estrutural dos nanotubos de BN recebem a mesma denominação e apresentam as mesmas expressões que já definimos anteriormente para os nanotubos de carbono, sendo assim, seria inútil e desnecessário repetir toda a explanação anterior. Na tabela 2.1 apresentamos apenas um resumo dos principais parâmetros estruturais utilizados na caracterização dos BNNTs.

Símbolo	Nome	Fórmula	Valor
$a$	constante de rede	$a = \sqrt{3}a_{B-N} \simeq 2,51\text{Å}$	$a_{B-N} \simeq 1.45\text{Å}$
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	vetores de base	$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)a, \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)a$	
$\vec{C}_h$	vetor quiral	$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$	$0 \leq  m  \leq n$
$d_t$	diâmetro do tubo	$d_t = \frac{ \vec{C}_h }{\pi} = \frac{a\sqrt{3(n^2+m^2+nm)}}{\pi}$	
$\theta$	ângulo quiral	$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{ \vec{C}_h  \vec{a}_1 } = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}$	$0 \leq  \theta  \leq 30$
$\vec{T}$	vetor de translação	$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2$	$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}$
$\vec{b}_1, \vec{b}_2$	vetores da rede recíproca	$\vec{b}_1 = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)b, \vec{b}_2 = \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right)b$	$b = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$
$\vec{K}_1$	vetor da rede recíproca ao longo da circunferência	$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)$	$ \vec{K}_1  = \frac{2}{d_t}$
$\vec{K}_2$	vetor da rede recíproca ao longo do comprimento	$\vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2)$	$ \vec{K}_2  = \frac{2\pi}{ \vec{T} }$

Tabela 2.1: Valores da energia de ligação e posição de equilíbrio para os nanotubos de BN considerados.

## Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos de BN

Assim como o grafeno foi considerado o ponto de partida na determinação das propriedades eletrônicas dos CNTs, podemos utilizar uma folha hexagonal de h-BN para alcançar o mesmo objetivo em relação aos BNNTs. Como mostrado na Fig.2.13 uma folha de nitreto de boro hexagonal possui dois átomos por célula unitária, um de boro e um de nitrogênio. Isso significa dois conjuntos de estados  $2s$  e  $2p$ , em um total de 8 elétrons de valência por célula unitária [64]. Assim, 6 dos elétrons estarão envolvidos nas ligações ( $\sigma$ ) ao longo do plano, enquanto os outros 2 estarão envolvidos nas ligações  $\pi$ . Utilizando a metodologia *tight-binding* [65] e escrevendo os autovetores da rede como uma combinação linear de orbitais atômicos, obtemos que a energia dos autovetores da rede cristalina do h-BN pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E_{2DBN} = E_0 \pm \sqrt{(E_g)^2 - 4\gamma_0^2 \left| e^{(ik_x \frac{a}{\sqrt{3}})} + 2e^{(-ik_x \frac{a}{2\sqrt{3}})} \cos\left(k_y \frac{a}{2}\right) \right|^2}, \quad (2.21)$$

em que  $E_0$  é a energia de referência relacionada aos orbitais  $p$ ,  $E_g$  é a energia do *gap* e os sinais  $\pm$  representando as combinações simétrica e anti-simétrica para os autovetores da rede [64].

Assim, uma folha de h-BN possui propriedades eletrônicas bastante distintas daquelas apresentadas pelo grafeno (Fig.2.9), já que a quebra de simetria entre as subredes A e B necessariamente impede a existência de cruzamento de bandas, como acontece no grafeno. Exceto por essa diferença, a estrutura de bandas eletrônicas do BN assemelha-se muito à do grafeno. Como pode ser visto na figura, exceto pela presença do *gap* no ponto K, a forma das bandas das duas estruturas são muito similares.

Tendo em vista que teoricamente, o nanotubo de nitreto de boro pode ser visualizado como uma folha de h-BN enrolada na forma cilíndrica, podemos utilizar a relação para a energia obtida na equação 2.21 e as condições cíclicas de contorno já utilizadas para os nanotubos de carbono, para obter as relações de dispersão para os nanotubos de BN de alta simetria, ou seja:

- BN armchair

$$E_{2D} \rightarrow E_{1DBN}^{armchair} = E_0 \pm \sqrt{(E_g)^2 - 4\gamma_0^2 \left| e^{(i\frac{2q\pi}{3n})} + 2e^{(-i\frac{2\pi}{3n})} \cos\left(k \frac{a}{2}\right) \right|^2} \quad (2.22)$$

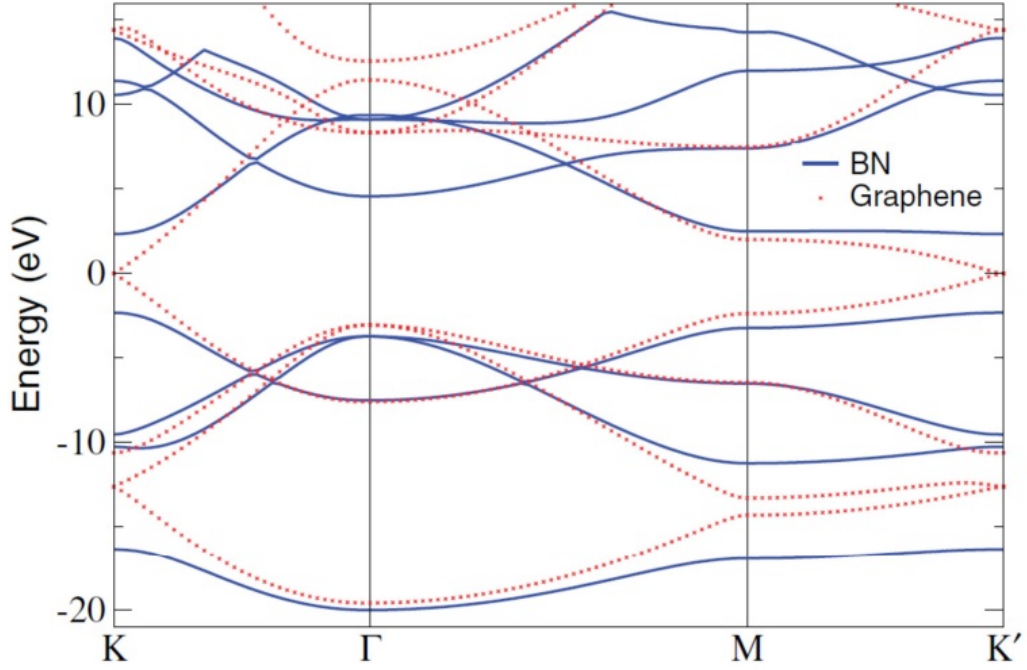


Figura 2.15: Comparação entre as estruturas de banda do h-BN (azul) e do grafeno (pontilhado vermelho). É possível notar que a estrutura de bandas dos dois materiais é bastante parecida, exceto pela região dos pontos  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$  [66].

onde  $-\pi \leq ka \leq \pi$  e  $q = 1, \dots, 2n$ .

- zigzag

$$E_{2D} \rightarrow E_{1DBN}^{zigzag} = E_0 \pm \sqrt{(E_g)^2 - 4\gamma_0^2 \left| e^{(ik_x \frac{a}{\sqrt{3}})} + 2e^{(-ik_x \frac{a}{2\sqrt{3}})} \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \right|^2}. \quad (2.23)$$

onde  $\frac{-\pi}{\sqrt{3}} \leq ka \leq \frac{\pi}{\sqrt{3}}$  e  $q = 1, \dots, 2n$

Como consequência direta dos resultados apresentados, encontramos que BNNTs sempre apresentam comportamento semiconductor, independente do diâmetro, número de camadas ou quiralidade do tubo. Esta uniformidade nas propriedades eletrônicas dos BNNTs é vista como algo tecnologicamente vantajoso, porque amostras contendo tubos de muitos tamanhos e estruturas diferentes podem ser crescidos com propriedades pre-determinadas. Além disto, estudos iniciais confirmaram experimentalmente [67] que os BNNTs apresentam estabilidade térmica e química elevada, superior àquelas apresentadas pelos CNTs dentro de certos regimes termodinâmicos. Este fato torna os nanotubos de BN favoráveis para aplicações em ambientes com altas temperaturas e quimicamente ati-

vos [68]. Outro aspecto interessante refere-se às propriedades mecânicas apresentadas por BNNTs, sendo informado um módulo de Young de  $1,22 \pm 0,24$  TPa [69], com possíveis aplicações em nanofibras de isolamento e compósitos cerâmicos [70].

Devido a todas essas propriedades apresentadas, os nanotubos de nitreto de boro estão sendo apontados como um dos materiais sintetizados mais importantes nos últimos anos, juntamente com os nanotubos de carbono, o que justifica as diversas pesquisas visando aplicações destes dois materiais em diversos setores da tecnologia.

## 2.5 Processos de Funcionalização de Nanotubos

O processo de funcionalização de nanotubos através de suas paredes, pontas ou por encapsulamento, tem sido apontado como uma estratégia para conferir especificidade química e permitir a manipulação destas nanoestruturas em diversas aplicações tecnológicas, com possibilidade inclusive de controle do grau de alteração em suas propriedades. Com base nisto, tem sido observado que os nanotubos funcionalizados apresentam propriedades eletrônicas e mecânicas substancialmente diferentes dos nanotubos não funcionalizados e este fenômeno pode ser explorado para a criação de sensores, dispositivos eletrônicos e eletro-mecânicos em escala nanométrica. Sendo assim, tem sido relatado que essas estruturas quando química ou mecanicamente modificadas, podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos nanotubos com moléculas orgânicas e biológicas [71, 72, 73, 74, 75], com outros grupos químicos como fármacos ou moléculas tóxicas [76, 77, 78, 79] e, até mesmo, com vírus e bactérias [80]. Entre os principais processos de funcionalização estudados, tanto teórico como experimentalmente, para modificar as propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos, destacam-se: deformações estruturais, processo de adsorção e processo de dopagem.

A funcionalização de nanotubos via deformação estrutural ocorre quando determinadas formas de defeitos topológicos são induzidos nas paredes dos nanotubos através de agentes químicos ou mecânicos. Entre os principais tipos de defeitos encontrados em nanotubos de carbono e BN podemos citar: vacância (ausência de um ou mais átomos na rede cristalina do nanotubo), defeito Stone-Wales (pares de pentágono-heptágono em posições adjacentes nas paredes dos nanotubos) e deformações radiais (modificações ao

longo da circunferência dos nanotubos devido a ação de agentes mecânicos). Este tipo de funcionalização em CNTs e BNNTs tem sido grandemente estudada, tendo em vista que as condições experimentais são favoráveis à criação espontânea de determinados defeitos topológicos na superfície dos nanotubos [81, 82]. Neste sentido, alguns trabalhos têm apontado importantes modificações nas propriedades eletrônicas e mecânicas de CNTs [83, 84, 85] e BNNTs [86, 87, 88] após a criação de determinados defeitos topológicos em suas estruturas, sendo relatado em alguns casos o aumento na capacidade reativa para a captura de determinadas moléculas em relação aos tubos não funcionalizados [89, 90, 91, 92].

A funcionalização de nanotubos por processo de adsorção consiste na adesão de átomos, moléculas ou grupos químicos à superfície interna ou externa determinada pela parede dos nanotubos. Uma adsorção química (ou quimissorção) ocorre quando o agente funcionalizador liga-se à superfície do nanotubo através da formação de ligações químicas (geralmente covalentes), acomodando-se em sítios que forneçam o maior número de coordenações possíveis. A adsorção física (ou fisissorção) ocorre quando o agente funcionalizador liga-se à superfície do nanotubo através de fracas ligações, geralmente por meio de forças tipo *Van der Waals*. A principal vantagem da adsorção física sobre a adsorção química é que a primeira pode modificar as propriedades eletrônicas dos nanotubos de maneira considerável, mas não modifica drasticamente sua estrutura atômica tornando o processo facilmente reversível e preservando quase a totalidade das propriedades advindas do confinamento quântico. É interessante citar que o processo de adsorção é visto como uma rota química interessante para ajuste e controle das propriedades dos nanotubos de carbono e BN devido a grande razão superfície/volume apresentada por estas nanoestruturas [50]. Um dos campos mais estudados com relação a este tipo de funcionalização refere-se à possibilidade dos nanotubos interagirem com moléculas gasosas com a finalidade de utilizá-los como sensores. Resultados teóricos apontam que as propriedades eletrônicas dos SWNTs e MWNTs podem ser extremamente sensíveis à adsorção física de certas moléculas tais como  $NO_2$ ,  $O_2$ ,  $NH_3$  e  $N_2$  [93, 94, 95, 96]. Da mesma forma, trabalhos envolvendo BNNTs relatam que a redução no gap destas estruturas em determinados tipos de adsorção podem ser usados como um mecanismo seletivo para a identificação de determinadas espécies moleculares [97, 98, 99, 100].

Por fim, o processo de funcionalização via dopagem ocorre quando átomos da

superfície dos nanotubos são removidos e substituídos por outros. Em geral, os átomos substitutos provocam profundas modificações estruturais na superfície dos nanotubos, induzindo propriedades completamente diferentes em relação a estrutura eletrônica original [101, 102]. A utilização de metais de transição como átomos substitutos tem recebido destaque tanto do ponto de vista teórico como experimental, uma vez que tais elementos modificam consideravelmente as estruturas e as tornam quimicamente mais reativas devido ao excesso ou falta de elétrons em relação aos átomos originais, criando naturalmente sistemas dopados *tipo n* e *tipo p*, respectivamente [102]. Este processo de funcionalização exige técnicas aprimoradas e uma rota química específica, sendo considerado um processo de funcionalização dispendioso e difícil de ser obtido em determinadas situações. No que se refere a CNTs, os átomos mais utilizados no processo de dopagem são o *B*, *N* e o *Si*, por apresentarem um comportamento semelhante ao átomo de carbono no que diz respeito a hibridização [103]. Entretanto, como foi colocado anteriormente, alguns trabalhos teóricos têm revelado que a utilização de metais de transição no processo de dopagem junto aos CNTs e BNNTs apresentam resultados promissores no que se refere a captura e detecção de diversas moléculas [104, 105, 106, 107].

## 3 Metodologias

### 3.1 Introdução

O estudo teórico das propriedades de sólidos e moléculas está fundamentado na escolha da metodologia aplicada no cálculo. Considera-se que a metodologia é de primeiros princípios (metodologia *ab initio*) quando nenhum dado empírico sobre o sistema a ser estudado é usado e são adotados como ponto de partida, os conhecimentos fundamentais da mecânica quântica via equação de *Schrödinger*. Entretanto, dependendo do tamanho do sistema, a solução da equação de *Schrödinger* pode se tornar inviável, devido ao elevado custo computacional necessário para a sua resolução. Este fato pode ser entendido se considerarmos que as integrais são resolvidas em um *grid* no espaço real com  $M$  pontos, sendo que para um sistema com  $N$  elétrons, a função de onda eletrônica depende de  $3N$  coordenadas (ignorando as coordenadas de *spin*) e serão necessários  $M^{3N}$  valores para representar a função de onda neste *grid*. Portanto, dependendo dos valores de  $M$  e  $N$ , a memória necessária para o cálculo pode ser muito grande e o cálculo torna-se impraticável. Tendo conhecimento desta realidade, um grande esforço tem sido realizado pelos pesquisadores no desenvolvimento de teorias e aproximações que permitem obter resultados reais e satisfatórios.

No que se refere à estrutura eletrônica, a metodologia de primeiros princípios mais usada por físicos e químicos atualmente no estudo das propriedades de sistemas com um grande número de elétrons é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que adota a densidade de partículas como variável básica, ao invés da função de onda. Assim, as  $3N$  variáveis originais são substituídas por apenas três. O sucesso dessa teoria se deve aos teoremas de Hohenberg-Kohn por garantirem que todos os observáveis do estado fundamental são funcionais da densidade de partícula e, também, à formulação de Kohn-Sham que, como veremos, permitirá a substituição do problema de  $N$  partículas interagentes por problemas de partículas independentes.

Em relação à solução da parte nuclear, iremos adotar um método variacional em que a função de onda será expandida em funções de base conhecidas, transformando assim um problema íntegro-diferencial em um problema matricial, cujo objetivo será encontrar um conjunto otimizado de coeficientes. Tal método variacional, conhecido como Método de Representação da Variável Discreta (DVR), adota funções de base apropriadas para a diagonalização do operador energia potencial e tratamento analítico para os elementos matriciais do operador energia cinética. A utilização deste método tornará possível a correta descrição e caracterização do espectro rovibracional do sistema em estudo.

## 3.2 A Equação de Schrödinger para Sistemas de muitos corpos

Através da resolução da equação de Schrödinger e obtenção da função de onda correspondente, podemos determinar o estado de um sistema, conhecer as propriedades físicas e químicas e então deduzir os valores esperados de grandezas físicas relevantes para a sua caracterização. Tal função de onda é obtida através da solução da equação de Schrödinger independente do tempo, cuja forma é dada pela seguinte expressão:

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

sendo  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$  os vetores posição dos elétrons e núcleos, respectivamente, e  $\hat{H}$  o operador hamiltoniano do sistema. Para um problema não relativístico constituído de  $M$  núcleos e  $N$  elétrons, a expressão deste operador, em unidades atômicas, é dada por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.2)$$

sendo  $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$  a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$ ,  $r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$  a distância entre o núcleo  $A$  e o elétron  $i$ , e  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ . Podemos ainda reescrever a equação 3.2 em uma forma mais simplificada, obedecendo a sequência dos termos apresentados anteriormente:

$$\hat{H} = T_e(\mathbf{r}) + T_n(\mathbf{R}) + V_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{nn}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$



com  $T_e(\mathbf{r})$  o operador de energia cinética eletrônica,  $T_n(\mathbf{R})$  o operador de energia cinética nuclear,  $V_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  o operador referente à atração elétron-núcleo,  $V_{nn}(\mathbf{R})$  o operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo e  $V_{ee}(\mathbf{r})$  o operador da energia potencial repulsiva elétron-elétron.

É importante destacar que a equação 3.1 admite solução exata apenas para átomos hidrogenóides (sistemas simples). A solução para sistemas mais complexos (tais como moléculas e sólidos) exige o uso de aproximações teóricas juntamente com métodos computacionais vinculados à mecânica quântica, como descreveremos a seguir.

### 3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Sabe-se que os elétrons são muito menos massivos que os núcleos e, devido a isso, se movem muito mais rapidamente que estes na estrutura molecular. Sendo assim, uma aproximação útil que se pode fazer em certas aplicações de mecânica quântica para facilitar a resolução do problema para moléculas e sólidos é considerar a separação dos movimentos nuclear e eletrônico. Em outras palavras, é razoável considerar que, a cada momento ao longo do movimento de rotação e vibração dos núcleos, a distribuição eletrônica espacial, instantaneamente se ajusta às correspondentes posições nucleares, de modo a manter mínima a energia do sistema.

As idéias apresentadas acima constituem a chamada aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) [108, 112], que nos permite expandir a função de onda da equação 3.1 da seguinte maneira:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Theta(\mathbf{R}), \quad (3.4)$$

onde  $\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  é a função de onda eletrônica, que depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos, e  $\Theta(\mathbf{R})$  é a função de onda nuclear, que depende somente das coordenadas dos núcleos.

Nesta situação considera-se que a função de onda eletrônica varia lentamente com a mudança das posições dos núcleos (expansão adiabática). Sendo assim, ao substituir as expressões 3.2 e 3.4 na equação 3.1, verifica-se que o gradiente de  $\Phi$  é muito pequeno em relação às coordenadas nucleares e, por isso, pode ser desprezado. Com estas

considerações, e após algumas manipulações matemáticas, a equação 3.1 se desdobra em duas outras equações. A primeira é a chamada equação de Schrödinger eletrônica, que pode ser escrita como

$$\hat{H}_e \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (3.5)$$

onde  $\hat{H}_e$ , o operador Hamiltoniano eletrônico, é dado por

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (3.6)$$

tal operador é interpretado como o hamiltoniano que descreve o movimento de N elétrons no campo de M núcleos. A resolução da equação de Schrödinger eletrônica fornece uma função de onda que descreve o movimento dos elétrons na situação em estudo.

A segunda equação, chamada de equação de Schrödinger nuclear assume a forma

$$\hat{H}_n \Theta(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Theta(\mathbf{R}) \quad (3.7)$$

onde  $E$  é a energia total da molécula, que inclui as energias rotacional, vibracional e translacional. Por sua vez,  $\hat{H}_n$ , o operador Hamiltoniano nuclear é dado por

$$\hat{H}_n = -\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon(\mathbf{R}). \quad (3.8)$$

O primeiro termo da expressão 3.8 é a energia cinética dos núcleos e os dois últimos representam o potencial ao qual os núcleos estão submetidos, gerado pela interação núcleo-núcleo e pela nuvem eletrônica, respectivamente. Esta função potencial é comumente chamada de curva de energia potencial - CEP (quando a energia potencial é considerada em relação a uma única variável) ou superfície de energia potencial - SEP (quando a energia potencial é considerada em relação a duas ou mais variáveis), e determina a forma como os núcleos irão se movimentar dentro da estrutura em questão. Agora passaremos a descrever os métodos utilizados neste projeto para resolver as equações eletrônica e nuclear.

### 3.4 Solução da Equação de Schrödinger Eletrônica

Para um sistema de muitos elétrons, a solução exata da equação de Schrödinger eletrônica, onde a interação coulombiana entre os elétrons e entre elétrons e núcleo está presente, é impraticável. Uma das tentativas de resolver este problema é feita dentro do formalismo de partícula independente, que assume que cada elétron move-se independentemente em um potencial efetivo no qual é incluído o efeito dos demais elétrons. Desta forma, o problema de encontrar a solução da função de onda  $\Phi$  na equação 3.5, para um sistema com  $N$  elétrons transforma-se, na busca de um conjunto de soluções  $\phi_i$  para  $N$  equações de um elétron. A maneira de formar a função de onda total a partir dos orbitais independentes é fornecida pelo postulado da simetrização, que afirma, para o caso de férmions, que a função deve ser anti-simétrica por uma troca de índices nas partículas, ou seja, deve ser descrita por um determinante, chamado determinante de Slater. Na verdade, levando em conta estados excitados, temos um número infinito de determinantes que formam uma base completa para a expansão da função de onda total:

$$|\Phi\rangle = C_0 |\phi_0\rangle + \sum_{ra} C_a^r |\phi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<c} C_{ab}^{rs} |\phi_{ab}^{rs}\rangle + \dots, \quad (3.9)$$

onde  $|\phi_0\rangle$  é o determinante de Slater do estado fundamental construído a partir do conjunto de estados de um elétron:

$$|\phi_0\rangle = \det \begin{pmatrix} \phi_i(1) & \phi_j(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_i(2) & \phi_j(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(N) & \phi_j(N) & \dots & \phi_N(N) \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

e  $|\phi_a^r\rangle$  é o determinante excitado, no qual o orbital ocupado  $\phi_a$  foi substituído pelo orbital virtual  $\phi_r$ .

Para que este problema possa ser tratado numericamente, a série infinita 3.9 deve ser truncada em algum termo. A aproximação de Hartree-Fock (HF) [109], consiste em usar apenas o primeiro determinante da série, descrevendo a função de onda total pela equação 3.10. Com base nisto, o valor esperado do hamiltoniano eletrônico  $E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$

será determinado e minimizado através de variações dos orbitais  $\phi_i$  com a restrição de que se mantenha a ortogonalidade entre eles. Desta forma, chega-se à equação de Fock:

$$f_a |\phi_a\rangle = \varepsilon_a |\phi_a\rangle. \quad (3.11)$$

Na equação 3.11, o operador de Fock,  $f_a$ , representa o Hamiltoniano efetivo para a descrição do elétron independente. Nele, estão presentes a energia cinética do elétron e a atração dos núcleos sobre ele. Ainda há dois outros termos que representam a interação deste elétron com os demais. Um deles é o potencial de *exchange*, responsável por manter afastados espacialmente elétrons de mesmo *spin*. Este efeito quântico decorre da utilização de uma função de onda anti-simétrica no cálculo eletrônico, e que é levado em conta de maneira exata no formalismo Hartree-Fock. O termo restante é o potencial de Coulomb, que leva em conta de maneira média a repulsão coulombiana entre o elétron descrito pela função  $\phi_a$  e os demais elétrons, sendo escrito como:

$$v_a^{coul}(1) = \sum_{b \neq a} e^2 \int \frac{|\phi_b(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2. \quad (3.12)$$

Devemos ressaltar que esta abordagem é limitada a sistemas pequenos tendo em vista o enorme custo computacional quando efeitos de correlação entre os elétrons devem ser incluídos. Por este motivo houve a necessidade de uma aproximação mais completa que levasse em consideração todos os efeitos de forma mais simples e precisa como veremos a seguir.

### 3.4.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi proposta por P. Hohenberg e W. Kohn em 1964 [110]. Em 1965 num trabalho de W. Kohn e J. Sham [111] foi apresentado um formalismo para a DFT que permitiu aumentar sua aplicabilidade na solução de problemas de estrutura eletrônica [110]. Esta teoria supõe que a densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  (equação 3.13) pode ser tratada como uma variável e todas as propriedades

do sistema podem ser consideradas funcionais únicos da densidade do estado fundamental. A DFT é considerada uma alternativa aos métodos de correlação eletrônica baseados no modelo Hartree-Fock, tendo em vista o equilíbrio entre o custo computacional e o grau de precisão obtido nos cálculos realizados.

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1} \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r}). \quad (3.13)$$

A DFT está baseada em dois importantes teoremas, conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn, a saber:

**Teorema 1:** *Para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo,  $v_{ext}(\vec{r})$ , é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ .*

**Teorema 2:** *A energia do estado fundamental,  $E_0[n]$ , é mínima para a densidade  $n(\vec{r})$  exata.*

P. Hohenberg e W. Kohn mostraram, de modo muito simples, a validade desses teoremas e as provas estão descritas na referência [112]. Então, como  $n_0(\vec{r})$  determina unicamente o  $v_{ext}(\vec{r})$ , a menos de uma constante, o hamiltoniano e, portanto, suas autofunções e propriedades podem ser determinados. Desde que  $\Phi(\vec{r})$  seja funcional de  $n_0(\vec{r})$ , as energias cinética e de interação elétron-elétron também são. Portanto, podemos escrever um funcional para a energia total do seguinte modo:

$$E[n] = T[n] + U[n] + V_{ext}[n], \quad (3.14)$$

onde os três termos à direita da equação 3.14 representam as energias cinética, de interação elétron-elétron e de interação dos elétrons com o potencial externo, respectivamente. A energia  $V_{ext}[n]$  é a energia de interação coulombiana entre os elétrons e os núcleos. O que sabemos até agora é que a densidade eletrônica do estado fundamental é, em princípio, suficiente para obtermos todas as propriedades do sistema, pois, de acordo com o segundo teorema de Hohenberg-Kohn, para qualquer densidade  $n'_0(\vec{r})$ , candidata ao estado fundamental, a energia total obtida representa um estado de energia superior à energia exata

do estado fundamental. Logo, para várias densidades eletrônicas tentativas, a do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional energia dado na equação 3.14.

Na próxima seção apresentamos uma forma para os funcionais  $T[n(\vec{r})]$ ,  $U[n(\vec{r})]$  e  $V_{ext}[n(\vec{r})]$  que aparecem na equação 3.14.

### 3.4.2 Funcional da Energia no Formalismo de Kohn-Sham

O potencial externo coulombiano devido aos núcleos é:

$$\hat{V}_{ext} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} = \sum_{i=1}^N v_{ext}^i, \quad (3.15)$$

sendo definido que:

$$v_{ext}^i = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}. \quad (3.16)$$

A energia potencial  $V_{ext}[n(\vec{r})]$  pode ser determinada sem o uso de nenhuma aproximação, calculando o valor esperado do operador escrito na equação 3.15,

$$V_{ext}[n(\vec{r})] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}). \quad (3.17)$$

O funcional energia cinética de N elétrons interagentes,  $T[n]$ , pode ser tratado em duas partes [113], a saber:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n], \quad (3.18)$$

onde  $T_s[n]$  é a energia cinética de partículas não interagentes com densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  e  $T_c[n]$  é a energia cinética adicional devido à correlação entre os elétrons.

Da forma como definimos,  $T_s[n]$  pode ser escrito em termos dos orbitais de uma única partícula,  $\phi_i(\vec{r})$ , em um sistema não interagente com densidade  $n(\vec{r})$ ,

$$T_s[\phi_i[n]] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}), \quad (3.19)$$

porque, para partículas não interagentes, a energia cinética total é simplesmente a soma das energias cinéticas individuais. Observando  $T_s[n]$  na equação 3.19, concluímos que esse termo não é um funcional explícito da densidade  $n(\vec{r})$ , e sim um funcional do conjunto de orbitais  $\phi_i[n]$  ocupados que, por sua vez, são funcionais de  $n(\vec{r})$ .

Do mesmo modo, o funcional  $U[n(\vec{r})]$  pode ser dividido em duas contribuições,

$$U[n] = U_H[n] + (U[n] - U_H[n]), \quad (3.20)$$

onde

$$U_H = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (3.21)$$

é a energia de Hartree obtida, considerando-se que um elétron se move em um potencial efetivo devido a todos os outros elétrons (aproximação de campo médio [109]). O termo  $(U[n] - U_H[n])$  é desconhecido e representa o que deve ser acrescentado a  $U_H[n]$  para obtermos a exata energia de interação elétron-elétron.

Após esses apontamentos, podemos escrever a equação 3.14 da seguinte forma:

$$E[n] = T_s[\phi_i[n]] + U_H[n] + V_{ext}[n] + E_{xc}[n], \quad (3.22)$$

sendo

$$E_{xc}[n] = T_c[n] + U[n] - U_H[n], \quad (3.23)$$

é denominada energia de troca e correlação e representa fisicamente todos os efeitos

quânticos que não podem ser tratados explicitamente. Essa energia pode ser interpretada como a soma de duas contribuições:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]. \quad (3.24)$$

O termo  $E_x[n]$  aparece devido ao princípio de exclusão de Pauli, que afirma que elétrons de mesmo *spin* tendem a repelir uns aos outros; o termo  $E_c[n]$  é a contribuição devido às correlações quânticas. Dessa forma, apesar de estarmos assumindo que o potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$  é independente do *spin* (as interações spin-órbita são desprezadas), o potencial de interação elétron-elétron deve depender do *spin* para fornecer a densidade eletrônica correta. Nesse caso, a partir de agora, onde aparecer  $n$  subentende-se  $n = n(\sigma, \vec{r})$ . As energias de troca  $E_x[n]$  e correlação  $E_c[n]$  representam o que devemos acrescentar aos termos  $U_H[n]$  e  $T_s[\phi_i[n]]$ , respectivamente, para obtermos o funcional  $E[n]$ .

O único termo que permanece desconhecido é a energia de troca e correlação  $E_{xc}[n]$ , que para a maioria dos sistemas é muito menor que  $T_s[\phi_i[n]]$ ,  $U_H[n]$  e  $V_{ext}[n]$ . Assim, esperamos que as aproximações simples que iremos fazer para determinar o funcional  $E_{xc}[n]$  produzam resultados realísticos para  $E[n]$ .

Na próxima seção, obteremos as equações de Kohn-Sham, minimizando o funcional  $E[n]$  em relação a densidade  $n = n(\sigma, \vec{r})$ , a fim de obter a densidade do estado fundamental  $n = n_0(\sigma, \vec{r})$ .

### 3.4.3 Equações de Kohn-Sham

O funcional energia, escrito explicitamente em termos das formas dos funcionais que discutimos na seção anterior, pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} E[n] = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \\ & + \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) + E_{xc}[n]. \end{aligned} \quad (3.25)$$

A energia do estado fundamental é encontrada através do método variacional, isto é, fazendo  $\delta E[n] = 0$  quando são realizadas pequenas variações arbitrárias em  $n(\vec{r})$ , sujeita à restrição de ortonormalidade  $\int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) = \delta_{ij}$ . Utilizando o método



dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, o problema se resume em encontrar os extremos de  $L[n]$  dado por:

$$L[n] = E[n] - \sum_i \varepsilon_i \left( \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) - 1 \right), \quad (3.26)$$

onde  $\varepsilon_i$  são os multiplicadores de Lagrange. Para isso, aplicamos a definição de derivada funcional [114] para realizar o cálculo de  $\delta L[n]/\delta \phi_i^*(\vec{r}) = 0$ , e obter a seguinte equação de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (3.27)$$

com  $i = 1, 2, \dots, N$ . Podemos observar que a equação de Kohn-Sham (equação 3.27) é análoga à equação de Schrodinger para uma partícula, podendo ser reescrita como:

$$H_{KS} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (3.28)$$

onde definimos

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}), \quad (3.29)$$

como o hamiltoniano de Kohn-Sham e

$$v_{eff}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}, \quad (3.30)$$

é o potencial efetivo do sistema.

Dentro do que foi exposto acima, nota-se que a equação de Kohn-Sham deve ser resolvida auto-consistentemente, isto é, partimos de uma densidade eletrônica inicial e obtemos o hamiltoniano de Kohn-Sham, que é diagonalizado para a obtenção dos autovalores  $\varepsilon_i$  e autofunções  $\phi_i(\vec{r})$ . Uma nova densidade eletrônica é obtida e o processo continua

até que a convergência seja alcançada. Diferentes critérios de convergência podem ser adotados, tais como convergência na energia ou na densidade eletrônica. Uma representação esquemática da busca de uma solução auto-consistente da equação de Kohn-Sham é dada na Fig.3.1. Combinando as equações 3.25 e 3.27 e considerando que  $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$ , é

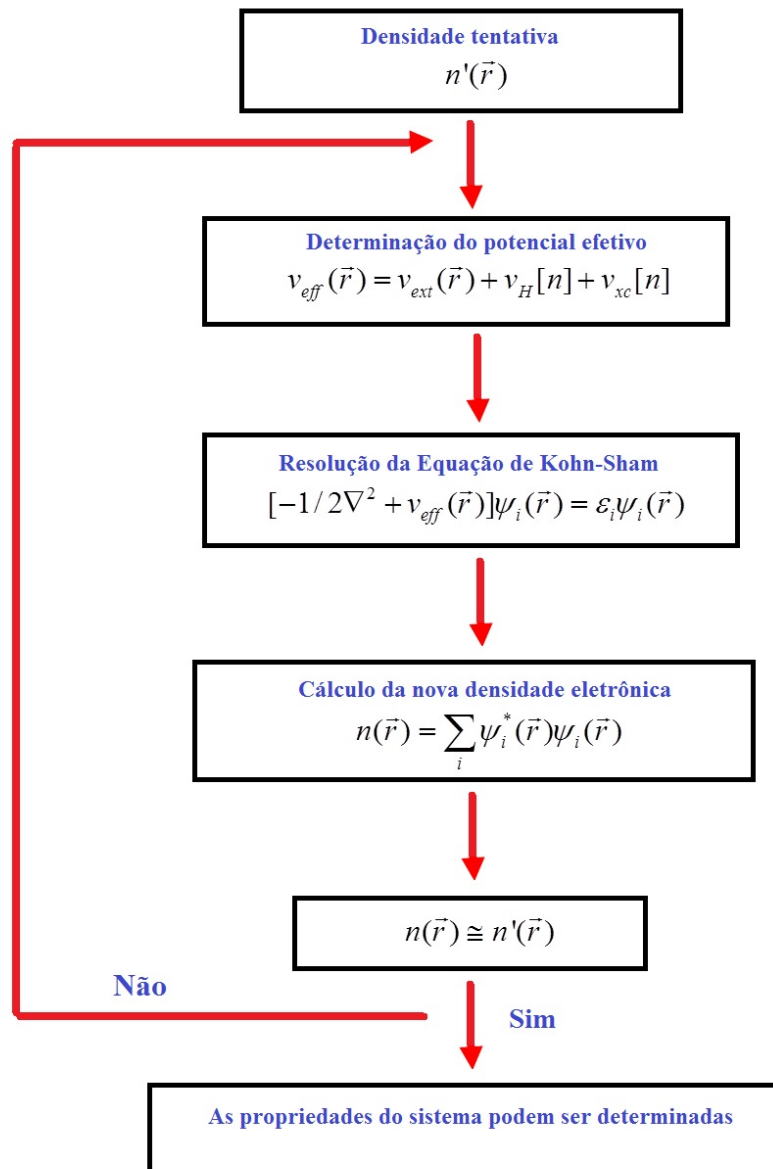


Figura 3.1: Ciclo auto-consistente da solução da equação de Kohn-Sham. No esquema apresentado na figura,  $n'(\vec{r})$  representa a densidade de entrada (ou tentativa) e  $n(\vec{r})$  representa a densidade resultante da solução da equação de Kohn-Sham.

possível mostrar que:

$$E[n_0] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n_0(\vec{r})n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n_0] - \int d\vec{r} n_0(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}. \quad (3.31)$$

A diferença entre  $E[n_0]$  e  $\sum_{i=1}^N \varepsilon_i$  se deve às interações entre os elétrons. Se o problema real fosse o de partículas não interagentes, o somatório dos autovalores de Kohn-Sham,  $\varepsilon_i$ , corresponderia à correta energia do estado fundamental. A energia obtida a partir da equação 3.31 é exata, uma vez que nenhuma aproximação foi realizada até agora na obtenção dos termos à direita da equação 3.29.

O sucesso da DFT em cálculos de estrutura eletrônica se deve ao formalismo de Kohn-Sham, pois, como demonstrado, ele nos permite substituir o problema de muitos corpos correlacionados por um problema auxiliar de partículas independentes. O grande *ansatz* de Kohn e Sham foi supor que a densidade do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes pode ser expressa como a exata densidade do estado fundamental do sistema de elétrons não interagentes. Tal pensamento está representado na Fig.3.2.

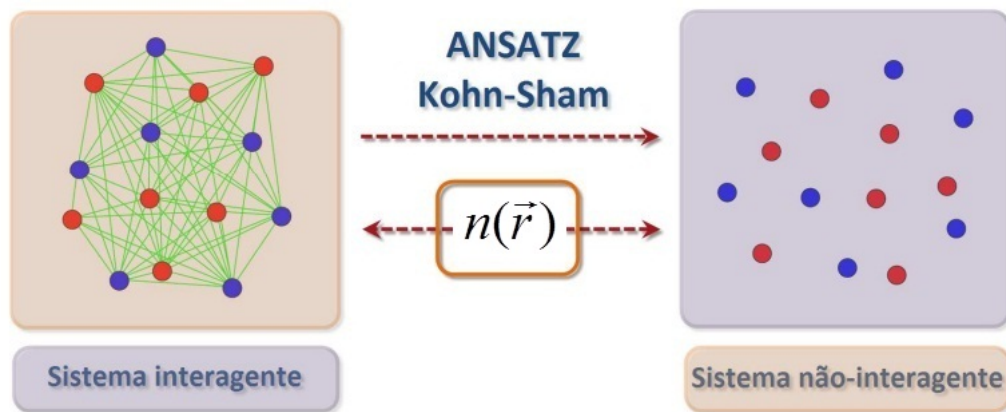


Figura 3.2: Figura ilustrativa para representar o *ansatz* de Kohn-Sham .

A seguir, descreveremos as aproximações LDA e GGA para o funcional  $E_{xc}[n]$ , muito usadas nos cálculos de estrutura eletrônica, pois, como citado anteriormente, não podemos conhecer exatamente qual é a energia devido às interações de troca e correlação entre os elétrons.

### 3.4.4 Aproximações LDA e GGA para o funcional de troca e correlação

Como visto, existe um termo no funcional universal da densidade (equação 3.31) que corresponde à energia de troca-correlação,  $E_{xc}[n]$ . A primeira contribuição desse termo fornece a correção para o potencial visto por um elétron devido ao Princípio de Exclusão de Pauli. Ou seja, se um elétron com um dado *spin* encontra-se num orbital  $\Phi(\vec{r})$ , nenhum outro elétron de mesmo *spin* pode situar-se neste orbital, simplesmente devido à propriedade de anti-simetria da função de onda que os representam. Este fato desempenha papel importante na distribuição dos elétrons e dá origem à interação de troca. A outra contribuição vem da correção devido ao movimento correlacionado dos elétrons (o movimento de um elétron é sentido pelos demais), daí o nome energia de correlação.

Não há uma expressão única e simples para o termo de troca e correlação, e na prática, o que se faz é obter uma expressão adequada para  $E_{xc}[n]$ . Entre as propostas existentes, a Aproximação da Densidade Local (LDA-*Local Density Approximation*) para o funcional de troca e correlação é muito usada em cálculos de estrutura eletrônica e fornece bons resultados para sólidos cuja densidade  $n(\vec{r})$  varia lentamente nas vizinhanças de  $\vec{r}$ . Essa aproximação assume que a energia de troca e correlação por elétron no ponto  $\vec{r}$ ,  $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ , é igual à energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons interagentes que tenha a mesma densidade  $n(\vec{r})$ , de tal maneira que:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d\vec{r} \varepsilon_{xc}[n] n(\vec{r}), \quad (3.32)$$

e

$$\mu_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = \frac{d}{dn} (\varepsilon_{xc}[n] n(\vec{r})). \quad (3.33)$$

A energia de troca e correlação por elétron,  $\varepsilon_{xc}[n]$ , é obtida a partir de cálculos de Monte Carlo [115]. Apesar do grande sucesso da LDA, suas limitações ensejam muito cuidado quanto à sua aplicação. Para sistemas onde a densidade varia muito lentamente, a LDA tende a reproduzir bem o comportamento químico do sistema. No entanto, em sistemas fortemente correlacionados, em que o modelo de partículas independentes deixa de ser válido, a LDA é muito imprecisa.

Uma aproximação utilizada para melhorar o modelo LDA propõe incluir alguma informação sobre a taxa de variação de  $n(\vec{r})$  em relação a  $\vec{r}$ . Tal método ficou conhecido como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA-*Generalized Gradient Approximation*), e considera o funcional de troca-correlação da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\vec{r} f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})), \quad (3.34)$$

onde substituímos a equação 3.32 por uma função que depende não apenas de  $n(\vec{r})$ , mas também do gradiente de  $n(\vec{r})$ . Em comparação com outros funcionais, o funcional GGA descreve melhor as transições de energia  $s$ - $d$ , mas não modifica muito as energias de ionização para os orbitais  $4s$  e  $3d$ .

Além destes funcionais existem outras aproximações cujos objetivos são encontrar uma solução para o termo de troca-correlação, dentre as quais podemos destacar, LSD (*Local Spin Density*), LSD-SIC (*Local Spin Density Self Interaction Correction*) [116] e algumas propostas para GGA's, por exemplo: PW91 (Perdew-Wang) [117], PBE (Perdew-Burke-Erzenhof) [153] e B3LYP (Becke3-Parameter-Lee-Yang-Parr) [119, 120].

A próxima seção dedica-se a descrever um método para resolver a equação diferencial de Kohn-Sham, expandindo a função de onda do sistema em uma base de funções atômicas.

### 3.4.5 Método LCAO para funções de base

A expansão das autofunções,  $\Psi_j(\vec{r})$ , em um conjunto de funções de base, possibilita transformar as equações de Kohn-Sham, que são integro-diferenciais, em uma equação algébrica, que pode ser resolvida por métodos básicos de diagonalização de matrizes. Um método muito utilizado para construir as funções de base em cálculos de estrutura eletrônica é denominado LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbital*), cuja idéia principal está baseada na observação de que, se um elétron em um sólido está próximo de um núcleo é esperado que o efeito desse núcleo sobre o elétron seja maior do que o efeito devido aos outros núcleos presentes, sendo razoável assumir que o orbital associado a este elétron é similar ao orbital atômico neste ponto.

Com o objetivo de matematizar a ideia anterior, partimos do fato que qualquer função de onda  $\Psi_j(\vec{r})$  em um sólido cujas células unitárias têm simetria translacional, satisfazem ao teorema de Bloch [121], ou seja:

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_j(\vec{k}, \vec{r}), \quad (3.35)$$

onde  $\vec{R}$  é um vetor da rede e  $\vec{k}$  é o vetor de onda. A função de Bloch tem a mesma simetria translacional da rede, sendo delocalizada no sólido e com a forma de uma onda plana progressiva. Sendo assim, para cada  $\vec{k}$  existe um conjunto de autofunções, cada uma representando um orbital cristalino, e um conjunto discreto de autovalores  $E_j(\vec{k})$ . Como  $\vec{k}$  varia continuamente em um determinado intervalo de valores, cada nível  $j$  é representado por uma faixa de energias (banda).

No método LCAO é considerado um potencial cristalino forte, para representar a enorme influência de um íon da rede sobre o elétron que está orbitando nas suas proximidades. A função de onda para um potencial cristalino forte é essencialmente um orbital atômico, cuja forma funcional que satisfaz ao teorema de Bloch (equação 3.36) é:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}_n), \quad (j = 1, \dots, M). \quad (3.36)$$

Nessa expressão,  $\phi_j$  é uma função de onda localizada ou centrada no  $n$ -ésimo átomo, o somatório é realizado sobre todos os átomos da rede e  $M$  é o número de funções de Bloch para um dado  $\vec{k}$ . Como o potencial iônico é forte, cada orbital atômico é fortemente localizado ao redor do íon, observando-se apenas um pequeno *overlap* entre as funções atômicas na região interatômica. Portanto, em muitos sistemas é suficiente considerar apenas interações entre primeiros vizinhos. Com base nestes argumentos, a autofunção do sólido  $\Psi_i(\vec{k}, \vec{r})$  pode ser expressa como uma combinação linear de funções de Bloch, ou seja:

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j=1}^M C_{ij}(\vec{k}) \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}), \quad (i = 1, \dots, M) \quad (3.37)$$

onde  $C_{ij}(\vec{k})$  são os coeficientes a serem determinados.

A função de onda  $\Psi_i(\vec{k}, \vec{r})$  também satisfaz ao teorema de Bloch, com a soma sendo realizada sobre os orbitais de Bloch com o mesmo valor de  $\vec{k}$ . Neste contexto, o  $i$ -ésimo autovalor  $E_i(\vec{k})$ , em função de  $\vec{k}$ , é dado por:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}. \quad (3.38)$$

Substituindo a equação 3.37 na equação 3.38, obtemos:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{jj'}^M C_{ij}^* C_{ij'} H_{jj'}(\vec{k})}{\sum_{jj'}^M C_{ij}^* C_{ij'} S_{jj'}(\vec{k})}, \quad (3.39)$$

sendo

$$S_{jj'} = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle, \quad (3.40)$$

a matriz de *overlap* e

$$H_{jj'} = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle. \quad (3.41)$$

Nestas equações (3.40 e 3.41),  $S(\vec{k})$  e  $H(\vec{k})$  são matrizes de dimensão  $M \times M$ , pois  $j, j' = 1, \dots, M$ .

Sendo assim, se aplicamos o princípio variacional,  $\partial E_i(\vec{k}) / \partial C_{ij}^* = 0$ , para um dado valor de  $\vec{k}$ , obtemos:

$$\sum_{j'}^M H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = E_i(\vec{k}) \sum_{j'}^M S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}. \quad (3.42)$$

A equação 3.42 representa um sistema de equações que pode ser escrito na forma matricial do seguinte modo:

$$HC_i = E_i(\vec{k}) SC_i, \quad (3.43)$$

onde  $C_i$  é o vetor coluna dado por:

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ C_{i3} \\ \vdots \\ C_{iM} \end{bmatrix} \quad (3.44)$$

Sabemos que o sistema de equações dado na equação 3.43 tem solução diferente da trivial apenas quando

$$\det[H - ES] = 0. \quad (3.45)$$

A equação 3.45 é denominada equação secular e fornece todos os autovalores  $E_i(\vec{k})$  para um dado  $\vec{k}$ . Finalmente, substituindo os valores de  $E_i(\vec{k})$  na equação 3.42, os coeficientes  $C_i(\vec{k})$  são determinados. Em resumo, concluímos que a resolução da equação de Kohn-Sham pode ser realizada com sucesso, expandindo as funções  $\Psi_i(\vec{r})$  como uma combinação linear de orbitais atômicos  $\Phi_i(\vec{r})$ .

A próxima subseção é dedicada a descrever uma outra aproximação que nos permite tornar o cálculo *ab initio* aplicável a sistemas maiores.

### 3.4.6 O Método PAW

No presente trabalho utilizamos um método *ab initio all-electron* dentro do formalismo da DFT e no esquema de Kohn-Sham para tratar a função de onda total do sistema, conhecido como PAW (*Projector Augmented Waves*)[122]. A base formal do método PAW está baseado nos métodos iniciados pelo APW (*Augmented Plane Waves*) [123] e seus sucessores lineares como o LAPW (*Linearized Augmented Plane Waves*)[123]. Nestes formalismos (designados como AW), o espaço é dividido em duas regiões como mostra a Fig.3.3. A região  $\Omega$ , próxima a um dado núcleo, é chamada de região de *augmentation*, onde a função de onda oscila fortemente pela presença do núcleo. Para descrever esta característica nodal é conveniente a utilização de bases localizadas do tipo atômicas, tais



como ondas parciais (produto de uma função radial por harmônicos esféricos). Na região entre os núcleos, chamada de intersticial, as funções de onda variam mais suavemente, e corresponde a região onde efetivamente as ligações químicas ocorrem, sendo possível o tratamento das funções de onda como uma expansão em ondas planas.

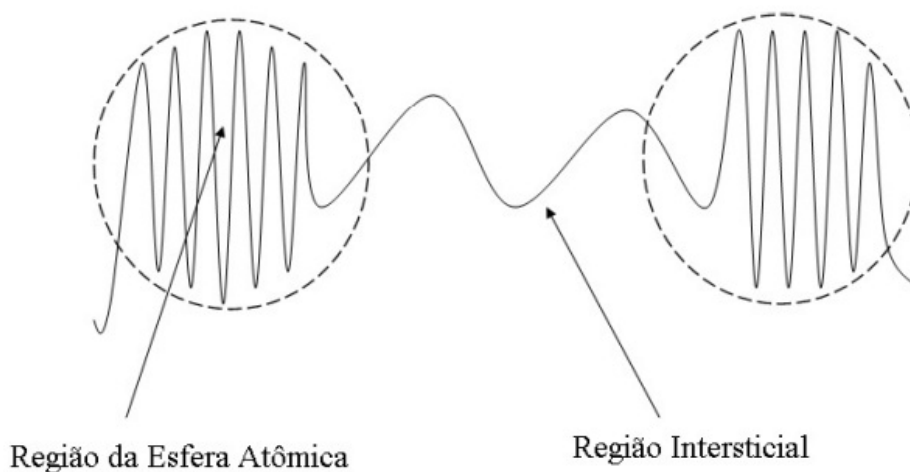


Figura 3.3: Representação esquemática de dois átomos ligados. As regiões no interior das esferas são chamadas de região de *augmentation* (ou região  $\Omega$ ), onde a função de onda varia rapidamente devido ao forte potencial nuclear. Fora das esferas temos a região intersticial com funções de onda mais suaves.

Para sistemas periódicos, nos quais o potencial cristalino tem a característica  $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ , as soluções da equação de Kohn-Sham podem ser representadas por uma combinação de ondas planas, uma vez que ondas planas formam um conjunto completo ortonormal (e a utilização desta base está fundamentalmente ligada à geração de periodicidade [124]). A grande dificuldade na utilização de ondas planas na resolução de sólidos cristalinos reside na observação que próximo ao núcleo o número de ondas planas necessárias para reproduzir as oscilações das funções de onda seria impraticável do ponto de vista computacional. Desta forma, o método do pseudopotencial (PP) [125] foi introduzido na literatura com o objetivo de simplificar o problema, ao substituir as funções de onda nas regiões próximas ao núcleo, por funções suaves sem nós, soluções obtidas utilizando um potencial efetivo ao invés do abrupto potencial real. O principal ganho ao se utilizar PP é a redução no custo computacional uma vez que o grande número de ondas planas, necessárias para descrever as funções de onda na região  $\Omega$ , não é utilizado.

Deve-se ressaltar que os métodos de PP são muito eficientes e rápidos computacionalmente, mas falham ao descrever grandezas que necessitam de informações relacionadas a região próxima ao núcleo (como parâmetros de acoplamento hiperfinos), uma vez que esta região foi substituída pelo pseudopotencial. Além disso, existe o problema da transferibilidade do PP, uma vez que as pseudofunções são obtidas a partir das funções atômicas do átomo isolado, nem sempre correspondendo à mesma situação em uma molécula ou cristal.

Aspectos importantes tanto nos métodos PP quanto nos AW são a escolha de  $\Omega$ , para cada átomo e o casamento contínuo e diferenciável das funções de onda dentro e fora desta região. No PP este casamento é facilitado, entretanto nos métodos AW o casamento de funções tão distintas como orbitais atômicos e ondas planas, na fronteira de  $\Omega$ , é bastante custoso computacionalmente. No caso do método PAW, o raio de  $\Omega$  é dado por  $3.4r_{cv} - 0.1$  [122], onde  $r_{cv}$  é o raio covalente para cada átomo. O determinante para esta escolha é que, na rede radial, a partir deste valor não haja mais “nós” da função de onda. O casamento no raio de  $\Omega$  no método PAW, se dá através de funções projetoras ou projetores [122].

Em resumo, o método PAW tem como principal característica combinar as vantagens das abordagens AW, que utilizam bases do tipo atômicas dentro de  $\Omega$  e ondas planas na região intersticial, e a abordagem do pseudopotencial, através de suas pseudofunções (funções auxiliares). Para a metodologia empregada nesta tese as funções são calculadas durante o ciclo autoconsistente, e os projetores e as ondas parciais, uma vez calculados não variam mais no decorrer do cálculo. A grande vantagem do método PAW, reside no aumento da eficiência em relação aos métodos AW, mas com um custo computacional próximo ao do método de pseudopotencial.

## Representação da Função de Onda de Valência

Como dissemos anteriormente, o PAW é um método de primeiros princípios (*ab initio*) dentro do esquema de Kohn-Sham da DFT que descreve a função de onda *all electron* - *AE*. O método descreve as funções de onda de todos os elétrons constituintes do sistema, isto é, elétrons de valência e elétrons de caroço (que são tratados em separado com toda a sua característica nodal). Neste momento iremos tratar os elétrons de valência

e mais adiante os elétrons de caroço.

A função AE no método PAW é dada por:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle), \quad (3.46)$$

sendo esta uma função de Kohn-Sham designada pelo índice  $n$  (por simplicidade este índice será omitido nas próximas equações), com o índice  $i$  se estendendo sobre os sítios atômicos  $R$ . O primeiro termo na equação 3.46 é chamado de função de onda auxiliar ( $|\tilde{\psi}\rangle$ ), sendo idêntica à função de onda AE fora da região  $\Omega$  (Fig.3.4), ou seja:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle \text{ (Fora de } \Omega\text{)}. \quad (3.47)$$

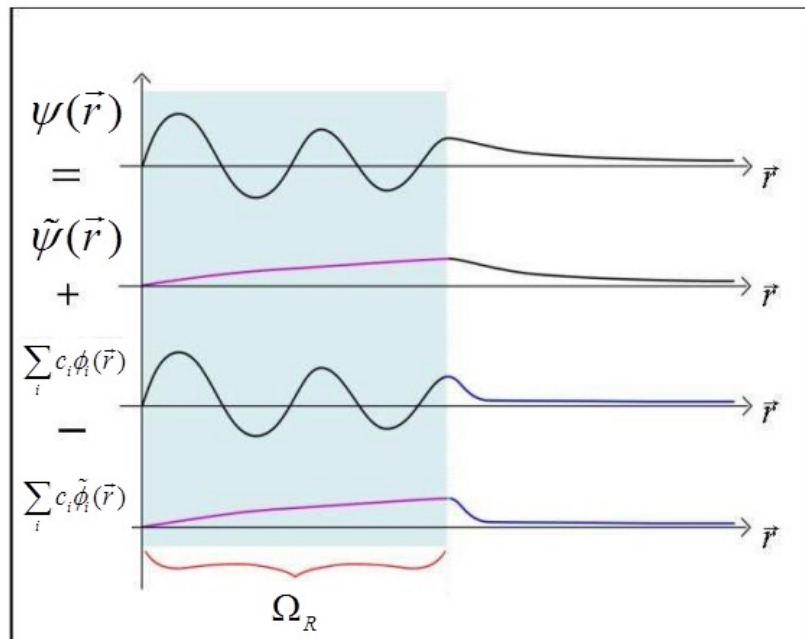


Figura 3.4: Representação esquemática das três contribuições para a função de onda AE de um elétron. De cima para baixo: Função de onda AE, função de onda auxiliar, função de onda parcial e função de onda parcial auxiliar. Observe que a função de onda auxiliar é idêntica a total fora de  $\Omega$ , e a função de onda parcial é idêntica a total dentro de  $\Omega$  [126].

O segundo termo na equação 3.46 é constituído por funções de ondas parciais ( $|\phi_i\rangle$ ), soluções da Equação de Schrödinger para o átomo isolado, dado por uma função

radial multiplicada por harmônicos esféricos ( $|\phi_i\rangle = R_{nl}(\vec{r})Y_{lm}$ ) e o termo  $|\tilde{p}_i\rangle$  refere-se aos projetores ou funções projetoras dentro de  $\Omega$ . Este segundo termo deve ser idêntico à função AE dentro da região  $\Omega$  ( Fig.3.4)

$$|\psi\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \text{ (Dentro de } \Omega \text{)}. \quad (3.48)$$

Por fim, o terceiro termo na equação 3.46 tem a função de cancelar a função auxiliar ( $|\tilde{\psi}\rangle$ ) dentro de  $\Omega$  e a contribuição das ondas parciais ( $|\phi_i\rangle$ ) fora de  $\Omega$  (Fig.3.4)

Deve-se ressaltar que a estrutura da base do método PAW está nestas três contribuições e a maneira como as funções se combinam na fronteira da região  $\Omega$  possibilitando um enorme ganho computacional em relação aos demais métodos AW, sem nenhuma perda de informação [122].

### Representação da Função de Onda de Carço

Os orbitais de Kohn-Sham de uma partícula para os elétrons de caroço têm a mesma forma estrutural das funções de onda de valência (equação 3.46)

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + |\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle, \quad (3.49)$$

em que  $i$  designa o estado de caroço. É importante notar que não é necessário definir funções projetoras para os estados de caroço, uma vez que os coeficientes das ondas parciais são sempre iguais a unidade.

No método PAW, os elétrons de caroço são tratados utilizando a “aproximação de caroço congelado”, onde a densidade eletrônica do caroço corresponde àquela do átomo isolado correspondente. Outra característica é que as funções de caroço são construídas de forma a serem ortogonais às funções de onda de valência [122].

Julgamos que as aproximações apresentadas até o presente momento podem ser consideradas como os principais recursos para a resolução da equação de Schrödinger eletrônica. Na próxima seção será apresentado as metodologias e aproximações utilizadas na resolução da equação de Schrödinger nuclear.

### 3.4.7 Curva de Energia Potencial

Uma vez que as aproximações necessárias para se resolver a equação de Schrödinger eletrônica já foram apresentadas, deve-se observar que a resolução desta equação para algumas configurações nucleares gera um conjunto finito de energias eletrônicas. Ajustando-se tais energias a uma forma (ou função) analítica, constrói-se a função  $\varepsilon(\mathbf{R})$ , que é solução do problema eletrônico. Somando-se esta função ao termo de interação nuclear, dá-se origem ao potencial efetivo (apresentado na equação 3.8), que rege o movimento dos núcleos. No caso em que consideramos o potencial efetivo em relação a uma única coordenada, obtemos a chamada *Curva de Energia Potencial* (CEP). Uma vez obtida a CEP, é possível resolver a equação de Schrödinger nuclear.

Entretanto, para descrever corretamente os fenômenos de interesse, deve-se garantir que a função analítica utilizada para representar a CEP tenha flexibilidade adequada para representar o comportamento do sistema em diferentes regiões. Para atender esta exigência, a função deve conter uma grande quantidade de parâmetros ajustáveis, uma vez que a CEP apresenta diferentes características no espaço de configurações nucleares. A qualidade das propriedades dinâmicas calculadas via equação de Schrödinger nuclear encontra-se altamente atrelada à qualidade da CEP obtida para o sistema em estudo, sendo considerado que uma CEP aceitável deve possuir entre outras características:

- reproduzir com exatidão, os estados rovibracionais do sistema, tanto na região de forte interação como na região de dissociação;
- representar o potencial com exatidão, proporcionando a conexão suave entre as regiões de forte interação e as regiões assintóticas;
- comportar-se de maneira fisicamente aceitável nas regiões que não se dispõem de dados experimentais;
- conter todas as propriedades de simetria do sistema.

A escolha do tipo de função analítica empregada no ajuste da curva *ab initio* para cada estudo é feita através de testes, comparando-se as funções à curva de energia potencial do sistema e verificando qual fornece os menores erros globais e erros ponto a ponto no ajuste final. Tendo em vista este compromisso, existem várias propostas

de funções analíticas para ajustar uma CEP, dentre as quais podemos destacar a forma analítica de Rydberg generalizada [127], dada por:

$$V_{Ryd}(\rho) = -D_e \left( 1 + \sum_{i=1}^N c_i \rho^i \right) \exp(-c_1 \rho) ; \rho = R - R_e \quad (3.50)$$

nesta equação  $D_e$  é a energia de ligação do sistema,  $c_i$  são os coeficientes a serem ajustados,  $R$  é a separação para uma dada configuração nuclear e  $R_e$  a posição de equilíbrio do sistema.

Neste trabalho optamos por utilizar a função apresentada na equação 3.50 para ajustar as CEP's dos sistemas em estudo, tendo em vista a maior flexibilidade oferecida no ajuste das derivadas de ordem maior do potencial e a capacidade de reproduzir corretamente as regiões assintóticas. Além disto, o método de powell [128] é utilizado para o ajuste dos coeficientes  $c_i$ .

### 3.5 Solução da Equação de Schrödinger Nuclear

O cálculo de estados vibracionais e rotacionais de moléculas só pode ser realizado a partir da resolução da equação de Schrödinger da parte nuclear, ou seja, resolvendo-se a dinâmica dos núcleos do sistema. A determinação do espectro rovibracional de moléculas é de grande interesse em física molecular, seja na análise e compreensão de espectros obtidos experimentalmente, seja no estudo de vários processos moleculares como, por exemplo, a formação de estados metaestáveis, a fotodissociação, as colisões moleculares e o espalhamento reativo.

Sendo assim, para resolver a equação de Schrödinger da parte nuclear, vamos considerar por razões práticas, um sistema de dois corpos formados pelos núcleos de uma molécula diatômica qualquer, conforme representado na Fig.3.5.

De acordo com a equação 3.8, o Hamiltoniano deste sistema será dado por:

$$\hat{H}_n = -\frac{1}{2M_1} \nabla_1^2 - \frac{1}{2M_2} \nabla_2^2 + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2), \quad (3.51)$$

sendo  $V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$  o potencial gerado pela nuvem eletrônica e pela interação coulombiana entre os núcleos. Mas da equação 3.51, podemos observar que este potencial depende

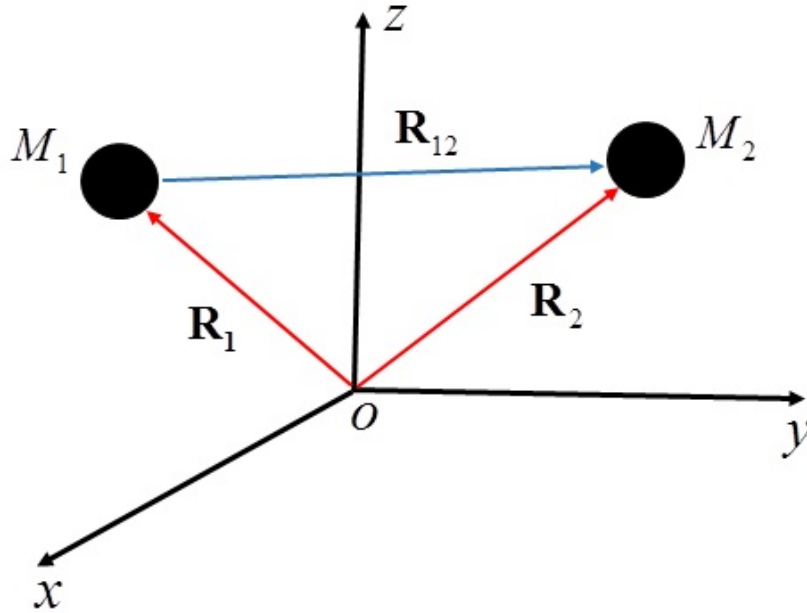


Figura 3.5: Representação em coordenadas cartesianas do sistema molecular formado por dois núcleos ( $M_1$  e  $M_2$ ).

apenas da distância entre os núcleos que compõe a molécula, sendo assim, podemos usar um sistema de coordenadas que separe o movimento interno do movimento de translação do centro de massa do sistema molecular.

Neste novo sistema de coordenadas, a equação de Schrödinger nuclear independente do tempo assume a forma:

$$\left[ -\frac{1}{2M} \nabla_{CM}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(\mathbf{R}_{12}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E \chi(\mathbf{R}), \quad (3.52)$$

onde  $\nabla_{CM}^2$  está relacionado as coordenadas do centro de massa do sistema e  $\nabla_{12}^2$  a posição relativa entre os núcleos 1 e 2. Este novo sistema de coordenadas tem origem fixa no centro de massa da molécula e está ilustrado na Fig.3.6.

Para resolver a equação 3.52, expandimos a função de onda nuclear em termos das novas coordenadas, ou seja

$$\chi(\mathbf{R}) = \eta(\mathbf{R}_{CM}) \xi(\mathbf{R}_{12}), \quad (3.53)$$

onde a função  $\eta(\mathbf{R}_{CM})$  descreve o movimento de translação do centro de massa da molécula diatômica e a função  $\xi(\mathbf{R}_{12})$  descreve os graus de liberdade internos, ou seja, vibração e

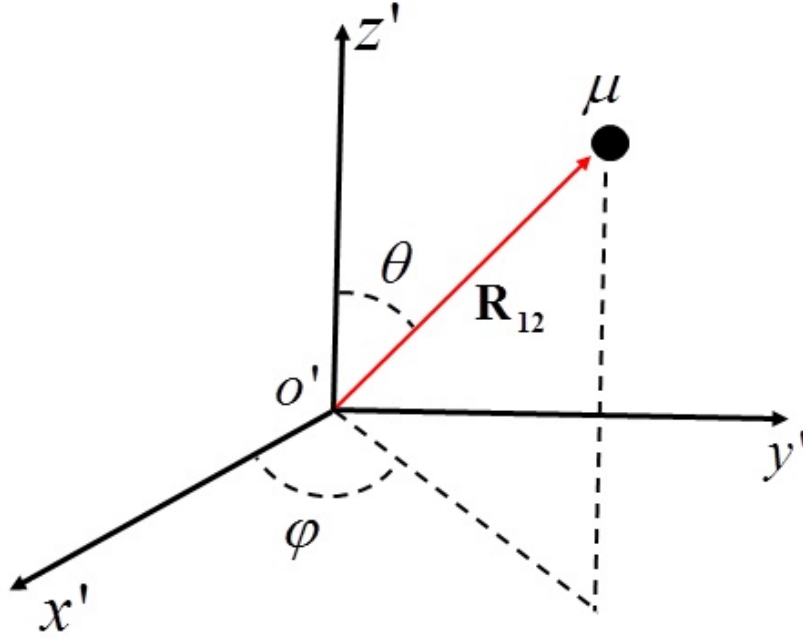


Figura 3.6: Representação do novo sistema de coordenadas com origem fixa no centro de massa da molécula. Nesta configuração  $O'$  é a origem do novo sistema (onde está fixado o centro de massa),  $\mu$  é a massa reduzida,  $\theta$  e  $\varphi$  representam a orientação do vetor  $\mathbf{R}_{12}$  neste novo sistema.

rotação. Aplicando a função de onda expandida 3.53 em 3.52, obtemos duas outras equações. A primeira sendo escrita como

$$-\frac{1}{2M}\nabla_{CM}^2\eta(\mathbf{R}_{CM}) = \varepsilon_{trans}\eta(\mathbf{R}_{CM}), \quad (3.54)$$

em que  $\varepsilon_{trans}$  refere-se à energia de translação da molécula. Torna-se importante frisar que a equação 3.54, corresponde à equação de uma partícula livre de massa  $M$  cuja solução é conhecida. Uma vez que o movimento de translação não contém informações sobre propriedades intrínsecas da molécula, não iremos analisá-lo neste estudo. A segunda equação será dada por

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2 + V(\mathbf{R}_{12})\right]\xi(\mathbf{R}_{12}) = \varepsilon_{int}\xi(\mathbf{R}_{12}), \quad (3.55)$$

onde  $\varepsilon_{int}$  refere-se às energias vibracional e rotacional da molécula e  $V(\mathbf{R}_{12})$  corresponde à CEP obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger eletrônica. Esta equação descreve



um corpo de massa reduzida  $\mu$  movendo-se em relação ao centro de massa do sistema, tal como apresentado na Fig.3.6. Tendo em vista a utilidade das informações obtidas a partir do espectro rovibracional do sistema, como comentado anteriormente, iremos dedicar atenção especial na resolução da equação 3.55. Deve-se observar ainda que neste caso, a energia total da molécula será a soma de  $\varepsilon_{trans}$  e  $\varepsilon_{int}$ .

Partindo para a resolução da equação 3.55, podemos observar que o potencial neste caso apresenta simetria esférica, sendo portanto, conveniente a utilização das coordenadas esféricas na resolução do problema. A função de onda, portanto, irá depender da distância  $R$  em relação ao centro de massa e das coordenadas  $\Theta$  e  $\Phi$ . Reescrevendo a equação 3.55 conforme estas coordenadas, obtem-se

$$-\frac{1}{2\mu} \left[ \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\ell^2}{R} - 2\mu V(R) \right] \zeta(R, \Theta, \Phi) = \varepsilon_{int} \zeta(R, \Theta, \Phi), \quad (3.56)$$

na qual, por questão de conveniência, estamos considerando que  $R = |R_{12}|$ . Definimos ainda que

$$\ell^2 = -\frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2}. \quad (3.57)$$

Como o potencial  $V(R)$  na equação 3.56 não depende das variáveis angulares, podemos propor uma separação de variáveis na forma:

$$\zeta(R, \Theta, \Phi) = \xi(R) Y_J^M(\Theta, \Phi), \quad (3.58)$$

em que  $Y_J^M(\Theta, \Phi)$  são os chamados harmônicos esféricos, autofunções de  $\ell^2$ .  $J$  é o número quântico rotacional, tal que  $J = 0, 1, 2, \dots$  e  $M$  é o número quântico azimutal, tal que  $M = J, J-1, \dots, -J$ . Segue que a substituição da equação 3.58 na equação 3.56 resulta em:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[ \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\ell^2}{R} - 2\mu V(R) \right] \xi(R) Y_J^M(\Theta, \Phi) = \varepsilon_{int} \xi(R) Y_J^M(\Theta, \Phi), \quad (3.59)$$

ou ainda

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{2\mu} \left[ \frac{1}{R^2} \frac{\partial \xi(R)}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial \xi(R)}{\partial R} \right) Y_J^M(\Theta, \Phi) - \xi(R) \frac{J(J+1) Y_J^M(\Theta, \Phi)}{R} - 2\mu V(R) \xi(R) Y_J^M(\Theta, \Phi) \right] \\ & = \varepsilon_{int} \xi(R) Y_J^M(\Theta, \Phi), \end{aligned} \quad (3.60)$$

Dividindo-se ambos os membros da equação acima por  $Y_J^M(\Theta, \Phi)$ , obtemos:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[ \frac{1}{R^2} \frac{\partial \xi(R)}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial \xi(R)}{\partial R} \right) - \xi(R) \frac{J(J+1)}{R} - 2\mu V(R) \xi(R) \right] = \varepsilon_{int} \xi(R), \quad (3.61)$$

a manipulação matemática da equação 3.61, com a substituição  $\xi(R) = R\varphi(R)$ , fornece

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 \varphi(R)}{dR^2} + U'(R) \varphi(R) = \varepsilon_{int} \varphi(R), \quad (3.62)$$

onde

$$U'(R) = \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R), \quad (3.63)$$

$U'(R)$  varia conforme cada estado eletrônico do sistema. Nota-se da equação 3.63 que para  $J = 0$ , a molécula não apresenta movimento rotacional, sendo que nesta situação, o potencial  $U'(R)$  coincide com a CEP do diátomo.

A resolução da equação 3.62 pode ser obtida utilizando-se métodos variacionais [129]. Por exemplo, se multiplicarmos a equação 3.62 por  $\varphi^*(R)$  e integrarmos em relação a  $R$ , obtem-se

$$-\frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \varphi^*(R) \frac{d^2 \varphi(R)}{dR^2} dR + \int_0^\infty \varphi^*(R) U'(R) \varphi(R) dR = \int_0^\infty \varphi^*(R) \varepsilon_{int} \varphi(R) dR, \quad (3.64)$$

Realizando uma integração por partes no primeiro termo da equação 3.64 e admitindo-se que  $\varphi(R)$  é normalizada, obtemos:

$$\frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{d\varphi^*(R)}{dR} \frac{d\varphi(R)}{dR} dR + \int_0^\infty \varphi^*(R) U'(R) \varphi(R) dR = \varepsilon_{int}, \quad (3.65)$$

Admitindo-se uma solução para a equação 3.65 em termos de uma expansão em funções de base conhecidas, do tipo:

$$\varphi(R) = \sum_{i=1}^n a_i f_i(R), \quad (3.66)$$

onde  $a_i$  são os coeficientes a serem determinados e  $f_i$  são funções de base conhecidas. A substituição da equação 3.66 na equação 3.65, após algumas manipulações fornece

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^* a_j \int_0^\infty \frac{df_i^*(R)}{dR} \frac{df_j(R)}{dR} dR + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^* a_j \int_0^\infty f_i^*(R) U'(R) f_j(R) dR \\ = \varepsilon_{int}, \end{aligned} \quad (3.67)$$

A equação acima pode então ser escrita como a seguinte equação matricial:

$$\begin{bmatrix} a_1^* & a_2^* & \dots & a_n^* \end{bmatrix} \mathbf{T} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} a_1^* & a_2^* & \dots & a_n^* \end{bmatrix} \mathbf{V} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} = \varepsilon_{int}, \quad (3.68)$$

Ou ainda:

$$\begin{bmatrix} a_1^* & a_2^* & \dots & a_n^* \end{bmatrix} \mathbf{H} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} = \varepsilon_{int} \quad (3.69)$$

onde  $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$  é a matriz hamiltoniana do sistema, com  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{V}$  representando a matriz energia cinética e potencial, respectivamente.

As matrizes energia cinética e potencial são dadas por:

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{df_1^*(R)}{dR} \frac{df_1(R)}{dR} dR & \dots & \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{df_1^*(R)}{dR} \frac{df_n(R)}{dR} dR \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{df_n^*(R)}{dR} \frac{df_1(R)}{dR} dR & \dots & \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{df_n^*(R)}{dR} \frac{df_n(R)}{dR} dR \end{bmatrix}, \quad (3.70)$$

e

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \int_0^\infty f_1^*(R)V_{ef}(R)f_1(R)dR & \dots & \int_0^\infty f_1^*(R)V_{ef}(R)f_n(R)dR \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_0^\infty f_n^*(R)V_{ef}(R)f_1(R)dR & \dots & \int_0^\infty f_n^*(R)V_{ef}(R)f_n(R)dR \end{bmatrix}, \quad (3.71)$$

Observamos ainda que a equação 3.69 pode ser escrita como:

$$\mathbf{a}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{a} = \varepsilon_{int}, \quad (3.72)$$

onde  $\mathbf{a}^\dagger$  representa a matriz transposta conjugada da matriz dos coeficientes  $\mathbf{a}$ :

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix}, \quad (3.73)$$

Multiplicando a equação 3.72 por  $\mathbf{a}$ , pela esquerda, obtemos:

$$\mathbf{H} \mathbf{a} = \varepsilon_{int} \mathbf{a} \quad (3.74)$$

Representando por  $\mathbf{a}^\alpha$  o autovetor correspondente ao autovalor  $\varepsilon_{int}^\alpha$ , que corresponde ao valor esperado do hamiltoniano do estado  $\varphi_\alpha(R)$ , e definindo a matriz  $\mathbf{A}$  dos autovetores como  $A_{i\alpha} = a_i^\alpha (i, \alpha = 1, 2, \dots, n)$ , e a matriz  $E$  dos autovalores como  $E_{\alpha,\beta} = \varepsilon_{int}^\alpha \delta_{\alpha,\beta} (\alpha, \beta = 1, 2, \dots, n)$ , pode-se reescrever a equação 3.74, como:

$$\mathbf{H} \mathbf{A} = \mathbf{E} \mathbf{A}, \quad (3.75)$$

Assim, enquanto a equação 3.74 fornece apenas uma solução  $\varphi(R)$ , a equação 3.75 fornece  $n$  soluções na forma  $\varphi(R)_\alpha \approx \sum_{i=1}^n a_i^\alpha f_i(R)$ .

Por fim, notamos que através do método variacional, o problema de encontrar a função de onda  $\varphi(R)$  da parte radial da equação de Schrödinger nuclear (equação 3.62) foi transformado em um problema de encontrar um conjunto otimizado de coeficientes  $a_i$ . Ou seja, um problema de autovalor e autovetor, que pode ser resolvido através da

diagonalização de matrizes (equação 3.75). As funções de base, para resolver o problema, serão escolhidas via Método da Representação da Variável Discreta (DVR) [130].

### 3.5.1 Método da Representação da Variável Discreta

A eficiência dos métodos numéricos na resolução de problemas da Mecânica Quântica depende em grande parte da correta escolha das funções de base que irão compor a expansão da solução da equação de Schrödinger. A solução destes problemas requer a manipulação de grandes matrizes e a má escolha das funções de base pode dificultar a resolução do problema.

Entre os métodos mais utilizados para expandir a solução da equação de Schrödinger nuclear em termos de funções de base podemos citar, por exemplo, o método das funções de base globais [131], o método do elemento finito [132] e o método da representação da variável discreta (DVR) [130, 133, 134], entre outros. O método DVR foi originalmente proposto e utilizado por Harris, Engerholm e Gwinn em 1995 [129] para o cálculo dos elementos da representação matricial do operador energia potencial. Em física molecular este método fornece um procedimento simples e eficiente para avaliar as integrais que surgem do método variacional, sendo usado de forma bastante satisfatória para tratar, dentre outros, problemas de espalhamento reativo [135], determinação de modos rovibracionais de moléculas [136], predissociação [137] e fotodissociação [138].

Por questão de conveniência, vamos descrever neste momento apenas os pontos centrais envolvidos em torno do método DVR, deixando a parte matemática para consulta na referência [130]. A idéia básica de tal método é considerar o espaço discreto (em uma particular quadratura) e construir funções de base que diagonalizem o operador potencial. Dessa forma, os elementos de matrizes do operador energia potencial e energia cinética podem ser avaliados de forma eficiente.

Em linhas gerais, o método DVR consiste em:

1. discretizar o espaço em uma particular quadratura, com pontos  $\{R_k\}$  e pesos  $\{\omega_k\}$ ,  $(k = 1, \dots, n)$ ;

2. construir funções de base ortonormalizadas,

$$\int dR f_i^*(R) f_j(R) = \delta_{ij}, \quad (3.76)$$

que satisfaça a seguinte condição

$$f_i(R_k) = c_i \delta_{ik}, \quad (i, k = 1, \dots, n) \quad (3.77)$$

onde a constante  $c_i$  depende da quadratura considerada;

3. expandir a função de onda usando as funções de base  $\{f_i(R)\}$ ,

$$\varphi(R) = \sum_{i=1}^n a_i f_i(R) \quad (3.78)$$

Em particular, para  $R = R_k$ , tem-se que

$$\varphi(R_k) = \sum_{i=1}^n a_i c_i \delta_{ik} \Rightarrow \varphi(R_k) = a_k c_k \quad (3.79)$$

isto é, os coeficientes da expansão na equação 3.77 estão relacionados com a função de onda calculada nos pontos da quadratura;

4. resolver a equação de autovalor fornecida pelo método variacional:

$$\mathbf{H}\mathbf{A} = \mathbf{E}\mathbf{A}, \quad (3.80)$$

Por fim, observamos que a propriedade apresentada na equação 3.76 é o ponto chave no cálculo das integrais consideradas. É esta propriedade que torna a representação matricial do operador energia potencial diagonal, sendo estes elementos da diagonal os valores da energia potencial nos pontos que discretizam o espaço. Os elementos de matriz do operador energia cinética nesta base podem, em geral, ser calculados analiticamente e, segundo a integral da equação 3.76, a matriz superposição é a identidade. Dessa forma, resolver a equação 3.80 equivale a diagonalizar a representação matricial do operador Hamiltoniano na base DVR.

### 3.5.2 Cálculo das Constantes Espectroscópicas

Através da aproximação de Born-Oppenheimer foi possível dividir o problema molecular em duas partes, um problema envolvendo apenas a parte nuclear e outro envolvendo apenas a parte eletrônica. Para se realizar essa aproximação, os núcleos são

considerados fixos para cada uma das configurações eletrônicas possíveis, resultando na construção das curvas de energia potencial ou no caso mais geral, superfícies de energia potencial. Entretanto, sabe-se que os núcleos não permanecem parados quando a dinâmica de uma molécula é analisada, e a descrição dos movimentos nucleares fornece algumas propriedades internas do sistema molecular.

Os núcleos de uma molécula realizam basicamente dois tipos de movimento interno, o movimento de vibração e o movimento de rotação. Através de observações experimentais verificou-se que a escala de tempo, e, conseqüentemente, de energia desses dois é bem diferente, fato que possibilita estudar esses dois movimentos de maneira separada.

### Espectro Rotacional

A rotação de moléculas diatômicas pode ser aproximada por um sistema ideal denominado rotor rígido, o qual assume que a revolução de uma molécula de massa  $\mu$  ocorre com uma separação internuclear fixa, igual à distância de equilíbrio  $R_e$ . Embora a molécula vibre e rotacione simultaneamente, a amplitude vibracional é pequena quando comparada com a distância de equilíbrio (comprimento de ligação), de forma que considerar a separação internuclear como fixa é uma boa aproximação.

Quando se obtém a solução da equação de Schrödinger para um rotor rígido, as energias permitidas são:

$$E_j = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad (3.81)$$

onde,  $J = 0, 1, 2, \dots$ , e  $I = 2\mu R_e^2$  é o momento de inércia do sistema molecular.

Nas regras de seleção para o rotor rígido, as transições permitidas são apenas para os estados rotacionais adjacentes, ou seja,  $\Delta J = \pm 1$ . Observando a equação 3.81, podemos explicitar a diferença de energia entre dois níveis rotacionais, ou seja:

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = \frac{h^2(J+1)}{4\pi^2 I} \quad (3.82)$$

A equação 3.82 pode ainda ser escrita em termos da frequência, utilizando a condição de frequência de Bohr  $\Delta E = h\nu$ , temos:

$$\nu = 2B(J + 1), \text{ onde } B = h/8\pi^2 Ic \text{ é a constante rotacional.} \quad (3.83)$$

Observa-se ainda, que de acordo com a equação 3.83 o modelo de um rotor rígido para moléculas diatômicas prevê que o espectro rotacional consiste em uma série de linhas igualmente espaçadas, com separação  $2B$ . Entretanto, uma molécula diatômica não é verdadeiramente um rotor rígido, devido às vibrações simultâneas ainda que de pequena amplitude. Conseqüentemente, o espaçamento das linhas espectrais de rotação não são exatamente constantes.

Esta discrepância pode ser atenuada, considerando que se a molécula rotaciona mais energeticamente ( $J$  aumentando), as forças centrífugas fazem com que a ligação sofra pequenos estiramentos. Se este efeito for considerado, a energia é dada por:

$$E_J = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 \quad (3.84)$$

onde  $D = 4B^3/\omega_e^2$  é chamado de constante de distorção centrífuga, sendo muito menor do que  $B$ .

### Espectro Vibracional

O movimento vibracional de uma molécula diatômica, por sua vez, pode ser modelado por um oscilador harmônico. As soluções fisicamente bem comportadas da equação de Schrödinger para o oscilador harmônico podem ser obtidas somente se a energia é restrita a valores discretos, dados por:

$$E_\nu = hc\omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad (3.85)$$

onde  $\nu = 0, 1, 2, \dots$ , e  $\omega_e$  é a frequência vibracional fundamental.

Uma molécula diatômica pode sofrer transições de um estado vibracional para outro cuja frequência observada satisfaz a condição de frequência de Bohr. Isto significa,



que o modelo de oscilador harmônico permite transições somente entre estados adjacentes, ou seja,  $\Delta\nu = \pm 1$ . Sendo assim, a diferença de energia entre dois níveis adjacentes é dada explicitamente por:

$$\Delta E = E_{\nu+1} - E_{\nu} = hc\omega_e \quad (3.86)$$

Como sucessivos estados de energia do oscilador harmônico são separados pela mesma energia, este modelo prediz que o espectro vibracional consiste em apenas uma linha espectral cuja frequência é dada por  $\omega_e$ , que para moléculas diatômicas encontra-se na região do infravermelho [139]. Esta aproximação só é eficaz para os estados vibracionais mais baixos, pois para distâncias internucleares fora da separação de equilíbrio o espaçamento entre os níveis se aproxima cada vez mais devido à anarmonicidade da curva de energia potencial.

O potencial de Morse pode ser aplicado para descrever tanto a parte harmônica quanto anarmônica de uma CEP. Este potencial tem a seguinte forma:

$$V(R) = D_e(1 - e^{\beta(R-R_e)})^2 \quad (3.87)$$

onde  $D_e$  é a energia de dissociação da molécula,  $\beta$  determina se o potencial é de curto ou longo alcance.

Expandindo em série de Taylor o termo exponencial da equação 3.87 em torno de  $R = R_e$  e utilizando uma aproximação em primeira ordem, temos:

$$V(R) = D_e\beta^2(R - R_e)^2 \quad (3.88)$$

Utilizando o potencial acima na equação de Schrödinger para o oscilador harmônico, obtêm-se os seguintes autovalores:

$$E_{\nu} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e\chi_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 hc\omega_e\gamma_e + \dots \quad (3.89)$$

onde  $\omega_e\chi_e$  e  $\omega_e\gamma_e$  são constantes anarmônicas de vibração do sistema diatômico.

Escrevendo em unidades ( $cm^{-1}$ ) a equação 3.89, obtemos:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e \chi_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e \gamma_e + \dots \quad (3.90)$$

Com esta correção o espaçamento entre os níveis diminui quando os estados vibracionais estão mais elevados. Para estados vibracionais próximos da distância de equilíbrio o espaçamento entre os níveis é muito próximo aos dados pela equação 3.86, pois as correções anarmônicas são pequenas se comparadas à  $\omega_e$ .

### Espectro Rovibracional

Sabe-se que em um sistema molecular os movimentos vibracionais e rotacionais não ocorrem separadamente, de tal maneira que os formalismos utilizados nas duas últimas subseções não descrevem a existência do acoplamento entre rotação e vibração em uma molécula real. Sendo assim, o espectro rovibracional fornece mais informações do que o espectro puramente rotacional ou vibracional, pois além de permitir a determinação das distâncias interatômicas no estado fundamental ( $\nu = 0$ ), torna possível o cálculo destas distâncias para os estados vibracionais excitados ( $\nu = 1, 2, \dots$ ).

O modelo mais simples para estudar o espectro rovibracional seria utilizar o modelo do oscilador harmônico juntamente com o modelo de um rotor rígido, considerando o hamiltoniano do sistema diatômico como sendo formado por duas contribuições, ou seja,  $\hat{H}_{rov} = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}$ . Desta forma, o autovalor resultante da aplicação deste hamiltoniano rovibracional é a soma dos autovalores individuais de cada hamiltoniano separado. Temos então que:

$$\varepsilon_{rov}(\nu, J) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + B_e J(J + 1) \quad (3.91)$$

onde  $B_e = \hbar^2/2Ihc$ , é a constante rotacional de equilíbrio.

O acoplamento rovibracional surge quando a molécula está em rotação, mas a distância internuclear sofre oscilações que dependem da função de onda vibracional e do número quântico  $\nu$ . Portanto, para representar uma situação mais próxima da realidade,

a constante rotacional deve levar em conta essas oscilações e apresentar uma dependência com  $\nu$ , que pode ser representada como uma perturbação em torno de  $(\nu + 1/2)$ , ou seja:

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (3.92)$$

em que  $B_\nu$  é a correção vibracional da constante rotacional,  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$  são denominadas constantes de acoplamento rovibracionais.

Sendo assim, a energia rovibracional de um determinado nível  $(\nu, J)$  deve considerar todas as contribuições vibracionais (harmônicas e anarmônicas) e rotacionais (rígida e não rígida). A representação matemática destas afirmações pode ser escrita como segue:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rov}(\nu, J) &= \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e \gamma_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \\ &+ \left[ B_e - \alpha_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] J(J+1) + \dots \end{aligned} \quad (3.93)$$

Combinando esta expressão espectroscópica com as energias obtidas a partir da solução da equação 3.62, é possível montar um sistema de equações que envolve as transições entre os níveis rovibracionais excitados e o fundamental. Sendo assim, a solução deste sistema fornece expressões para as seguintes constantes espectroscópicas:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24} [14 (\mathcal{E}_{1,0} - \mathcal{E}_{0,0}) - 93 (\mathcal{E}_{2,0} - \mathcal{E}_{0,0}) + 23 (\mathcal{E}_{3,0} - \mathcal{E}_{1,0})] \\ \omega_e \chi_e &= \frac{1}{4} [13 (\mathcal{E}_{1,0} - \mathcal{E}_{0,0}) - 11 (\mathcal{E}_{2,0} - \mathcal{E}_{0,0}) + 3 (\mathcal{E}_{3,0} - \mathcal{E}_{1,0})] \\ \omega_e \gamma_e &= \frac{1}{6} [3 (\mathcal{E}_{1,0} - \mathcal{E}_{0,0}) - 3 (\mathcal{E}_{2,0} - \mathcal{E}_{0,0}) + (\mathcal{E}_{3,0} - \mathcal{E}_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12 (\mathcal{E}_{1,1} - \mathcal{E}_{0,1}) + 4 (\mathcal{E}_{2,1} - \mathcal{E}_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e \gamma_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4} [-2 (\mathcal{E}_{1,1} - \mathcal{E}_{0,1}) + (\mathcal{E}_{2,1} - \mathcal{E}_{0,1}) + 2\omega_e \chi_e - 9\omega_e \gamma_e]. \end{aligned} \quad (3.94)$$

Existe um procedimento simples para a utilização da equação 3.94. Primeiramente, os níveis de energia puramente vibracionais ( $J = 0$ ), isto é,  $\mathcal{E}_{0,0}, \mathcal{E}_{1,0}, \mathcal{E}_{2,0}, \dots, \mathcal{E}_{n,0}$  são determinados a partir da solução da equação de Schrödinger nuclear 3.62 via método

DVR para o sistema estudado. Em seguida, são calculadas as transições entre os níveis excitados e o fundamental  $e$ , através destas transições, calcula-se as constantes espectroscópicas vibracionais  $\omega_e$ ,  $\omega_e \chi_e$  de acordo com as expressões dadas em 3.94. Em uma segunda etapa, são determinados, também a partir da solução da equação de Schrödinger nuclear 3.62 via método DVR, os níveis de energia rovibracionais para ( $J = 1$ ), isto é,  $\mathcal{E}_{0,1}, \mathcal{E}_{1,1}, \mathcal{E}_{2,1}, \dots, \mathcal{E}_{n,1}$ . Através das transições entre os níveis rovibracionais excitados e o fundamental e das constantes espectroscópicas vibracionais já determinadas, calcula-se as constantes espectroscópicas rovibracionais  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$  conforme apresentado na equação 3.94.

# 4 Propriedades Eletrônicas e Vibracionais de Nanotubos de Carbono dopados com Cobalto Interagindo com a Molécula de CO<sub>2</sub>

## 4.1 Introdução

Como observado ao final do Capítulo 2, a grande maioria das aplicações tecnológicas dos nanotubos de carbono (CNTs) exigem modificações químicas a fim de controlar ou mudar suas propriedades estruturais e eletrônicas. Para alcançar este objetivo, os processos de funcionalização tem sido aperfeiçoados e modificados constantemente sob as mais variadas condições teóricas e experimentais [103]. Entre os processos de funcionalização, o processo de dopagem tem sido visto como uma das rotas mais promissoras para se controlar e selecionar as propriedades dos sistemas nanométricos em condições específicas [103].

No que se refere aos CNTs, a forma de dopagem mais simples de ser obtida experimentalmente ocorre através da substituição dos átomos de carbono por outros que apresentam comportamento semelhante tais como, *B*, *N*, *Si* e *P* [103, 140, 141, 142]. Os resultados encontrados revelam que este tipo de funcionalização é capaz de produzir sistemas dopados *tipo - n* ou *tipo - p*, dependendo da quantidade de elétrons a mais ou a menos que o átomo substituto possui em relação ao átomo de carbono original.

Uma outra proposta de dopagem para CNTs que é considerada há algum tempo refere-se a utilização de metais de transição (MT) como sistemas dopantes. A associação entre metais de transição e nanotubos de carbono tem como origem o processo de fabricação de nanotubos de parede única (SWNTs), tendo em vista que átomos metálicos são usados como suporte para o crescimento deste tipo de nanotubo [48]. Experimentalmente a dopagem de CNTs com metais de transição tem sido realizada, sendo observado

e relatado que é um processo muito difícil de controlar [143].

Mesmo com algumas questões em aberto sobre a interação entre MT e CNTs, algumas aplicações tecnológicas tornam este estudo muito atraente. Uma destas aplicações seria na área da spintrônica, que tem como base o fato que a informação pode ser transportada pelas orientações dos spins dos elétrons de condução. Uma vez que átomos metálicos apresentam grandes momentos magnéticos e fácil polarização de spin, a combinação de metais de transição e nanotubos de carbono fornece a possibilidade de criação de dispositivos de baixa dimensionalidade com características peculiares associadas a spintrônica [144]. Outra aplicação interessante estaria relacionada com a observação que SWNTs combinados com metais de transição são capazes de gerar um ordenamento magnético para potenciais aplicações em dispositivos de gravação magnética [145]. Existem ainda estudos que indicam a possibilidade de usar CNTs combinados com metais de transição como sistema para armazenamento de hidrogênio [146], células de combustíveis [147] e até mesmo como suporte para a fabricação e desenvolvimento de novos materiais [148].

Além de todas estas aplicações, um outro ramo interessante neste campo de estudo consiste na possibilidade de utilizar nanotubos de carbono combinados com MT para captura e armazenamento de espécies moleculares. Neste sentido, um trabalho recente avaliou a capacidade de um SWNT (6,6) dopado com metais de transição detectar várias moléculas (CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) [149]. Neste artigo, os parâmetros energia de ligação e resistência do nanotubo foram utilizados para identificar e selecionar as moléculas que poderiam ser detectadas em determinadas concentrações específicas. Como ponto de destaque, foi encontrado que o SWNT (6,6) dopado com níquel é um candidato promissor para a detecção de monóxido de carbono em condições ambiente.

Tendo como base trabalhos como este, iremos investigar neste primeiro momento a interação entre uma molécula de CO<sub>2</sub> e nanotubos de carbono de diferentes diâmetros e quiralidades. Utilizamos nanotubos de parede única *zig-zag* ((10,0) e (17,0)) e *armchair* ((5,5) e (10,10)), pois desejamos verificar e caracterizar as influências que os fatores diâmetro, quiralidade e dopante substitucional, exercem sobre o processo de adsorção da molécula tanto do ponto de vista eletrônico quanto vibracional. Investigamos inicialmente a interação entre a molécula e os SWNTs não funcionalizados e posteriormente funcionalizamos todos os nanotubos substituindo um átomo de carbono por um

átomo de cobalto. O motivo para escolhermos o átomo de cobalto como dopante refere-se ao fato que entre todos os metais de transição do grupo 4, o cobalto apresenta a menor energia de formação quando encontra-se substituindo um átomo de carbono em uma monovacância. A Fig4.1 extraída da referência [149] confirma este fato.

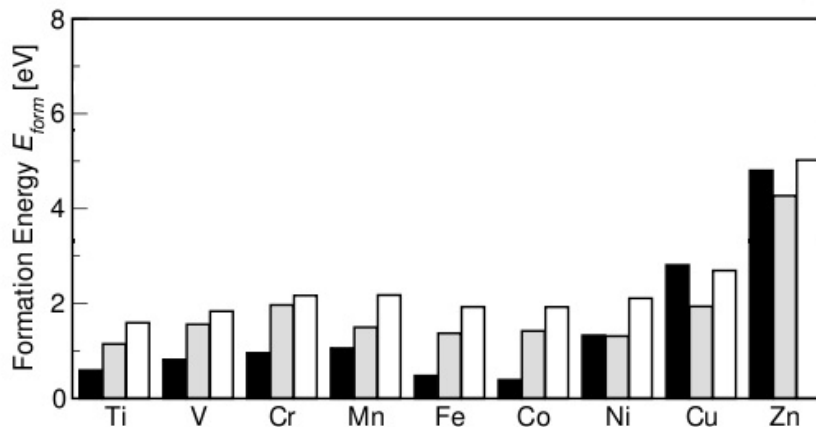


Figura 4.1: Energia de formação para vários metais de transição ocupando uma monovacância (colunas em preto), uma divacância I (colunas em cinza) e uma divacância II (colunas em branco) em um SWNT (6,6). Destacamos o fato que entre os metais de transição apresentados, o átomo de cobalto apresenta a menor energia de formação ocupando uma monovacância criada após a retirada de um átomo de carbono da parede do nanotubo. [149].

Para a realização deste estudo fizemos uso de simulações computacionais baseadas na teoria do funcional da densidade, na forma como está implementada no programa computacional DMol3 [150, 151], sendo este um dos pacotes presentes no programa de química quântica MaterialsStudio [152]. Tratamos o potencial de troca-correlação via aproximação do gradiente generalizado como parametrizado por Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [153], e o método LAPW foi utilizado para descrever a interação entre a região de caroço e a de valência dentro do átomo. Um conjunto de funções de dupla base numérica, incluindo termos de polarização foi utilizado para representar as funções de onda de valência. Em cada otimização de geometria, os sistemas em estudo foram relaxados até que a diferença de energia entre duas configurações adjacentes fosse igual a  $10^{-6}$  Ha e a força máxima sobre os átomos fosse menor ou igual  $0,001Ha/\text{Å}$ . Utilizamos também um *kgrid* 1x1x11 para integração na primeira zona de Brillouin, sendo que este número relativamente grande de pontos se faz necessário devido a presença do

átomo de cobalto nos nanotubos. Além disto, para os nanotubos dopados com o átomo de cobalto, realizamos cálculos com polarização de spin (*spin polarized*), pois átomos de metais de transição são mais bem descritos separando, nos cálculos, os estados de spins *up* dos estados de spins *down*.

Para evitar quaisquer efeitos de borda, utilizamos o método da supercélula para a construção das estruturas tubulares, sendo que para os nanotubos *zig-zag* utilizamos duas células unitárias, totalizando 80 átomos para o nanotubo (10,0) e 136 para o nanotubo (17,0), enquanto para os nanotubos *armchair* utilizamos três células unitárias, totalizando 80 átomos para o nanotubo (5,5) e 160 átomos para o nanotubo (10,10). Para a separação lateral entre os nanotubos utilizamos uma distância superior a 25 Å entre os centros nas direções *x* e *y* para evitar a interação entre o tubo e sua imagem e garantimos a periodicidade na direção *Z*.

Após a otimização de geometria de cada sistema presente na simulação, realizamos um processo estático, no qual variamos gradativamente a posição da molécula em relação à parede do nanotubo, desde a região de forte interação até a região assintótica. Com este conjunto de pontos ajustados a uma forma analítica, resolvemos a equação de Schrödinger nuclear via método DVR e calculamos os níveis de energia rovibracionais, transições entre os níveis excitados e fundamental, e as constantes espectroscópicas rovibracionais presentes no sistema.

## 4.2 Nanotubos de Carbono Puros Interagindo com a Molécula de CO<sub>2</sub>

Neste momento, iremos apresentar os resultados dos cálculos de estrutura eletrônica obtidos para a interação dos nanotubos de carbono não funcionalizados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. Esta interação foi realizada inicialmente com nanotubos de carbono de parede única perfeitos, considerando o caso de nanotubos com mesma quiralidade e diâmetros diferentes (nanotubos *armchair* (5,5) e (10,10); nanotubos *zig-zag* (10,0) e (17,0)) e nanotubos com quiralidades diferentes e diâmetros próximos (nanotubo *armchair* (5,5) e nanotubo *zig-zag* (10,0); nanotubo *armchair* (10,10) e nanotubo *zig-zag* (17,0)). O objetivo neste caso é avaliar os efeitos que estes dois parâmetros exercem



sobre o processo de adsorção da molécula de CO<sub>2</sub> quando os nanotubos não encontram-se funcionalizados, tendo em vista que nanotubos de diferentes quiralidades apresentam comportamento diferente no que diz respeito as propriedades eletrônicas, como esclarecido no capítulo 2.

Antes de realizarmos os cálculos de relaxação dos sistemas (nanotubos + molécula), tanto a molécula de CO<sub>2</sub> quanto os nanotubos de carbono foram otimizados separadamente. Para os nanotubos de carbono encontramos comprimentos de ligação C – C de aproximadamente 1,42 Å após a otimização, sendo este valor muito próximo do que é relatado na literatura tanto do ponto de vista teórico quanto experimental [50]. No que se refere a molécula de CO<sub>2</sub>, o comprimento de ligação C – O obtido foi da ordem de 1,166 Å, com uma estrutura linear típica característica desta molécula de 180°. Partindo desta pré-otimização das estruturas isoladas, estudamos a interação da molécula de CO<sub>2</sub> com os nanotubos de carbono não funcionalizados considerando seis configurações possíveis, de tal forma que em três configurações a molécula encontra-se perpendicular ao eixo do tubo (Fig4.2(a)), com um dos átomos de oxigênio no topo de uma ligação C – C (Fig4.2(b)), no centro do hexágono formado pelos átomos de carbono do nanotubo (Fig4.2(b)) e em frente a um átomo de carbono (Fig4.2(c)). Nas outras três configurações, a molécula de CO<sub>2</sub> encontra-se paralela ao eixo do nanotubo (Fig4.2(e)), com o átomo de carbono no topo de uma ligação C – C (Fig4.2(f)), no centro do hexágono formado pelos átomos de carbono do nanotubo (Fig4.2(g)) e em frente a um átomo de carbono (Fig4.2(h)). Em todas estas configurações, o critério obedecido para montar as estruturas foi posicionar a molécula próxima a parede do nanotubo de tal forma que a distância do átomo da molécula mais próximo dos átomos da parede dos nanotubos fosse aproximadamente igual a distância entre os átomos da molécula. Como referência indicamos que neste trabalho usaremos a convenção que as esferas de cor cinza representam os átomos de carbono, a de cor vermelha representa o átomo de oxigênio e a de cor verde representará o átomo de cobalto.

O objetivo deste procedimento foi encontrar a configuração de menor energia e analisar as propriedades do sistema a partir deste estado. Após a otimização das estruturas iniciais como apresentadas na Fig4.2, observamos que, em todos os casos, a molécula de CO<sub>2</sub> se projetava para permanecer paralela ao eixo do tubo, com o átomo de carbono da molécula posicionado no centro do hexágono formado pelos átomos de carbono do na-

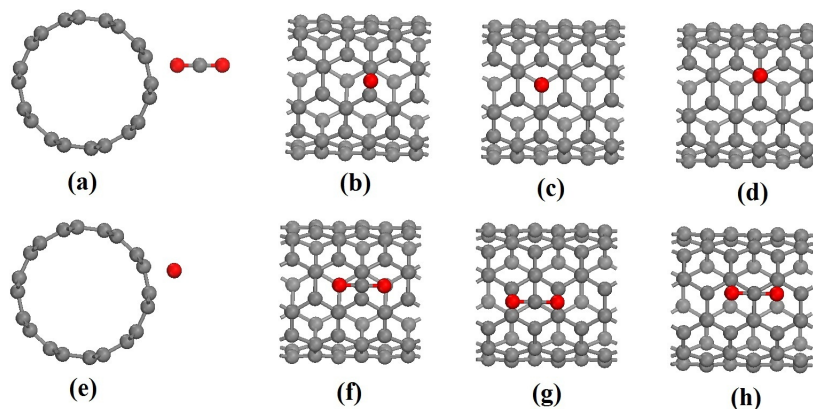


Figura 4.2: Fragmento do SWNT (5,5) ilustrando as seis configurações iniciais da molécula de CO<sub>2</sub> em relação ao eixo do nanotubo. Em (a) temos uma visão frontal do sistema apresentando o eixo de simetria da molécula perpendicular ao eixo do nanotubo. Em (e) temos uma visão frontal do sistema apresentando o eixo de simetria da molécula paralelo ao eixo do nanotubo. Em (b) e (f) um átomo da molécula encontra-se no meio de uma ligação C – C. Em (c) e (g) um átomo da molécula encontra-se no centro do hexágono. Em (d) e (h) um átomo da molécula encontra-se em frente a um átomo de carbono do nanotubo.

notubo, independente da quiralidade considerada. Este resultado é confirmado na Fig4.3 onde apresentamos a configuração de menor energia para todos os quatro SWNTs considerados neste trabalho. O átomo de carbono da molécula ajusta-se ao centro do hexágono na parede dos nanotubos por efeito eletrostático, tendo em vista que esta região apresenta uma concentração de carga proveniente dos orbitais  $\pi$ , ocorre um efeito atrativo sobre o átomo de carbono da molécula que encontra-se carregado positivamente. Outro ponto que deve ser destacado refere-se à observação de que tanto os nanotubos quanto a molécula de CO<sub>2</sub> preservam suas características geométricas originais, um indício que existe uma fraca interação entre as partes envolvidas no processo.

Ressaltamos que estes resultados estão em ótima concordância com um trabalho pioneiro realizado por Zhao e colaboradores [37] em 2002. Estes autores também utilizaram nanotubos de carbono *armchair* (5,5) e (10,10) e nanotubos *zig-zag* (10,0) e (17,0) não funcionalizados interagindo com diversas moléculas em várias configurações diferentes. Para o caso específico da interação entre os nanotubos de carbono e a molécula de CO<sub>2</sub> foi encontrado que em todos os casos a configuração mais estável ocorre exata-

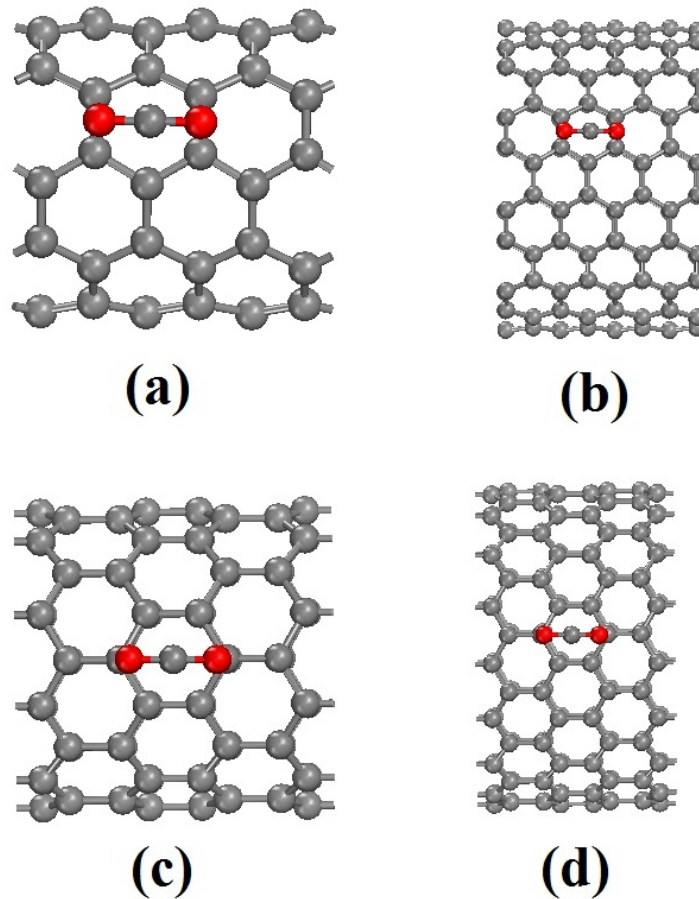


Figura 4.3: Configuração de equilíbrio mais estável da molécula de CO<sub>2</sub> em relação aos fragmentos dos nanotubos de carbono considerados neste trabalho. (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10), (c) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0).

mente quando a molécula de CO<sub>2</sub> encontra-se posicionada paralela ao eixo do tubo, com o átomo de carbono da molécula posicionado diante do hexágono formado pelos átomos de carbono do nanotubo. A partir da configuração apresentada na Fig4.3, realizamos o cálculo da energia de ligação da molécula de CO<sub>2</sub> em relação aos quatro nanotubos considerados neste trabalho. As energias são calculadas pela equação 4.1 abaixo

$$E_b = E_{SWNT+CO_2} - E_{SWNT} - E_{CO_2} \quad (4.1)$$

onde  $E_{SWNT+CO_2}$  é a energia total do sistema com o nanotubo na presença da molécula de CO<sub>2</sub>,  $E_{SWNT}$  é a energia do SWNT puro e  $E_{CO_2}$  é a energia da molécula de CO<sub>2</sub> isolada.

A tabela 4.1 apresenta a energia de ligação, a distância de equilíbrio e a transferência de carga entre a molécula e os quatro nanotubos considerados neste trabalho.

Quiralidade	Nanotubo de Carbono	$E_b$ (eV)	D (Å)	$\Delta Q$ ( $e^-$ )
<i>armchair</i>	SWNT (5,5)	-0,122	3,26	-0,014
	SWNT (10,10)	-0,124	3,15	-0,017
<i>zig - zag</i>	SWNT (10,0)	-0,121	3,25	-0,012
	SWNT (17,0)	-0,125	3,20	-0,018

Tabela 4.1: Resultados para a energia de ligação ( $E_b$ ), distância de equilíbrio (D) e transferência de carga ( $\Delta Q$ ) para o cálculo da interação entre os nanotubos de carbono e a molécula de CO<sub>2</sub>.

Os resultados apresentados na tabela 4.1 indicam que para os nanotubos considerados a interação com a molécula de CO<sub>2</sub> encontra-se no regime de uma adsorção física, sendo regida por interações do tipo Van der Walls. Os valores apresentados para a energia de ligação são muito próximos para todos os nanotubos considerados no trabalho, indicando que a molécula não apresenta nenhuma preferência em aderir com tubos metálicos ou semicondutores. A tabela também apresenta os valores da transferência de carga de Mülliken da molécula para os nanotubos após a otimização. A maior transferência de carga ocorreu entre o SWNT (17,0) e a molécula de CO<sub>2</sub>, com um acréscimo de  $0,018e^-$  à carga deste nanotubo. Os demais valores relacionados são menores, fortalecendo a interpretação que a interação nanotubos-molécula é simplesmente uma adsorção física.

Da mesma forma, se considerarmos os valores relacionados à distância de equilíbrio percebemos valores muito próximos entre os nanotubos considerados. Por exemplo, a distância da molécula para o SWNT (17,0) (situação com a menor distância de equilíbrio) é apenas  $0.06 \text{ \AA}$  menor do que o caso em que a molécula interage com o SWNT (5,5) (sistema com a maior distância de equilíbrio). Entretanto, uma diferença tão pequena não pode ser levada em consideração para se estabelecer uma relação entre os parâmetros diâmetro e quiralidade dos nanotubos no caso desta interação.

Na Fig4.4 apresentamos a curva da energia de ligação para a interação entre os nanotubos de carbono e a molécula de CO<sub>2</sub>. Esta curva foi obtida a partir de uma série

de cálculos *single point*, nos quais mudamos de forma gradual a distância do carbono da molécula em relação ao centro do hexágono formado pelos átomos de carbono na parede dos nanotubos, desde a região assintótica até a região de forte interação, partindo da configuração de menor energia como apresentado na Fig4.1. Em todos os cálculos *single point* realizados tanto a estrutura da molécula quanto a estrutura dos nanotubos foi mantida fixa. A proximidade entre as curvas confirma nossas conclusões anteriores, no que diz respeito ao fato da interação da molécula com os nanotubos ocorrer da mesma forma, independente do diâmetro ou quiralidade dos nanotubos.

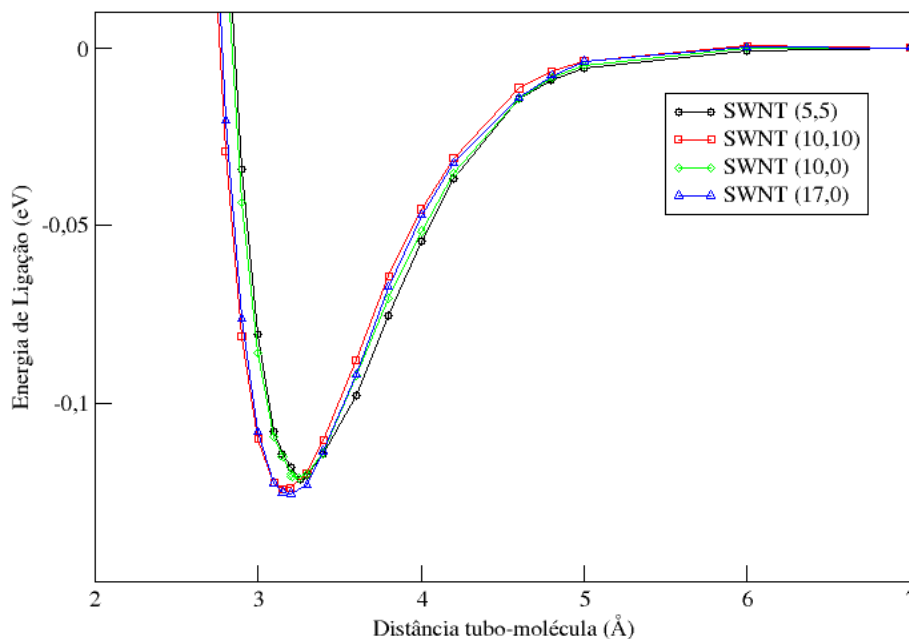


Figura 4.4: Curvas da energia de ligação para a interação entre os nanotubos de carbono e a molécula de CO<sub>2</sub>.

A Fig4.5 confirma que a molécula de CO<sub>2</sub> não provoca alterações significativas nas propriedades eletrônicas dos nanotubos. Nesta figura mostramos a densidade de estados eletrônicos (DOS) para o caso em que os nanotubos encontram-se isolados (linha preta cheia) e para as configurações em que a molécula interage com os nanotubos conforme apresentado na Fig4.1 (linha vermelha pontilhada). Como se pode observar na figura, próximo ao nível de Fermi a configuração de estados dos nanotubos interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> é a mesma dos nanotubos isolados, o que significa que nenhuma modificação importante nas propriedades eletrônicas dos SWNTs é observada após a interação com a molécula de CO<sub>2</sub>.

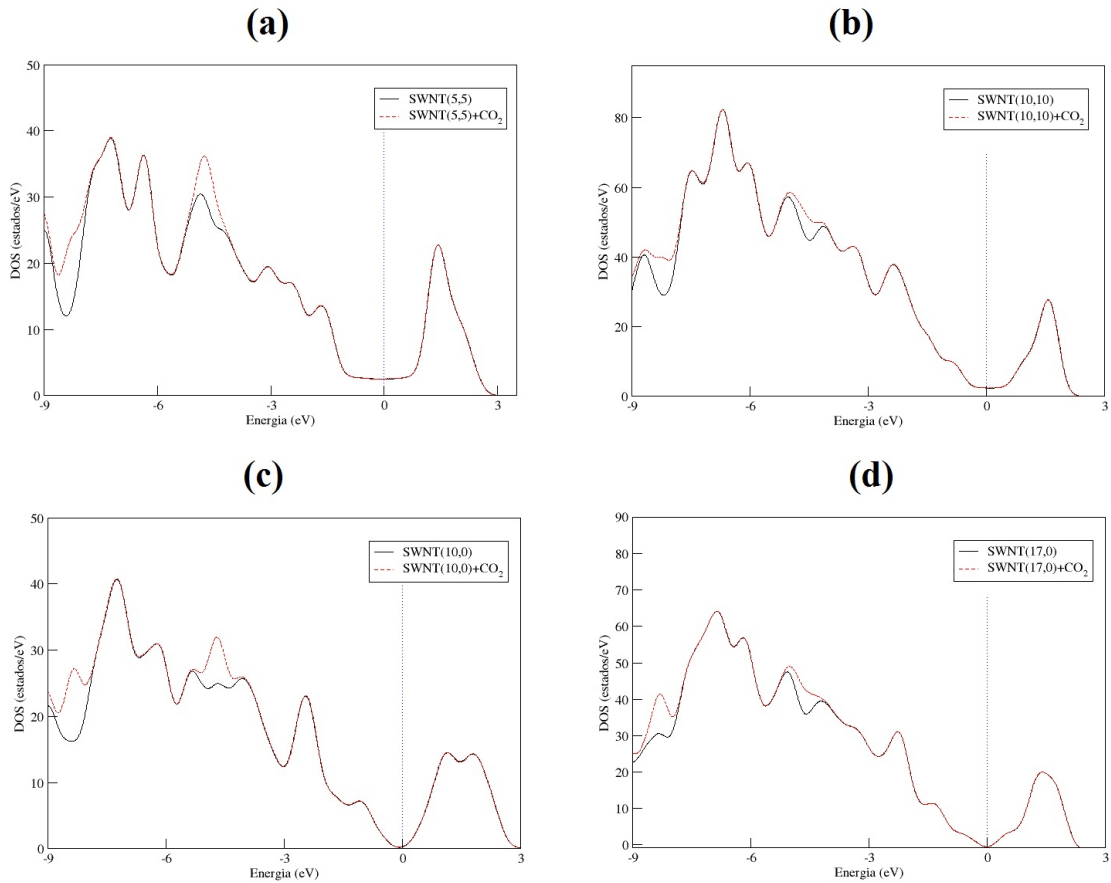


Figura 4.5: DOS para os nanotubos de carbono puro (linha preta cheia) e interagindo com a molécula de  $\text{CO}_2$  (linha pontilhada vermelha). Nanotubos metálicos: (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10); nanotubos semicondutores: (c) SWNT (10,0), (d) SWNT (17,0). Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi.

Com propósito semelhante, mostramos na Fig4.6 a densidade de carga para a interação entre os nanotubos e a molécula de  $\text{CO}_2$ . Como apresentado na figura nenhuma sobreposição da densidade eletrônica é encontrada na região entre o nanotubo e a molécula de  $\text{CO}_2$ , significando que as propriedades fundamentais dos nanotubos de carbono e da molécula permanecem inalteradas após o processo de interação. Outro ponto interessante que deve ser observado, refere-se ao fato que a densidade de carga esta distribuída de forma homogênea nos átomos de carbono, mostrando que os nanotubos puros, independente da quiralidade, não possuem sítios de interação especiais.

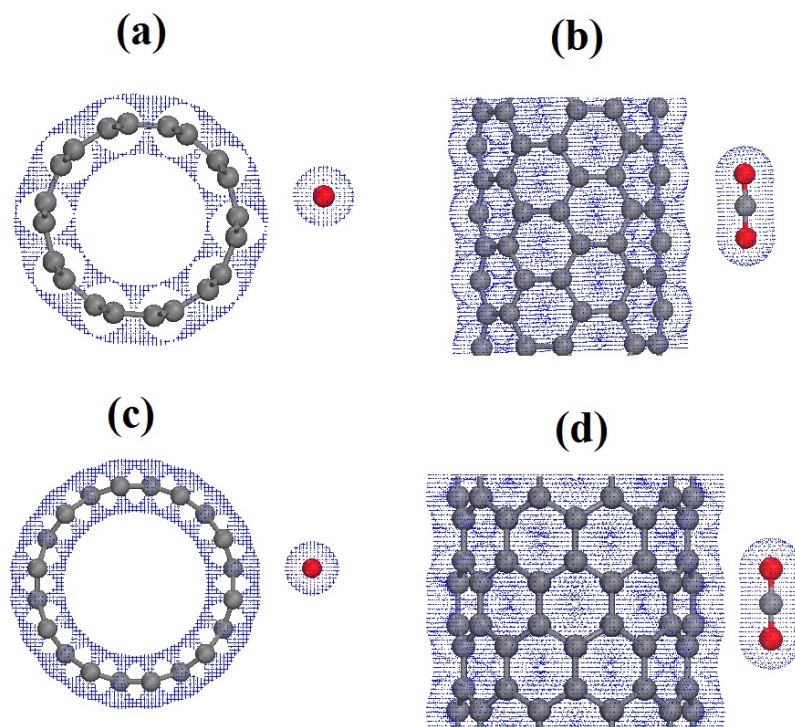


Figura 4.6: Visão frontal e lateral da densidade eletrônica para os nanotubos de carbono. (a) e (b) SWNT (5,5); (c) e (d) SWNT (10,0).

Todos os resultados apresentados até o momento confirmam que os SWNTs puros são incapazes de adsorver quimicamente a molécula de  $\text{CO}_2$ , exigindo que alguma modificação seja realizada para que estes materiais possam ser utilizados efetivamente como centros coletores de  $\text{CO}_2$ .

### 4.3 Nanotubos de Carbono Dopados com Cobalto

Com o objetivo de aprimorar as propriedades dos nanotubos de carbono visando uma possível rota de adsorção para a molécula de  $\text{CO}_2$ , nós estudamos o processo de funcionalização dos nanotubos de carbono citados anteriormente através da substituição de um átomo de carbono por um átomo de cobalto (Co). Realizamos este processo para os nanotubos *armchair* (5,5) e (10,10), com comprimentos de 7,38 Å cada um e também para os nanotubos *zig-zag* (10,0) e (17,0), com comprimentos de 7,1 Å cada. O comprimento dos tubos indica a distância entre o átomo de cobalto e sua imagem periódica na

supercélula, sendo os valores aqui apresentados suficientes para evitar efeitos indesejados provenientes de natureza computacional.

### 4.3.1 Propriedades Estruturais

A Fig4.7 apresenta uma visão geométrica (frontal e lateral) dos quatro nanotubos com o Co substitucional. Através da figura podemos notar um deslocamento do átomo de Co para fora do eixo dos nanotubos (*bump*) em todos os casos, com uma conseqüente deformação estrutural na direção radial do tubo que modifica localmente seu aspecto circular para um aspecto ovalado. Tal deformação, é resultado do maior raio covalente do cobalto em relação ao carbono e as diferenças nos tipos preferenciais de ligação entre os dois elementos. Este aspecto estrutural está em perfeita concordância com o que é apresentado na literatura no que se refere a átomos de metais de transição substitucionados em nanotubos de carbono [128].

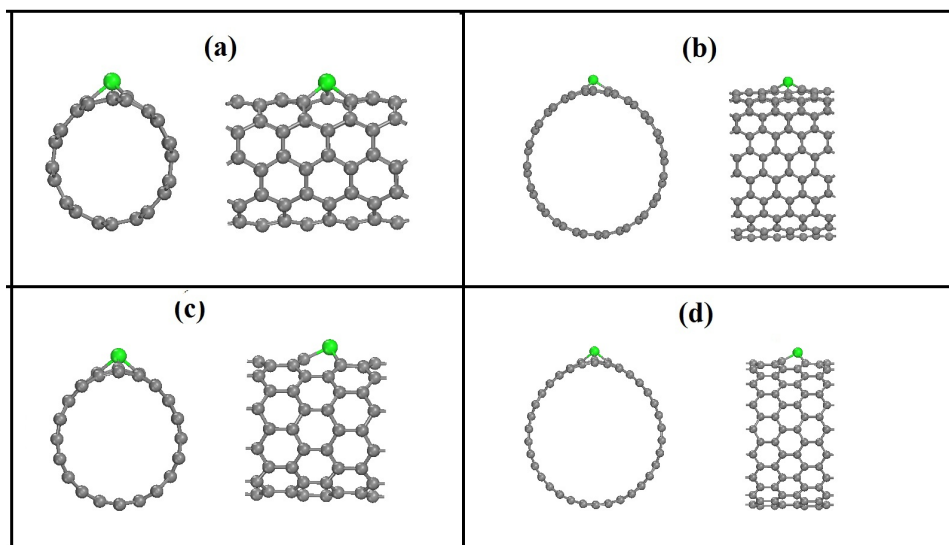


Figura 4.7: Visão frontal e lateral dos nanotubos de carbono dopados com o átomo de cobalto: (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10), (c) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0).

A Fig4.8 apresenta a posição dos primeiros vizinhos em relação ao átomo de Co para os nanotubos *armchair* (Fig4.8a) e *zig-zag* (Fig4.8b). Tomando como base esta figura, a tabela 4.2 apresenta os principais aspectos estruturais em relação aos átomos de carbono mais próximos ao defeito substitucional para os nanotubos *armchair* e *zig-zag*.

Observando a tabela 4.2, percebemos que a distâncias  $Co - C$  variam em



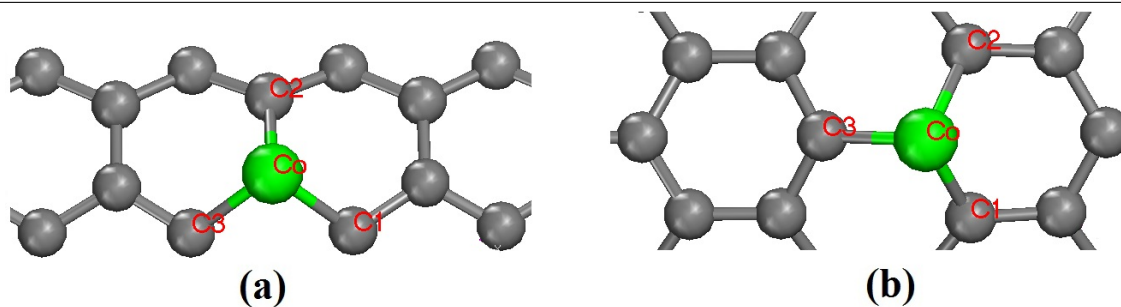


Figura 4.8: Fragmento dos nanotubos de carbono ilustrando a posição relativa dos primeiros vizinhos de carbono em relação ao átomo de cobalto: (a) nanotubo *armchair* e (b) nanotubo *zig-zag*.

média 1,79 Å para os nanotubos de diâmetro menor (nanotubos (5,5) e (10,0)) e 1,78 Å para os nanotubos de diâmetro maior (nanotubos (10,10) e (17,0)). Este resultado se justifica se considerarmos que os nanotubos de diâmetro maior apresentam um grau de curvatura menor e portanto favorecem a acomodação do átomo de cobalto. Também pode ser observado através da tabela que a distância  $Co - C1$  e  $Co - C2$  é bem maior nos nanotubos de quiralidade *zig-zag* do que nos nanotubos de quiralidade *armchair*, sendo este fato uma consequência direta das diferenças de simetria apresentadas por estas quiralidades, conforme observamos na Fig4.8. Outro fato interessante, refere-se ao fato que os ângulos  $C - Co - C$  desviam-se significativamente do ângulo padrão de hibridização dos átomos de carbono nos nanotubos, que é de 120°. Tal acontecimento pode ser um indicativo que os átomos de carbono próximos ao sítio defeituoso sofrem uma mudança de hibridização.

Na penúltima linha da tabela avaliamos o deslocamento radial (*bump*) sofrido pelo átomo de cobalto ao substituir o átomo de carbono na parede dos nanotubos. O valor deste deslocamento é menor nos nanotubos *armchair* em relação aos nanotubos *zig-zag*, o que está de acordo com as observações relacionadas aos comprimentos de ligação  $Co - C$  feitas anteriormente. Podemos, a partir destas observações, concluir que existe uma leve tendência do átomo de Co se acomodar melhor nos nanotubos metálicos (*armchair*) do que nos nanotubos semicondutores (*zig-zag*).

Propriedades	SWNT (5,5)	SWNT (10,10)	SWNT (10,0)	SWNT (17,0)
Ligação $Co - C$				
$Co - C1/Co - C2/Co - C3$ (Å)	1,78/1,82/1,78	1,77/1,80/1,77	1,82/1,80/1,75	1,81/1,80/1,75
Ângulo $C - Co - C$				
$C1 - Co - C3/C3 - Co - C2$ $C2 - Co - C1$ (°)	95,02/92,61/92,77	95,28/94,31/94,31	95,15/93,96/91,49	94,83/94,73/91,87
Distorção Radial do Co (Å)	0,81	0,76	0,87	0,90
$E_{Form}$ (eV)	4,00	6,93	4,20	6,11

Tabela 4.2: Parâmetros estruturais para os SWNT's dopados com o átomo de cobalto. A Fig4.8 foi tomada como referência para a determinação dos valores apresentados na tabela. O valor positivo nas energias de formação indica um comportamento endotérmico para os sistemas

A tabela 4.2 apresenta ainda a energia de formação do Co substitucional nos nanotubos de carbono considerados no trabalho, sendo esta energia calculada através da seguinte equação:

$$E_{Form} = -E_{SWNT+Co} + E_{SWNT} + \mu_{Co} - \mu_C, \quad (4.2)$$

onde  $E_{SWNT+Co}$  é a energia total do nanotubo dopado com o átomo de Co,  $E_{SWNT}$  é a energia total do SWNT puro,  $\mu_{Co}$  e  $\mu_C$  são os potenciais químicos para o Co e o C, respectivamente. O  $\mu_{Co}$  é calculado como a energia total por átomo no *bulk* de Co com estrutura *hcp* e o  $\mu_C$  é calculado como a energia total por átomo de um tubo de carbono infinito e não dopado. Do ponto de vista físico-químico, essa equação nos mostra que a energia necessária para a formação do sistema  $SWNT + Co$  é um balanço da soma de todas as energias relativas às ligações rompidas na reação, menos à das ligações formadas. Destacamos o fato que na tabela 4.2 adotamos a convenção que valores  $E_{Form} > 0$  refere-se a um processo endotérmico e o contrário, caso houvesse, estaria indicando um processo exotérmico.

Comparando os valores da energia de formação apresentados na tabela, observamos que os nanotubos de diâmetro maior apresentam maior energia de formação em relação aos nanotubos de menor diâmetro, sendo este resultado explicado pelo fato da energia de formação depender do número de átomos considerados em cada supercélula. Para reforçar esta idéia, lembramos que o SWNT (5,5) e SWNT (10,0) possuem 80

átomos, o SWNT (10,10) possui 160 átomos e o SWNT (17,0) possui 136 átomos, por supercélula. Por outro lado, comparando os valores da energia de formação para nanotubos com diâmetro aproximado, como por exemplo o SWNT (5,5) com o SWNT (10,0), observa-se uma diferença de energia de apenas 0.2 eV. Sendo assim, concluímos que a energia necessária para dopar o SWNT (5,5) com o átomo de Co é praticamente a mesma necessária para dopar o SWNT (10,0). À primeira vista podemos pensar que a relação entre a energia de formação do SWNT (10,10) e do nanotubo SWNT (17,0) está em contradição com o pensamento anterior, entretanto, devemos lembrar que o tubo (10,10) possui 24 átomos a mais que o tubo (17,0). Realizando um cálculo aproximado através da equação 4.2 onde consideramos o mesmo número de átomos em ambos os nanotubos, chegamos a conclusão que realmente a energia de formação do SWNT (17,0) irá se aproximar da energia do SWNT (10,10).

De forma geral, os valores da energia de formação apresentados indicam um forte caráter endotérmico para a reação de substituição do átomo de cobalto nos nanotubos, o que significa que seria necessário o fornecimento de uma certa quantidade de energia para vencer a barreira de potencial necessária para sintetizar os SWNTs dopados com cobalto, partindo desde a formação do defeito, com a quebra das ligações  $C - C$  e a consequente formação das novas ligações  $C - Co$ .

### 4.3.2 Propriedades Eletrônicas

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono dopados com cobalto foram analisadas através de cálculos de estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos (DOS - *density of states*), assim como densidades de estados projetadas (PDOS - *projected density of states*). Por questões estéticas, vamos apresentar e comentar inicialmente as estruturas de bandas dos nanotubos metálicos (5,5) e (10,10) e em seguida faremos o mesmo para os nanotubos semicondutores (10,0) e (17,0). Sendo assim, nas figuras 4.9 (a) e (c) estão representadas as estruturas de bandas dos SWNT (5,5) e (10,10) puros e nas figuras 4.9 (b) e (d) temos estes nanotubos dopados com o átomo de cobalto, respectivamente.

Como pode ser observado, compatível com a deformação local mostrada na Fig4.7, o átomo substitucional de Co induz significativas modificações nas propriedades

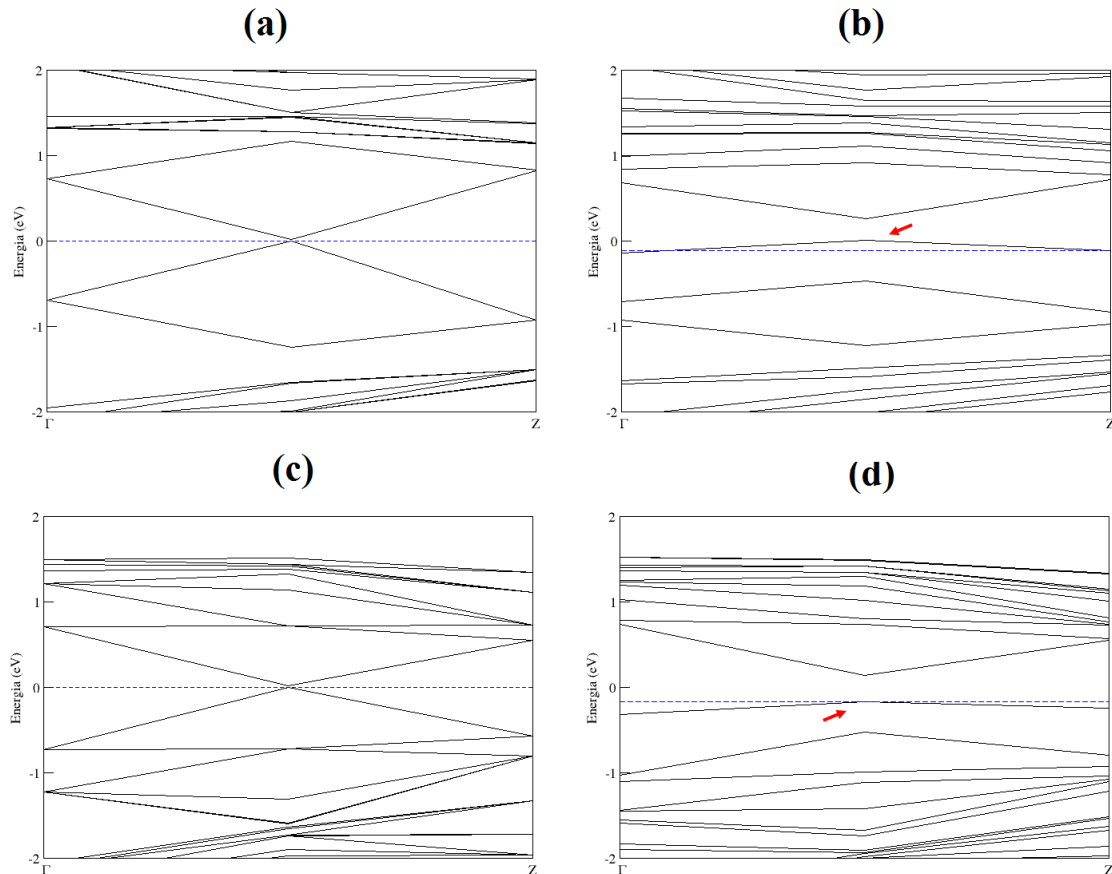


Figura 4.9: Estruturas de bandas para os nanotubos *armchair*: (a) SWNT (5,5) e (c) SWNT (10,10) puros; (b) SWNT (5,5) e (d) SWNT (10,10) dopados com o átomo de cobalto. A linha tracejada representa o nível de Fermi e as setas tem por objetivo chamar a atenção para o nível fortemente localizado ao longo do nível de Fermi.

eletrônicas dos nanotubos. A primeira mudança em destaque refere-se ao deslocamento vertical para baixo do nível de Fermi, como uma consequência direta da transferência de carga que ocorre do átomo de cobalto para os nanotubos. O deslocamento de 0,13 eV para o SWNT (5,5) é acompanhado por uma transferência de carga de  $0,11e^-$ , enquanto para o SWNT (10,10) observa-se um deslocamento de 0,22 eV e uma transferência de carga de  $0,18e^-$ .

Outra consequência relacionada com a mudança de simetria nos nanotubos metálicos está relacionada a quebra de degenerescência e alteração dos estados localizados próximos ao nível de Fermi. Com isto, observamos um afastamento dos níveis ligante- $\pi$  e antiligante- $\pi^*$  e o surgimento de um estado localizado ao longo do nível de Fermi. Para o

nanotubo (5,5) notamos que este nível encontra-se em sua maior parte localizado acima do nível de Fermi, ou seja, na região da banda de condução, enquanto para o nanotubo (10,10) o nível encontra-se em sua maior parte localizado abaixo do nível de Fermi, ou seja, na região da banda de valência.

Com o mesmo objetivo a Fig4.10 apresenta a estrutura de bandas dos nanotubos semicondutores SWNT (10,0) e (17,0) puros (Fig4.10 (a) e (c)) e dopados com o átomo de cobalto (Fig4.1 (b) e (d)). Da mesma forma como observado anteriormente para os nanotubos *armchair*, a transferência de carga relacionada ao átomo de cobalto também provoca um deslocamento vertical para baixo do nível de Fermi para estes nanotubos. Para o SWNT (10,0) o nível de Fermi desloca-se 0,31 eV em relação a sua posição original (SWNT puro) e o mesmo recebe  $0,29e^-$  do átomo de cobalto. Para o nanotubo (17,0), observa-se um deslocamento do nível de Fermi de 0,25 eV e uma transferência de carga equivalente a  $0,22e^-$ .

Como pode ser observado nas Fig4.10 (b) e (d), quebra de degenerescência e alteração dos estados localizados próximos do nível de Fermi também ocorre para os nanotubos *zig-zag* como consequência das modificações estruturais provocadas pelo átomo de cobalto. O ponto de destaque, neste caso, refere-se à mudança no comportamento eletrônico destes nanotubos semicondutores em virtude da existência do nível localizado entre a banda de valência e a banda de condução, transformando-os em estruturas metálicas.

A Fig4.11 apresenta a DOS para os quatro nanotubos puros (linha preta contínua) e dopados com o átomo de cobalto (linha vermelha tracejada). Podemos confirmar através desta figura o que foi afirmado anteriormente para os nanotubos de carbono dopados com o átomo de cobalto. Por exemplo, nas Fig4.11 (a) e (b), podemos observar a DOS para os nanotubos (5,5) e (10,10), respectivamente. As figuras não deixam dúvidas que estes nanotubos permanecem metálicos apesar das modificações e consequente aumento na quantidade de estados localizados próximos ao nível de Fermi. Para os nanotubos *zig-zag* (10,0) e (17,0), Fig4.11 (c) e (d) respectivamente, notamos que próximo ao nível de Fermi (onde anteriormente não existiam estados), aparecem estados bem localizados, mudando o caráter eletrônico destes nanotubos.

Na Fig4.12 apresentamos a PDOS para os quatro nanotubos dopados com o

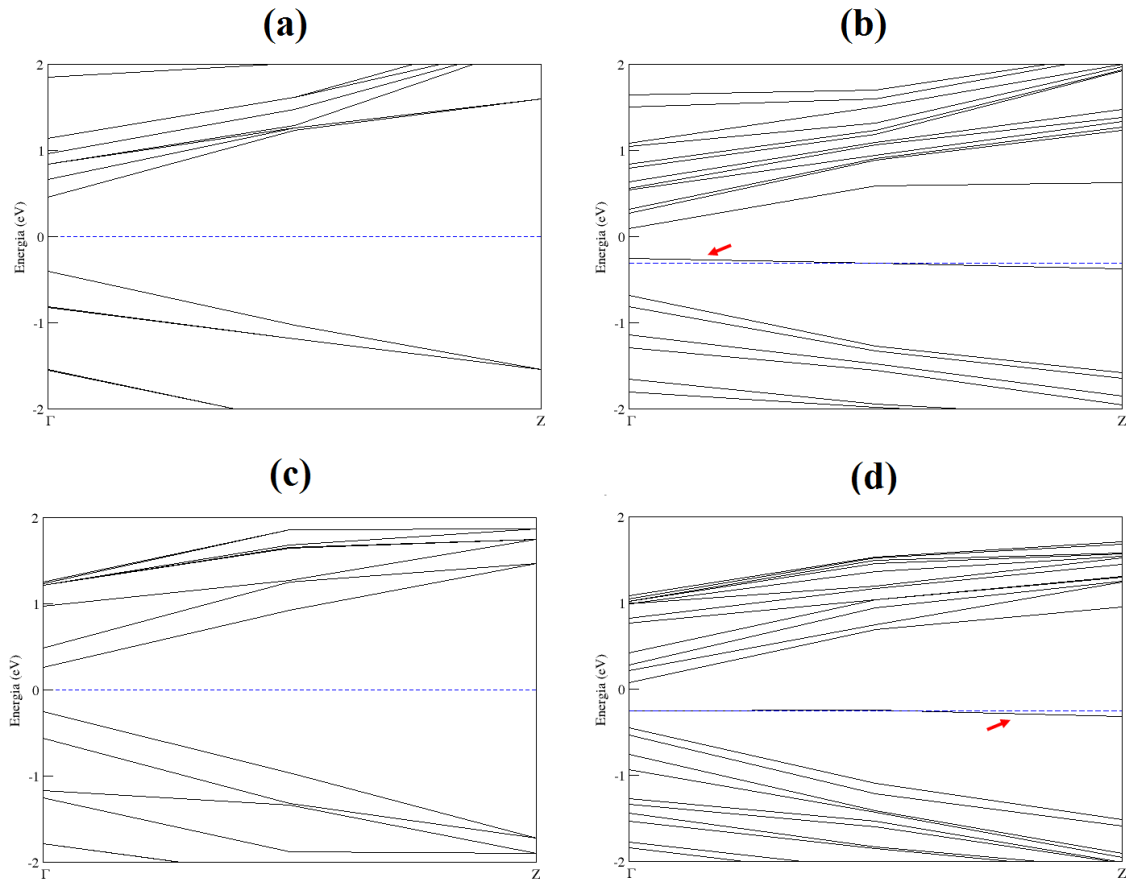


Figura 4.10: Estruturas de bandas para os nanotubos *zig-zag*: (a) SWNT (10,0) e (c) SWNT (17,0) puros; (b) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0) dopados com o átomo de cobalto. A linha tracejada representa o nível de Fermi e as setas tem por objetivo chamar a atenção para o nível fortemente localizado ao longo do nível de Fermi.

átomo de cobalto, com o objetivo de esclarecer a origem dos estados próximos ao nível de Fermi que foram observados anteriormente. Esta figura torna-se muito esclarecedora ao demonstrar a contribuição dos orbitais provenientes do átomo de cobalto próximo ao nível de Fermi. Sendo assim, observamos que próximo ao nível de Fermi os estados relacionados aos orbitais *s* tornam-se nulos, fato este, que está relacionado a hibridização que ocorre entre os orbitais *4s* e *3d* em metais de transição interagindo com nanotubos de carbono. Com isto, acreditamos que a configuração eletrônica inicial para os elétrons de valência no átomo de cobalto  $3d^7 4s^2$  torna-se  $3d^9 4s^0$ , com uma forte transferência de carga do orbital *s* para o orbital *d*. Este efeito, envolvendo metais de transição e nanotubos de carbono já foi observado em trabalhos anteriores [154, 155, 156]. Por exemplo, um estudo envolvendo

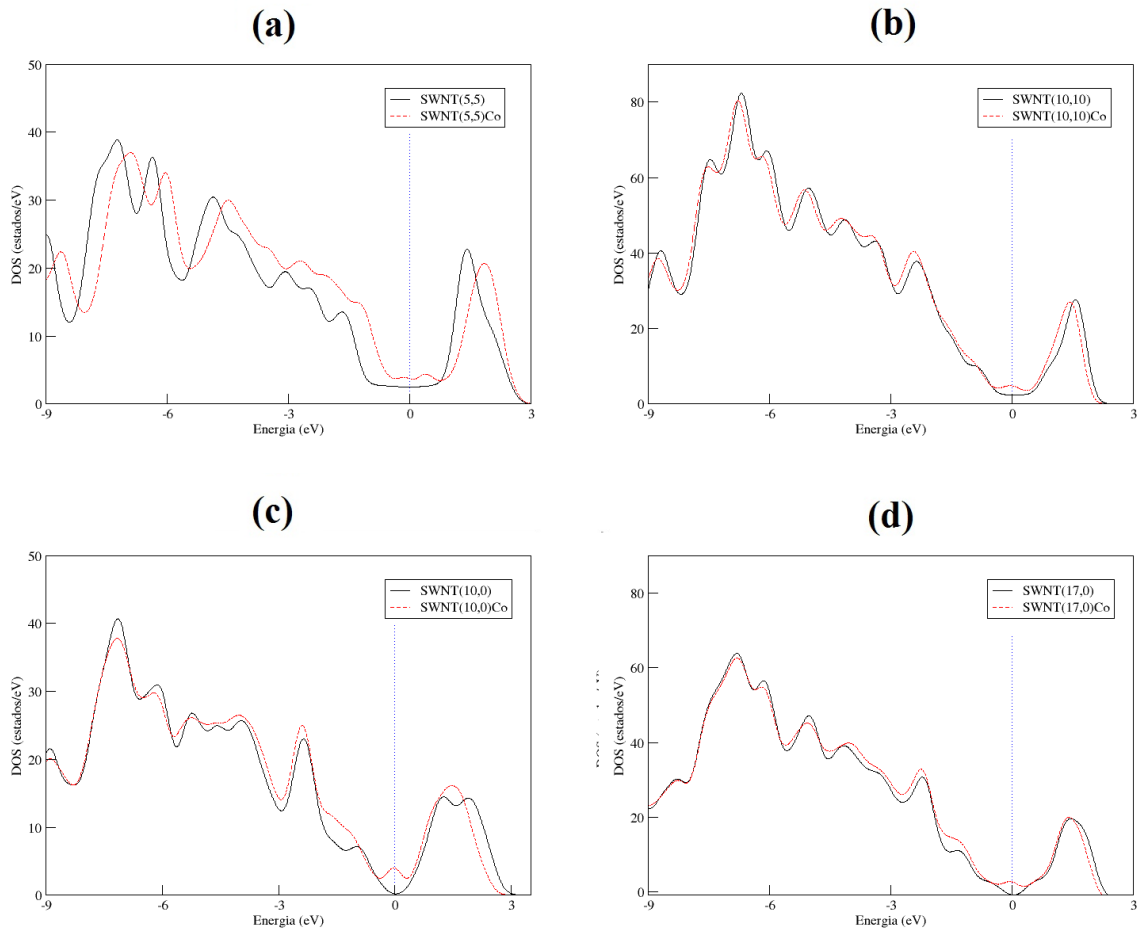


Figura 4.11: DOS para os nanotubos puros (linha preta continua) e dopados com o átomo de cobalto (linha vermelha tracejada): (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10), (c) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0). Nesta figura optamos por colocar os níveis de Fermi no mesmo ponto para evidenciar as diferenças encontradas nas duas situações analisadas. Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi.

nanotubos de carbono (5,5) e (8,0) dopados com o átomo de titânio [154] apresenta uma efetiva transferência de carga dos elétrons de valência do orbital 4s para o orbital 3d no átomo de titânio substitucionado. Além disto, a Fig4.12 também demonstra a contribuição dos orbitais *p*, em grande parte provenientes dos nanotubos de carbono, para a configuração final dos estados próximo ao nível de Fermi. A partir destas observações, somos levados a concluir que o surgimento dos níveis ou estados próximos ao nível de Fermi em todos os nanotubos, é resultado da hibridização dos orbitais *s* e *d* do átomo de Co com os orbitais *p* dos nanotubos (em grande parte). Este efeito é particularmente

importante nos nanotubos *zig-zag*, uma vez que as mudança nas características eletrônicas destes nanotubos, fornece a possibilidade para construção de dispositivos capazes de emitir sinais baseados em mudanças de caráter estritamente eletrônico.

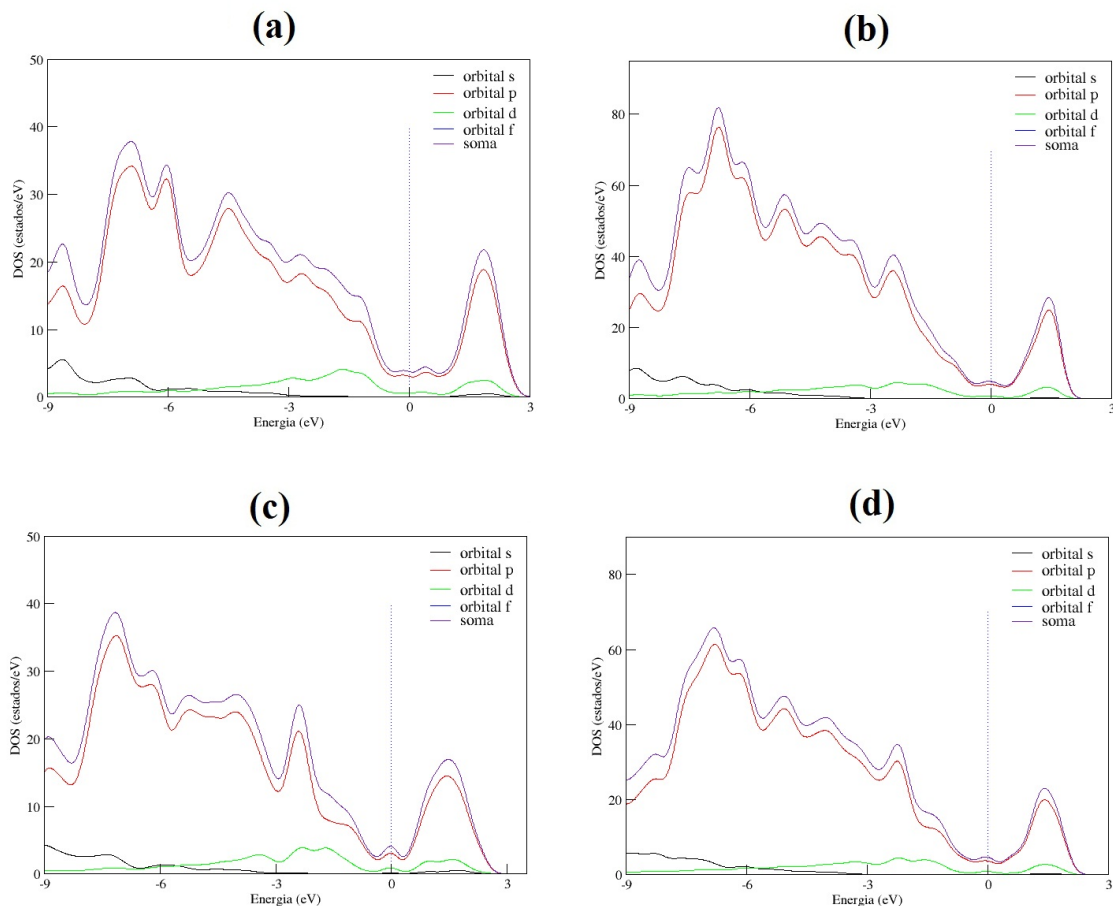


Figura 4.12: PDOS para os nanotubos dopados com o átomo de cobalto: (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10), (c) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0). Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi.

Por fim, na Fig4.13 apresentamos a densidade de carga total para os SWNT (5,5) (Fig4.13 (a) e (b)) e SWNT (10,0) (Fig4.12 (c) e (d)). Nesta figura observamos que a uniformidade da carga ao longo dos nanotubo é alterada nas proximidades do átomo de cobalto, com uma acentuada protuberância de carga localizada sobre este átomo e próximo às ligações com os átomos de carbono mais próximos. Através desta figura podemos concluir que o átomo de cobalto se comporta como um centro atrativo para a adsorção de átomos ou moléculas, em nanotubos de ambas as quiralidades. Com base neste pensamento, na próxima seção iremos comparar a capacidade de adsorção destes



sistemas para o caso específico da molécula de  $\text{CO}_2$ .

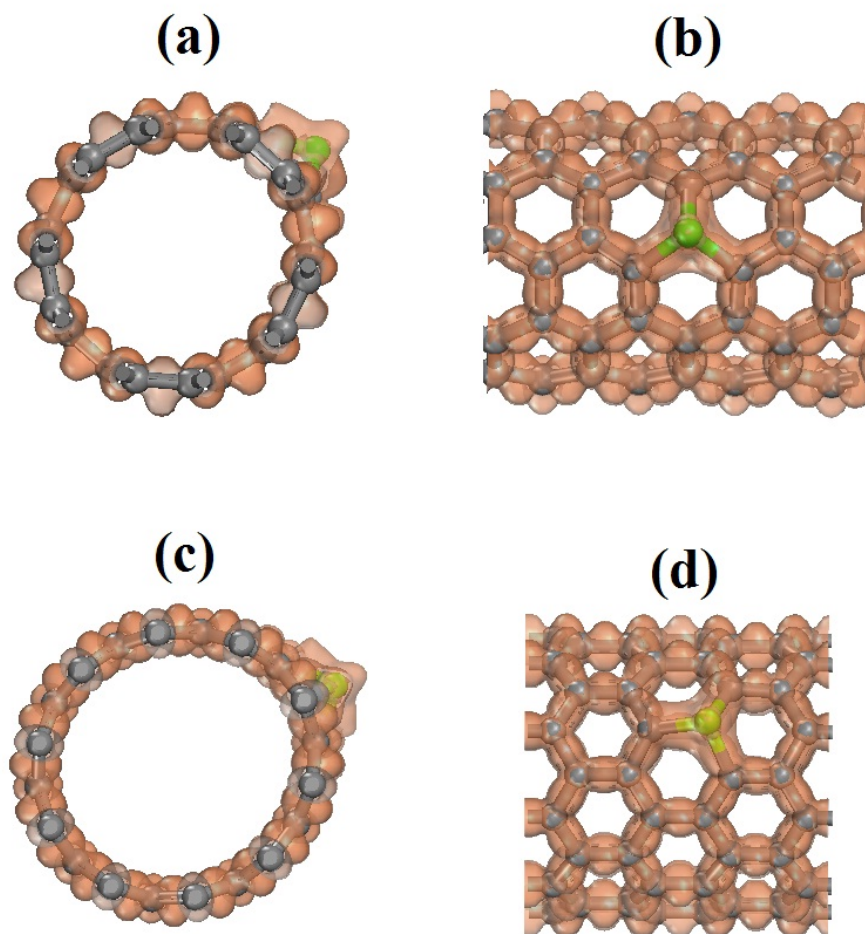


Figura 4.13: Densidade de carga para os nanotubos de carbono dopados com cobalto:(a) visal frontal e (b) visão lateral do SWNT (5,5); (c) visão frontal e (d) visão lateral do SWNT (10,0).

## 4.4 Nanotubos de Carbono Dopados com Cobalto interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>

Na seção anterior, apresentamos uma proposta para alterar as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de carbono através do processo de dopagem substitucional via átomo de cobalto. Sendo assim, a partir deste momento iremos apresentar e analisar a capacidade de adsorção destes nanotubos funcionalizados em relação a uma molécula de CO<sub>2</sub>. Seguindo a mesma linha de raciocínio adotada anteriormente, iremos apresentar as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais deste processo de interação.

### 4.4.1 Propriedades Estruturais

Para simular uma possível rota de interação entre o CO<sub>2</sub> e os nanotubos funcionalizados, posicionamos o átomo de carbono da molécula de CO<sub>2</sub> a uma distância de aproximadamente 1,8 Å do átomo de cobalto substitucional nos nanotubos, sendo em seguida, realizado um processo de otimização de geometria utilizando os parâmetros apresentados anteriormente. A Fig4.14 apresenta uma visão geométrica dos quatro nanotubos funcionalizados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> após o processo de otimização.

O primeiro ponto de destaque nesta figura refere-se a formação de ligações coordenadas entre a molécula de CO<sub>2</sub> e o átomo de cobalto substitucional nos nanotubos. Entretanto, como pode ser observado da Fig4.14, esta situação não ocorre da mesma forma para as duas quiralidades consideradas no trabalho. No caso da quiralidade *armchair* (tubos (5,5) e (10,10)), a ligação coordenada ocorre apenas entre o átomo de carbono da molécula de CO<sub>2</sub> e o átomo de cobalto substitucional. Para o caso da quiralidade *zig-zag* (tubos (10,0) e (17,0)) existe também a formação de uma ligação coordenada envolvendo um dos átomos de oxigênio da molécula. Acerca deste fato, um trabalho desenvolvido por Morokuma e colaboradores [157] comenta a possibilidade da formação de três tipos de ligação coordenada envolvendo a molécula de dióxido de carbono e complexos de metais de transição, a saber: ligação coordenada *side-on*, ligação coordenada C e ligação coordenada *end-on*. Comparando as informações apresentadas neste trabalho com a Fig4.14, podemos concluir que após a otimização de geometria, os tubos de quiralidade *armchair* estabilizam-

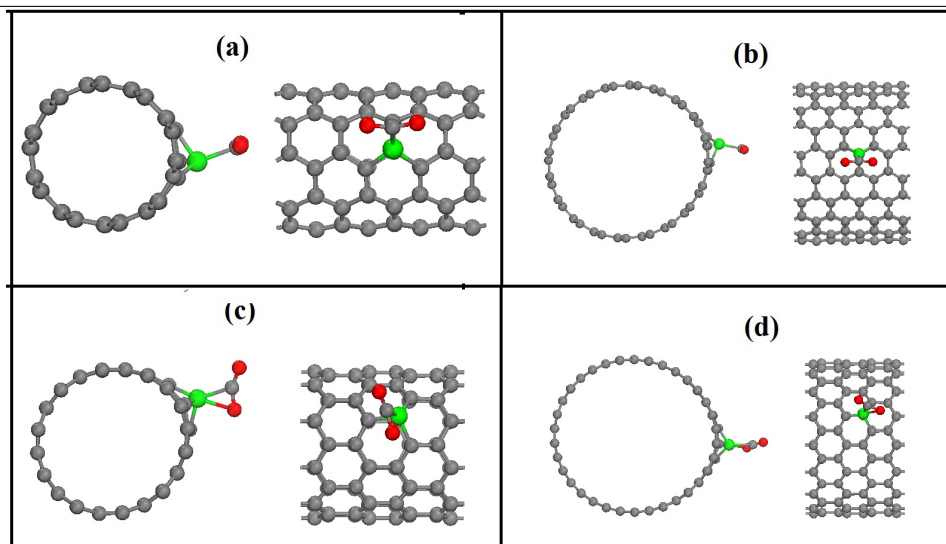


Figura 4.14: Visão frontal e lateral dos nanotubos de carbono dopados com o átomo de cobalto interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>: (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10), (c) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0).

se com a molécula de CO<sub>2</sub> formando uma ligação coordenada C, enquanto os nanotubos *zig-zag* estabelecem uma ligação coordenada *side-on*. Posteriormente, iremos comentar as características eletrônicas envolvendo cada uma destas ligações coordenadas. Associado a este fato, notamos que em todos os casos ocorre uma mudança na simetria original da molécula, caracterizada por uma profunda alteração no ângulo típico de 180°, o que pode ser visto como uma forte evidência da maior interação da molécula com os nanotubos funcionalizados.

A tabela 4.3 apresenta os principais parâmetros estruturais para a interação entre a molécula e os nanotubos funcionalizados. Um aumento nas ligações C – Co pode ser observado em relação ao caso em que os tubos funcionalizados encontravam-se isolados (comparar estes valores com aqueles apresentados na tabela 4.2). Em média este aumento é de 0,1 Å para os nanotubos *armchair* e de 0,2 Å para os nanotubos *zig-zag*, evidenciando os efeitos da presença da molécula de CO<sub>2</sub>. De forma semelhante, ocorre uma mudança nos ângulos C – Co – C com uma variação média de 8,7° em relação a situação em que os tubos encontravam-se isolados. A presença da molécula de CO<sub>2</sub> nas proximidades dos nanotubos funcionalizados também provoca um leve aumento na distorção radial, sendo caracterizado pelo afastamento do átomo de cobalto em relação a superfície do nanotubo (*bump*), e como consequência uma maior deformação dos nanotubos em relação a sua forma original. Os

dados da tabela mostram que a maior deformação radial ocorre para os nanotubos *zig-zag*, com destaque para o SWNT (10,0) onde a mudança no *bump* em relação a situação em que o tubo encontrava-se isolado foi de 0.37 Å. Também chamamos a atenção para o fato das distâncias de ligação apresentadas na tabela 4.3 apresentarem praticamente o mesmo valor para os quatro nanotubos. Explicamos este fato esclarecendo ao leitor que estas distâncias foram consideradas em relação ao átomo de carbono da molécula de CO<sub>2</sub>. Se por exemplo, um dos átomos de oxigênio fosse tomado como referência haveria diferenças entre os valores apresentados para cada nanotubo como pode ser percebido através da figura.

Talvez a informação mais significativa apresentada na tabela 4.3 esteja relacionada com a mudança nos valores da energia de ligação em relação ao caso em que os nanotubos não encontravam-se funcionalizados. Podemos observar que se compararmos nanotubos de quiralidades diferentes e diâmetro aproximado (nanotubos (5,5) e (10,0); nanotubos (10,10) e (17,0)), concluímos que os nanotubos *zig-zag* apresentam valores para a energia de ligação quase duas vezes maiores do que os nanotubos *armchair*. Se compararmos agora os valores obtidos em cada quiralidade, concluímos que para os nanotubos *zig-zag* o tubo de diâmetro menor apresentou maior energia de ligação e o contrário ocorre para os nanotubos *armchair*. Estes resultados nos levam a concluir que o processo de adsorção da molécula de CO<sub>2</sub> é sensível aos fatores estruturais diâmetro e quiralidade. Esta conclusão está em perfeito acordo com um estudo recente [158] envolvendo a interação entre uma molécula de CO<sub>2</sub> e superfícies de cobalto com diferentes índices. Neste artigo também foi observado que a molécula de CO<sub>2</sub> apresentava diferentes valores para a energia de ligação em relação aos diferentes índices que foram utilizados para as superfícies de cobalto. Deve-se ressaltar ainda, que os valores obtidos neste trabalho para a energia de ligação são bem maiores do que os relatados para estas superfícies de cobalto interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>, o que demonstra a melhor eficiência dos nanotubos de carbono para a captura do CO<sub>2</sub> frente a outras estruturas que possuem a mesma finalidade.

A transferência de carga entre a molécula e os nanotubos funcionalizados é apresentada na última linha da tabela, sendo observado que a transferência de carga ocorre do nanotubo (especificamente do átomo de cobalto) para a molécula de CO<sub>2</sub>. Também é possível observar que a transferência de carga segue a mesma linha de raciocínio já estabelecida para a energia de ligação, com os nanotubos *zig-zag* apresentando um maior

compartilhamento de carga do que os correspondentes nanotubos *armchair*.

Propriedades	SWNT(5,5)	SWNT(10,10)	SWNT(10,0)	SWNT(17,0)
Ligação Co - C				
Co - C1/Co - C2/Co - C3 (Å)	1,79/1,84/1,78	1,77/1,83/1,79	1,83/1,85/1,77	1,83/1,81/1,76
Ângulo C - Co - C				
C1 - Co - C3/C3 - Co - C2 C2 - Co - C1 (°)	101,02/100,31/96,77	100,38/97,61/103,31	104,15/107,96/98,65	103,76/96,39/100,42
Ângulo O - C - O (°)	161,37	159,32	153,43	154,17
Distorção Radial do Co (Å)	1,1	0,91	1,3	1,2
E <sub>b</sub> (eV)	-0,64	-0,71	-1,12	-1,1
D (Å)	2,01	2,01	2,02	2,02
ΔQ (e)	0.12	0.14	0.2	0.17

Tabela 4.3: Parâmetros estruturais para os SWNT's dopados com o átomo de cobalto interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>.

Na Fig4.15 (a) apresentamos a curva da energia de ligação para a interação entre os nanotubos funcionalizados e a molécula de CO<sub>2</sub>. Esta curva foi construída mantendo-se as estruturas fixas e variando a distância entre o átomo de carbono da molécula de CO<sub>2</sub> e o átomo de cobalto substitucional nos nanotubos, desde a região assintótica até a região de forte interação, utilizando o mesmo procedimento descrito para a curva da Fig4.4. Podemos visualizar nesta curva a diferença de energia entre os nanotubos quando levamos em consideração os aspectos diâmetro e quiralidade, ressaltando o que foi afirmado anteriormente através da tabela 4.3. Outro ponto a ser colocado é que esta curva é a base para a descrição dos aspectos vibracionais envolvendo esta interação, como será apresentado futuramente. A Fig4.15 (b) apresenta uma comparação da curva de energia de ligação para o SWNT (10,0) puro e funcionalizado interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. O objetivo desta figura é ilustrar a enorme diferença de energia encontrada nas duas situações em que os tubos interagem com a molécula de CO<sub>2</sub> e demonstrar que a interação entre os nanotubos *zig-zag* funcionalizados e a molécula aproxima-se de uma adsorção química.

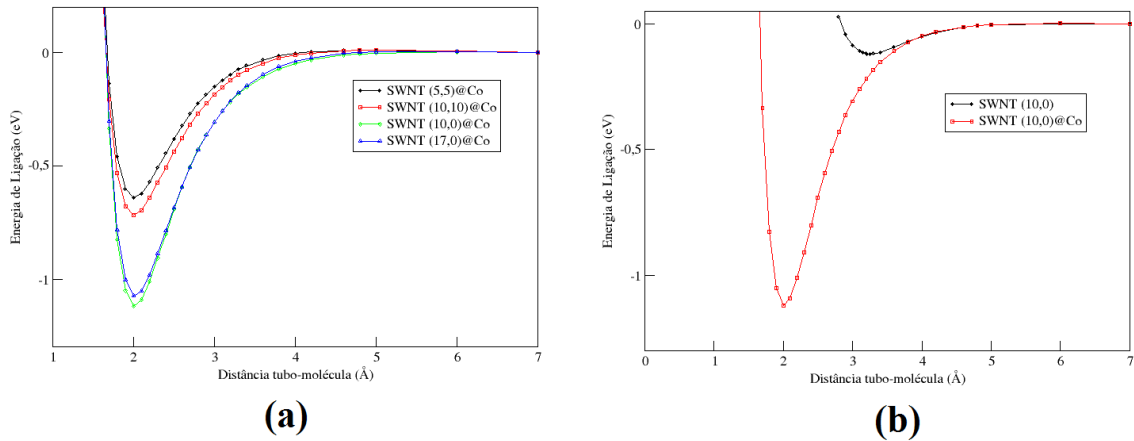


Figura 4.15: (a) Curvas da energia de ligação para a interação entre os nanotubos de carbono funcionalizados e a molécula de CO<sub>2</sub> e (b) comparação entre a curva de energia de ligação para o SWNT (10,0) puro e funcionalizado interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>.

#### 4.4.2 Propriedades Eletrônicas

Neste momento passamos a analisar as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono dopados com o átomo de cobalto interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. Na Fig4.16 apresentamos inicialmente as estruturas de bandas para os nanotubos *armchair* dopados e isolados (Fig4.16 (a) e (b)) e dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> (Fig4.16 (c) e (d)). Comparando as figuras observamos que a interação com a molécula provoca um deslocamento vertical para cima do nível de Fermi, em virtude da transferência de carga dos nanotubos dopados para a molécula de CO<sub>2</sub>. O deslocamento citado foi de 0,12 eV para o SWNT (5,5) e de 0,15 eV para o SWNT (10,10). O estado localizado ao longo do nível de Fermi, relacionado a hibridização dos orbitais *s* e *d* do átomo de cobalto com os orbitais *p* dos nanotubos permanece sem qualquer alteração, evidenciando a fraca interação entre os nanotubos de carbono *armchair* e a molécula de CO<sub>2</sub>.

Da mesma forma, apresentamos na Fig4.17 as estruturas de bandas para os nanotubos de carbono *zig-zag* e a molécula de CO<sub>2</sub>. Nas Fig4.17 (a) e (c) estão representadas as estruturas de bandas para os nanotubos dopados e isolados e nas Fig4.17 (b) e (d) estão representadas as estruturas de bandas para os nanotubos dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. O deslocamento vertical para cima do nível de Fermi também pode ser observado neste caso, sendo de 0,44 eV para o SWNT (10,0) e 0,33 eV para o

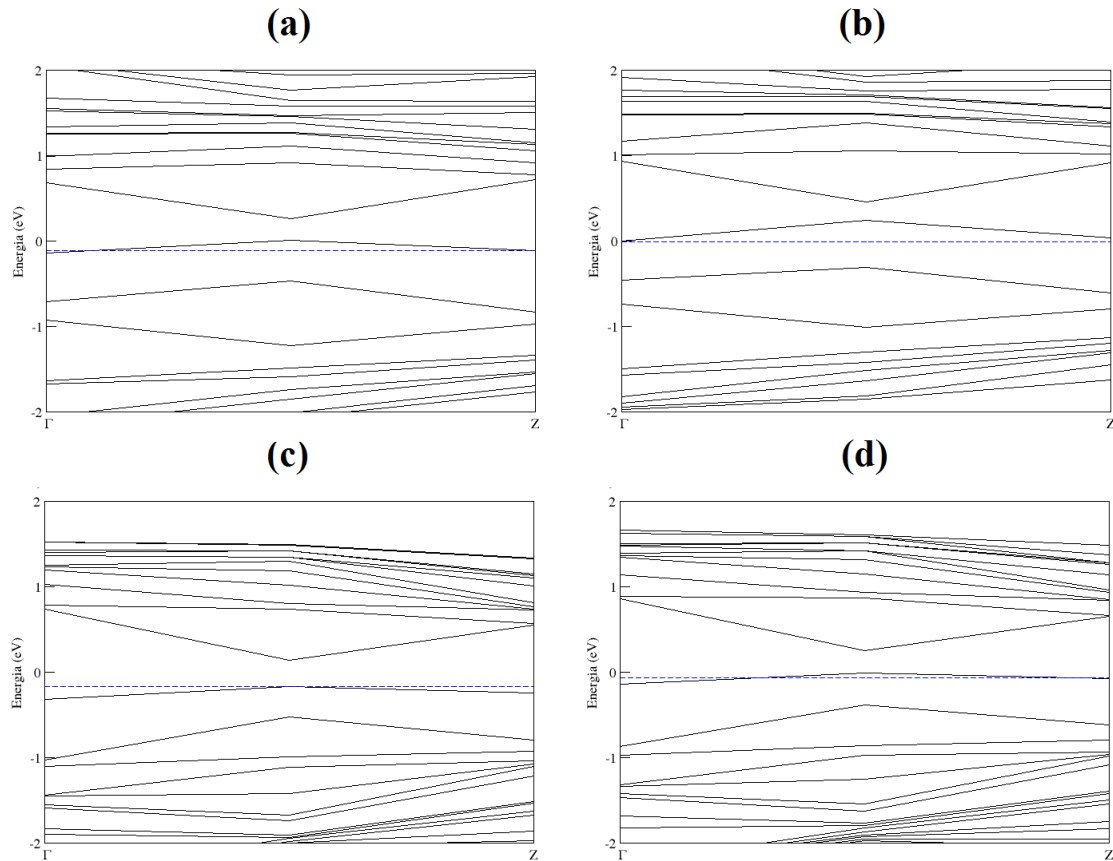


Figura 4.16: Estruturas de bandas para os nanotubos *armchair*: (a) SWNT (5,5) e (c) SWNT (10,10) dopados e isolados; (b) SWNT (5,5) e (d) SWNT (10,10) dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi.

SWNT (17,0). O maior deslocamento do nível de Fermi observado para os tubos *zig-zag* em relação aos tubos *armchair* ocorre em virtude da maior transferência de carga dos tubos de simetria *zig-zag* para a molécula de CO<sub>2</sub>. Também pode ser observado que neste caso o nível localizado resultante da hibridização dos orbitais *s* e *d* do átomo de cobalto torna-se mais evidente, posicionando-se em grande parte na região da banda de condução e portanto gerando uma redução na quantidade de elétrons na banda de valência em relação ao caso em que o tubo não está interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>.

A Fig.4.18 apresenta a DOS para os quatro nanotubos, dopados e isolados (linha preta contínua) e dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> (linha vermelha tracejada). A Fig.4.18 (a) e (b) deixa claro que para os nanotubos *armchair* as mudanças

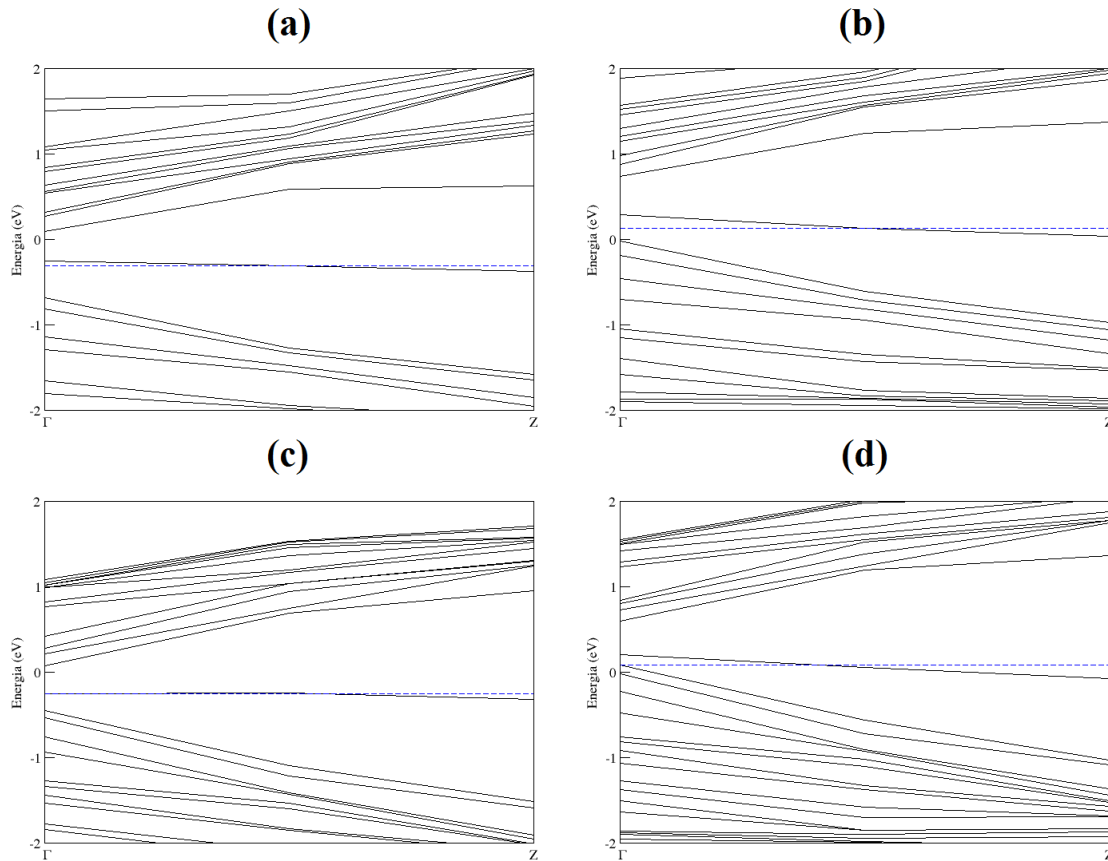


Figura 4.17: Estruturas de bandas para os nanotubos *zig-zag*: (a) SWNT (10,0) e (c) SWNT (17,0) dopados e isolados; (b) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0) dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi.

próximas ao nível de Fermi são irrelevantes, evidenciando de uma outra perspectiva o fraco acoplamento entre estes tubos e a molécula de CO<sub>2</sub>. Para os nanotubos *zig-zag* (Fig4.18 (c) e (d)) observa-se que próximo ao nível de Fermi ocorre uma redução na quantidade de estados, como evidenciado pela seta em azul, reforçando a efetiva transferência de elétrons para a molécula de CO<sub>2</sub>. Esta alteração está relacionada com a observação do nível localizado ter se projetado em direção a banda de condução.

Na Fig4.19 apresentamos a PDOS para os nanotubos dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. A figura nos indica que nesta situação, próximo ao nível de Fermi ocorre uma redução considerável dos estados relacionados aos orbitais hibridizados *d*, sendo portanto, estes orbitais responsáveis pelos elétrons que estão sendo transferidos



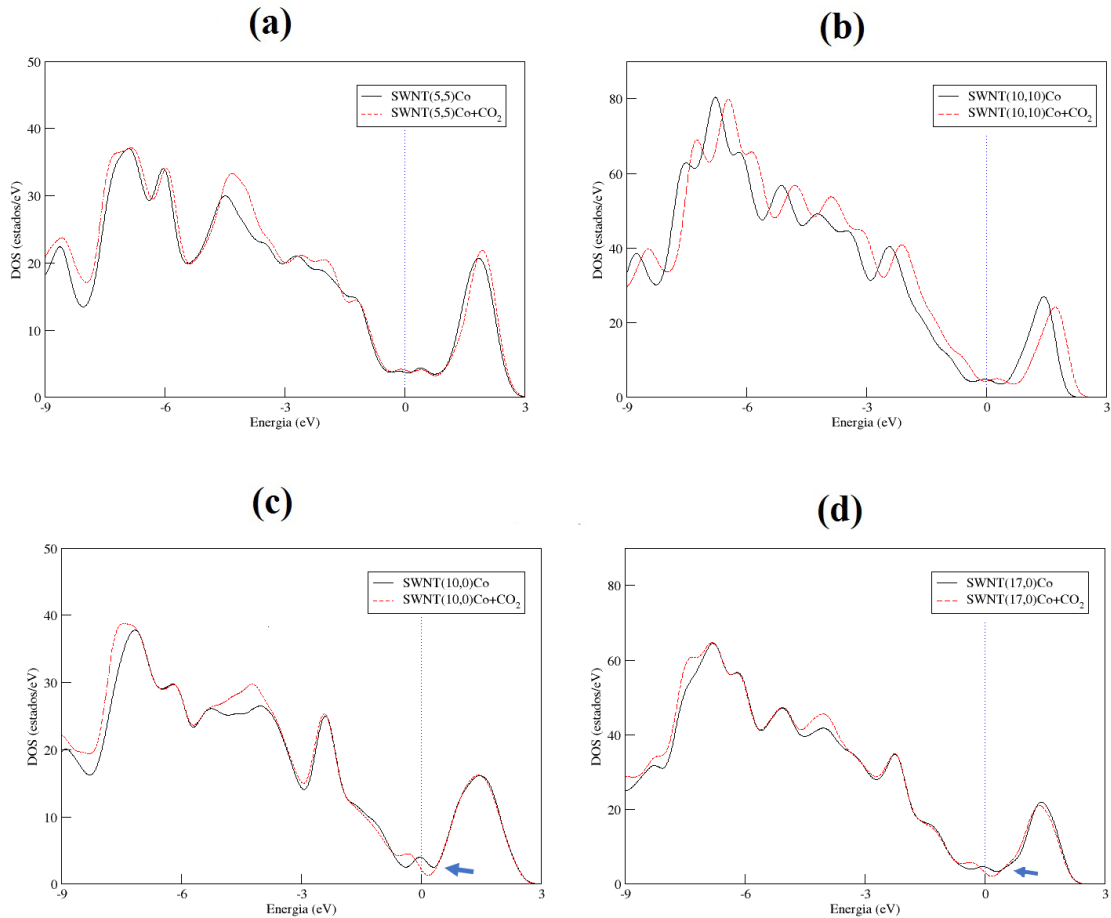


Figura 4.18: DOS para os nanotubos dopados e isolados (linha preta continua) e dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> (linha vermelha tracejada): (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10), (c) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0). Nesta figura optamos por colocar os níveis de Fermi (linha pontilhada) no mesmo ponto para evidenciar as diferenças encontradas nas duas situações analisadas.

para a molécula. Novamente, reforçamos que a redução é bem mais acentuada para os nanotubos *zig-zag*, em virtude das explicações já apresentadas .

Por fim, na Fig4.20 apresentamos a densidade de carga total para os SWNT (5,5) (Fig4.20a) e SWNT (10,0) (Fig4.20(b)) dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. Esta figura confirma o que afirmamos anteriormente a respeito da origem das ligações coordenadas entre o átomo de cobalto substitucional e a molécula de CO<sub>2</sub>. Para o nanotubo (5,5) observamos que a densidade de carga envolve apenas o átomo de carbono da molécula e o átomo de cobalto substitucional no nanotubo, sendo portanto caracterizado

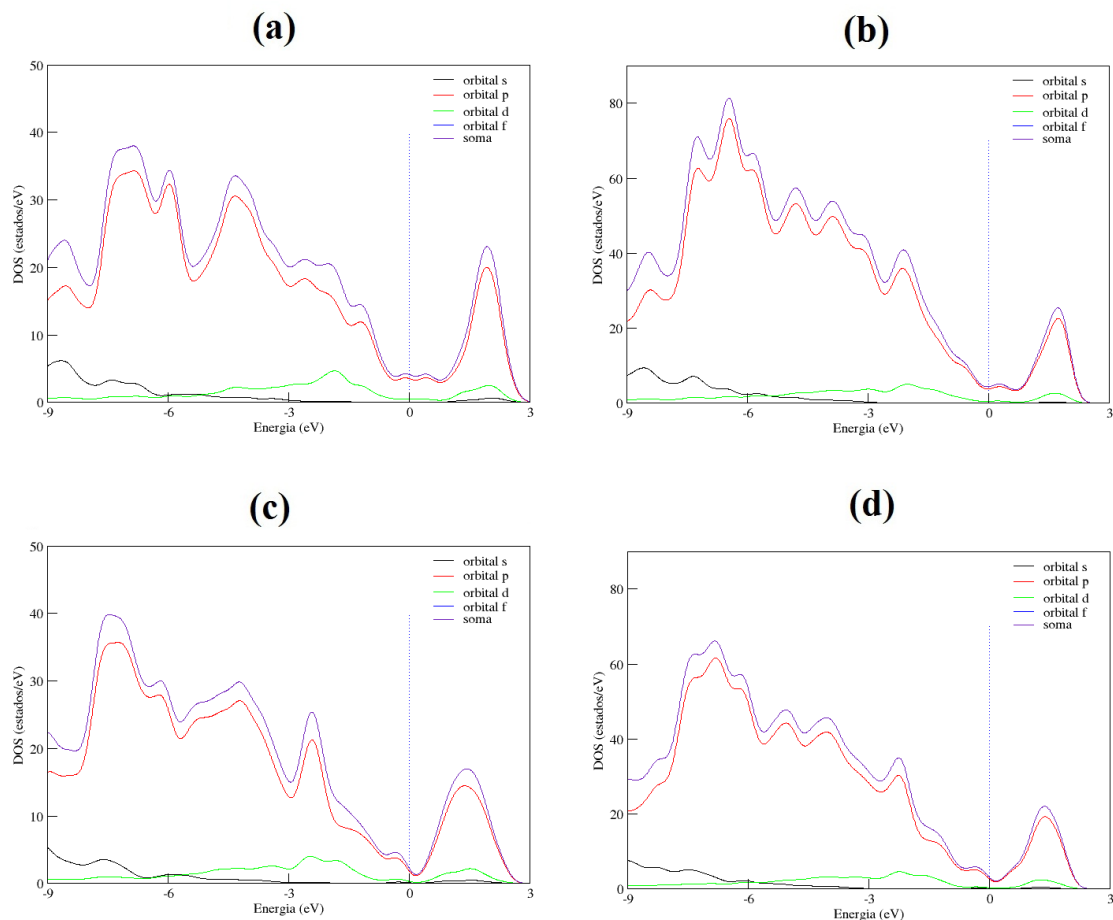


Figura 4.19: PDOS para os nanotubos dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> : (a) SWNT (5,5), (b) SWNT (10,10), (c) SWNT (10,0) e (d) SWNT (17,0). Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi.

como uma ligação coordenada C , de acordo com o trabalho de Morokuma citado anteriormente. Para o nanotubo (10,0) a densidade de carga envolve também o átomo de oxigênio, apresentando aspecto de coordenação *side-on*. De acordo com este artigo, estas ligações coordenadas são estabilizadas devido a efeitos eletrostáticos envolvendo um mecanismo dinâmico de doação e recepção de elétrons entre os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$ , sendo observado que este mecanismo é mais intenso quando a molécula de CO<sub>2</sub> encontra-se realizando uma ligação coordenada *side-on* em complexos metálicos. Este resultado explica perfeitamente o fato dos nanotubos *zig-zag*, que apresentam ligação coordenada *side-on*, exibirem maior energia de ligação do que os nanotubos *armchair* que apresentam ligação coordenada C.

Feitas estas observações encerramos as considerações sobre a parte eletrônica

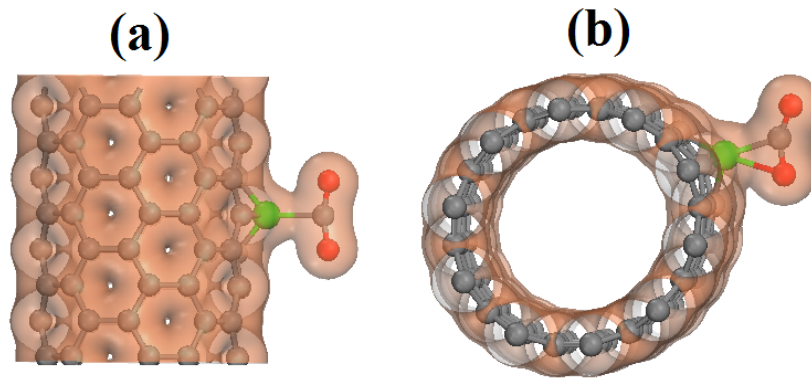


Figura 4.20: Densidade de carga para os nanotubos de carbono dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>:(a) SWNT (5,5) e (b) SWNT (10,0). Nesta figura os tubos foram colocados em perspectivas diferentes com o objetivo de facilitar a visualização da densidade de carga envolvendo o átomo de cobalto e a molécula de CO<sub>2</sub>.

para a interação entre os nanotubos dopados e a molécula de CO<sub>2</sub> e passaremos a apresentar os comentários relacionados a parte vibracional.

## 4.5 Resultados da Parte Nuclear

Nesta seção iremos apresentar os resultados das propriedades dinâmicas, advindos da resolução da equação de Schrödinger nuclear, para os nanotubos de carbono puros e/ou funcionalizados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. As energias eletrônicas foram calculadas considerando várias distâncias para a posição da molécula em relação à superfície dos nanotubos, desde a região de forte interação até a região assintótica. As curvas apresentadas nas Fig4.4 e Fig4.15 traduzem este procedimento e correspondem fisicamente ao potencial de interação entre a molécula e os nanotubos de carbono. Para a determinação das propriedades rovibracionais dos sistemas, estas curvas são agora ajustadas utilizando-se a função de Rydberg de grau 10, apresentada na equação 4.3, ou seja:

$$V(R) = -D_e[1 + a_1(R - R_e) + a_2(R - R_e)^2 + a_3(R - R_e)^3 + a_4(R - R_e)^4 + \dots + a_{10}(R - R_e)^{10}]e^{-a_1(R - R_e)} \rightarrow SWNT \quad (4.3)$$

onde  $D_e$  é a energia de ligação do sistema (também chamada energia de dissociação) e  $R_e$  é a posição de equilíbrio da molécula em relação a superfície dos nanotubos. Através de testes iniciais a expressão acima com dez coeficientes foi a que melhor forneceu os valores de energia potencial dentro de um desvio padrão menor que o erro químico aceitável de 0,1 Kcal/mol em todos os casos considerados, sendo por isso utilizada.

O objetivo deste procedimento é obter formas analíticas para a energia potencial de interação entre os nanotubos puros e/ou funcionalizados e a molécula de CO<sub>2</sub>. Estas formas analíticas são inseridas na equação de Schrödinger nuclear 3.7 e as soluções são obtidas numericamente através do método DVR apresentado na subseção 3.5.1. Em ordem, as soluções da equação de Schrödinger nuclear obtidas pelo procedimento anterior são inseridas na equação 3.87 para determinação das constantes espectroscópicas rovibracionais bem como o espectro rovibracional do sistema SWNT + CO<sub>2</sub>. Feitos estes esclarecimentos apresentamos na próxima subseção, os resultados obtidos para os sistemas estudados.

### 4.5.1 Propriedades Rovibracionais

Os ajustes das CEPs utilizando a função de Rydberg de grau 10 apresentada na equação 4.3 fornece os melhores coeficientes para a fórmula analítica da energia potencial. Estes coeficientes estão indicados nas tabelas 4.4 e 4.5 para os nanotubos puros e funcionalizados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>, respectivamente.

Coeficientes ( $\text{\AA}^{-k}$ )	SWNT(5,5)	SWNT(10,10)	SWNT(10,0)	SWNT(17,0)
C <sub>1</sub>	0,3915822x10 <sup>1</sup>	0,4664988x10 <sup>1</sup>	0,4772971x10 <sup>1</sup>	0,3467438x10 <sup>1</sup>
C <sub>2</sub>	0,4614858x10 <sup>1</sup>	0,8039590x10 <sup>1</sup>	0,7875246x10 <sup>1</sup>	0,3219132x10 <sup>1</sup>
C <sub>3</sub>	0,4709356x10 <sup>1</sup>	0,1140428x10 <sup>2</sup>	0,6341815x10 <sup>1</sup>	0,7432849
C <sub>4</sub>	0,4842485x10 <sup>1</sup>	0,5764068x10 <sup>1</sup>	0,6667037x10 <sup>1</sup>	-0,2101869x10 <sup>1</sup>
C <sub>5</sub>	-0,7738864x10 <sup>1</sup>	-0,2309872x10 <sup>2</sup>	0,1140877x10 <sup>2</sup>	0,2859279
C <sub>6</sub>	-0,6013644x10 <sup>1</sup>	0,1304353x10 <sup>2</sup>	-0,2567284x10 <sup>1</sup>	0,3673018x10 <sup>1</sup>
C <sub>7</sub>	0,1681224x10 <sup>1</sup>	0,4933516x10 <sup>2</sup>	-0,1221702x10 <sup>2</sup>	-0,1387300x10 <sup>1</sup>
C <sub>8</sub>	-0,1106500x10 <sup>2</sup>	-0,6558933x10 <sup>2</sup>	0,9962090x10 <sup>1</sup>	-0,1398141x10 <sup>1</sup>
C <sub>9</sub>	0,2923777x10 <sup>1</sup>	0,2886595x10 <sup>2</sup>	-0,2193531x10 <sup>1</sup>	0,8301816
C <sub>10</sub>	-0,2413836	-0,4312851x10 <sup>1</sup>	0,3457924x10 <sup>-1</sup>	-0,1161040

Tabela 4.4: Coeficientes para o ajuste das CEPs para os nanotubos de carbono puros interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>.

Coeficientes ( $\text{\AA}^{-k}$ )	SWNT (5,5)@Co	SWNT (10,10)@Co	SWNT (10,0)@Co	SWNT (17,0)@Co
C <sub>1</sub>	0,4995970x10 <sup>1</sup>	0,4330407x10 <sup>1</sup>	0,5917578x10 <sup>1</sup>	0,5618396x10 <sup>1</sup>
C <sub>2</sub>	0,8133241x10 <sup>1</sup>	0,5208141x10 <sup>1</sup>	0,1365741x10 <sup>2</sup>	0,1214293x10 <sup>2</sup>
C <sub>3</sub>	0,9811145x10 <sup>1</sup>	0,4871221x10 <sup>1</sup>	0,2202264x10 <sup>2</sup>	0,2066881x10 <sup>2</sup>
C <sub>4</sub>	0,8774630x10 <sup>1</sup>	0,4922771x10 <sup>1</sup>	0,2386244x10 <sup>2</sup>	0,2027173x10 <sup>2</sup>
C <sub>5</sub>	-0,6184946x10 <sup>1</sup>	-0,2380810x10 <sup>1</sup>	-0,4095873x10 <sup>1</sup>	-0,2353505x10 <sup>2</sup>
C <sub>6</sub>	0,2419269x10 <sup>1</sup>	-0,2217275x10 <sup>1</sup>	0,8147098x10 <sup>1</sup>	0,1856425x10 <sup>2</sup>
C <sub>7</sub>	0,2721481x10 <sup>2</sup>	0,1239342x10 <sup>2</sup>	0,6348388x10 <sup>2</sup>	0,9841917x10 <sup>2</sup>
C <sub>8</sub>	-0,3657031x10 <sup>2</sup>	-0,1348670x10 <sup>2</sup>	-0,5017603x10 <sup>2</sup>	-0,1295377x10 <sup>3</sup>
C <sub>9</sub>	0,1948910x10 <sup>2</sup>	0,6099261x10 <sup>1</sup>	0,1788848x10 <sup>2</sup>	0,6746005x10 <sup>2</sup>
C <sub>10</sub>	-0,4083351x10 <sup>1</sup>	-0,1065451x10 <sup>1</sup>	0,7862174	-0,1179863x10 <sup>2</sup>

Tabela 4.5: Coeficientes para o ajuste das CEPs para os nanotubos de carbono dopados com cobalto interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>.

As diferenças nos valores dos coeficientes apresentadas através das tabelas 4.4 e 4.5, traduz as diferentes características das curvas de energia potencial como apresentado nas Fig4.4 e Fig4.15. Utilizando os valores dos coeficientes apresentados podemos construir a forma analítica da energia potencial e então resolver a equação de Schrödinger nuclear para determinar as propriedades vibracionais de interesse. Seguindo este procedi-

mento, a tabela 4.6 apresenta os resultados para os 10 primeiros estados vibracionais dos nanotubos puros e/ou funcionalizados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>.

j	$\nu$	SWNT(5,5) ( $cm^{-1}$ )	SWNT(10,10) ( $cm^{-1}$ )	SWNT(10,0) ( $cm^{-1}$ )	SWNT(17,0) ( $cm^{-1}$ )
0	0	34,03(94,32)	33,34(96,74)	36,38(117,56)	33,24(111,03)
	1	99,56(279,60)	98,12(287,18)	107,05(349,40)	98,90(329,04)
	2	162,25(460,73)	161,98(473,53)	174,37(577,69)	163,39(543,32)
	3	222,71(637,91)	224,82(655,94)	238,47(802,74)	226,54(754,61)
	4	281,24(811,34)	286,37(834,51)	299,48(1024,75)	288,16(963,33)
	5	338,03(981,14)	346,30(1009,34)	357,60(1243,87)	348,07(1169,71)
	6	393,11(1147,41)	404,32(1180,52)	413,01(1460,16)	406,11(1373,85)
	7	446,49(1310,25)	460,17(1348,15)	465,92(1673,68)	462,11(1575,78)
	8	498,10(1469,70)	513,65(1512,31)	516,49(1884,42)	515,92(1775,47)
	9	547,85(1625,81)	564,61(1673,06)	564,87(2092,39)	567,39(1972,86)
10	595,64(1778,62)	612,97(1830,47)	611,13(2297,54)	616,39(2167,88)	

Tabela 4.6: Energias Vibracionais para os nanotubos de carbono puros e dopados com cobalto (valores entre parêntesis) para a interação com a molécula de CO<sub>2</sub>.

De acordo com a equação 3.52, a resolução da equação de Schrödinger nuclear leva em consideração a massa reduzida do sistema. Uma vez que a massa dos nanotubos de carbono é cerca de 20 a 40 vezes maior do que a massa da molécula de CO<sub>2</sub>, devemos imaginar que o centro de massa do sistema encontra-se posicionado próximo ao centro de massa do nanotubo, e portanto, a dinâmica do sistema ocorre como se nanotubo estivesse parado e a molécula estivesse vibrando em relação ao seu centro de massa. Após este esclarecimento, podemos verificar que os valores encontrados para a vibração da molécula no caso em que os nanotubos não encontram-se funcionalizados apresentam diferenças da ordem de  $10\text{ cm}^{-1}$  ou 0,001 eV, a mesma diferença encontrada com relação a energia de ligação entre os nanotubos e a molécula nesta situação. Da mesma forma, quando comparamos os valores da frequência em cada quiralidade para o caso não funcionalizado, observa-se que para os nanotubos *armchair* não existe um padrão definido para os valores de frequência apresentados, por outro lado, para os nanotubos *zig-zag* observa-se que o SWNT (10,0) apresenta maiores valores para a frequência do que o SWNT (17,0). A comparação dos valores em quiralidades diferentes não apresenta um padrão definido.

Para o caso em que os nanotubos encontram-se funcionalizados, o padrão apresentado pela frequência da molécula segue a mesma lógica relatada para a energia de ligação. Sendo assim, observa-se que os nanotubos *zig-zag* apresentam maiores valores para a frequência do que os nanotubos *armchair*. Se compararmos agora os valores obti-

dos em cada quiralidade, concluimos que para os nanotubos *zig-zag* o tubo de diâmetro menor apresentou maior frequência e a situação inversa ocorre para os nanotubos *arm-chair*. Estas relações para as frequências da molécula interagindo com os nanotubos dopados, deve estar relacionada ao mecanismo de transferência de elétrons por meio das ligações coordenadas citado anteriormente.

Na tabela 4.7 apresentamos o *shift* do espectro de transição entre o nível fundamental e os níveis excitados, quando comparamos os valores encontrados para os nanotubos puros e/ou dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. Os resultados desta tabela, mostram que o *shift* para o vermelho é acompanhado por uma diminuição na distância de equilíbrio entre a molécula e os nanotubos dopados (ver tabela 4.2), o que significa, que a interação molecular é maior para os nanotubos dopados do que para os nanotubos puros, uma vez que a presença do átomo de cobalto como agente funcionalizador exerce um papel importante no processo de adsorção da molécula de CO<sub>2</sub>, como demonstrado anteriormente. O *shift* para o vermelho apresentado na tabela 4.7 encontra-se na região do infravermelho no espectro eletromagnético, como esperado para interações moleculares.

Transições ( $cm^{-1}$ )	<i>shift</i> A	<i>shift</i> B	<i>shift</i> C	<i>shift</i> D
1-0	119,75	125,66	161,17	152,35
2-0	238,19	248,15	322,14	302,14
3-0	354,91	367,72	483,09	450,28
4-0	469,99	484,74	644,09	597,38
5-0	582,82	599,64	805,09	743,85
6-0	694,01	712,80	965,97	889,95
7-0	803,47	824,58	1126,58	1035,88
8-0	911,31	935,26	1286,75	1181,76
9-0	1017,67	1045,05	1446,34	1327,68
10-0	1122,69	1154,10	1605,23	1473,70

Tabela 4.7: *Shift* do espectro de transição entre o nível fundamental e os níveis excitados a partir da comparação entre os valores encontrados para os nanotubos puros e/ou dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. Os *shift* A, B, C e D referem-se aos SWNT (5,5), SWNT (10,10), SWNT (10,0) e SWNT (17,0), respectivamente

Por fim, aplicando-se a equação 3.94, obtemos os valores das constantes espectroscópicas para a interação entre os nanotubos puros e/ou funcionalizados e a molécula de CO<sub>2</sub>. Os valores destas constantes caracterizam o espectro vibracional e rotacional de forma independente e também tratam do acoplamento entre estes dois espectros na região harmônica e anarmônica. As tabelas 4.8 e 4.9 apresentam os valores das constantes espectroscópicas para os nanotubos puros e funcionalizados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>, respectivamente.

Constantes Espectroscópicas	SWNT(5,5)	SWNT(10,10)	SWNT(10,0)	SWNT(17,0)
$\omega_e(cm^{-1})$	68,8967	65,6545	74,1150	66,6289
$\omega_e x_e(cm^{-1})$	1,8441	0,4166	1,7550	0,43636
$\omega_e y_e(cm^{-1})$	0,0961	-0,0112	0,0186	-0,0317
$\alpha_e(cm^{-1})$	0,0008	0,0009	0,0004	0,0004
$\gamma_e(cm^{-1})$	$3,1078 \times 10^{-5}$	$7,4167 \times 10^{-5}$	$-2,3907 \times 10^{-5}$	$-1,2187 \times 10^{-5}$

Tabela 4.8: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais para os nanotubos de carbono puros interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>

Constantes Espectroscópicas	SWNT(5,5)	SWNT(10,10)	SWNT(10,0)	SWNT(17,0)
$\omega_e(cm^{-1})$	189,6482	194,6163	235,6883	222,4148
$\omega_e x_e(cm^{-1})$	2,2435	2,1261	2,0095	2,4034
$\omega_e y_e(cm^{-1})$	0,0366	0,0110	0,0518	0,1209
$\alpha_e(cm^{-1})$	0,0012	0,0010	0,0011	0,0014
$\gamma_e(cm^{-1})$	$1,5473 \times 10^{-5}$	$1,7768 \times 10^{-6}$	$2,9448 \times 10^{-5}$	$6,0973 \times 10^{-5}$

Tabela 4.9: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais para nanotubos de carbono dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>

Comparando os valores nas tabelas acima, verificamos que o valor da constante de frequência vibracional  $\omega_e$  é bem maior nos tubos dopados em relação aos puros, o que demonstra que as frequências relacionadas a interação dos nanotubos dopados com a molécula de CO<sub>2</sub> encontram-se na região mais harmônica da curva. Observa-se também que os valores das constantes relacionadas ao movimento rovibracional ( $\alpha_e$  e  $\gamma_e$ ) são pequenos em ambas as tabelas, o que demonstra que os modos vibracionais e rotacionais são pouco acoplados, e portanto, reforça o fato do modelo utilizado para tratar as interações dinâmicas fornecer resultados em um regime fisicamente aceitável. Infelizmente, ainda não existem estudos experimentais que tratem do valor destas constantes para as interações envolvendo nanotubos de carbono e a molécula de CO<sub>2</sub>. Um trabalho experimental neste



sentido seria importante, uma vez que permitiria a comparação e avaliação dos resultados aqui apresentados. Entretanto, acreditamos que a determinação destas constantes pode ser uma ferramenta útil a ser utilizada como auxílio em atividades experimentais, como por exemplo, na determinação de estruturas de mínima energia envolvendo nanotubos e uma espécie molecular qualquer.

Esta subseção encerra o estudo realizado sobre as propriedades eletrônicas e vibracionais de nanotubos de carbono interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. No próximo capítulo, iremos investigar outra espécie química de nanotubos interagindo com esta molécula, para confrontar os resultados aqui apresentados e descobrir se realmente os tubos de carbono são os melhores candidatos para o processo de adsorção da molécula de CO<sub>2</sub>.

## 4.5.2 Conclusões

A determinação das propriedades eletrônicas e vibracionais de nanotubos de carbono de parede única (SWNT) dopados substitucionalmente com o átomo de cobalto, interagindo com uma molécula de CO<sub>2</sub> foi o objetivo principal deste capítulo. Para alcançar este objetivo utilizamos nanotubos com diferentes quiralidades e diâmetros, com o propósito de verificar como estes fatores poderiam influenciar no processo de interação com a molécula.

A interação da molécula de CO<sub>2</sub> com os nanotubos puros (não funcionalizados) ocorreu dentro de um regime de adsorção física, com forças tipo van der Waals intermediando o processo. Os valores obtidos para a energia de ligação entre os nanotubos e a molécula neste caso são independentes dos fatores diâmetro e quiralidade, e nenhuma alteração nas propriedades estruturais ou eletrônicas foi verificada.

A dopagem substitucional do átomo de cobalto nos nanotubos de carbono revelou resultados interessantes. Em primeiro lugar, deformações locais são observadas na região em que o átomo de cobalto é substituído com uma consequente deformação estrutural na direção radial dos tubos. Associado a estas modificações estruturais, observa-se alterações nas propriedades eletrônicas dos nanotubos. Para os nanotubos *armchair* (SWNT (5,5) e SWNT (10,10)) ocorre um afastamento dos níveis ligante- $\pi$  e antiligante- $\pi^*$  e o surgimento de um estado localizado ao longo do nível de Fermi. Para os nanotubos *zig-zag* (SWNT (10,0) e SWNT (17,0)), observa-se que o surgimento do estado localizado ao longo do nível de Fermi transforma estes nanotubos semicondutores em estruturas metálicas. A análise da PDOS mostrou que o estado localizado ao longo do nível de Fermi é resultado da hibridização dos orbitais  $4s$  e  $3d$  do átomo de cobalto, com os orbitais  $2p$  do átomo de carbono nos nanotubos.

O processo de interação dos nanotubos dopados com a molécula de CO<sub>2</sub> está muito próximo de uma adsorção química, com a molécula de CO<sub>2</sub> se mostrando sensível aos fatores diâmetro e quiralidade. Neste sentido, os nanotubos de quiralidade *zig-zag* apresentaram valores para a energia de ligação quase duas vezes maiores do que os nanotubos *armchair*. Quando levou-se em consideração o fator diâmetro, observou-se que para os nanotubos *zig-zag* o tubo de diâmetro menor apresenta maior energia de ligação e o contrário ocorre para os nanotubos *armchair*. A explicação para os nanotubos *zig-zag*

apresentarem maiores valores para a energia de ligação refere-se a formação da ligação coordenada *side-on*, estabilizada por um mecanismo de doação e recepção entre os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$ . Deve-se também ressaltar que os valores para a energia de ligação apresentados nestes casos foi bem superior àqueles obtidos para superfícies de cobalto interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>, demonstrando que os nanotubos de carbono podem realmente ser utilizados na construção de dispositivos capazes de capturar, ou mesmo, dissociar a molécula.

Por fim, as propriedades vibracionais apresentadas, revelam que as frequências relacionadas ao movimento da molécula em relação ao centro de massa dos nanotubos segue o mesmo padrão da energia de ligação quando os nanotubos estão dopados. Embora não existam trabalhos experimentais sobre o valor das constantes espectroscópicas para este tipo de interação, acreditamos que os dados fornecidos neste trabalho podem ser úteis na determinação de estruturas de mínima energia envolvendo nanotubos e espécies moleculares.

# 5 Propriedades Eletrônicas e Vibracionais de Nanotubos de Nitreto de Boro dopados com Cobalto Interagindo com a Molécula de CO<sub>2</sub>

## 5.1 Introdução

Os nanotubos de nitreto de boro (BNNTs) são considerados a segunda maior classe de materiais tubulares inorgânicos, depois dos nanotubos de carbono. Apesar da estrutura geométrica destas duas espécies de nanotubos serem muito semelhantes (conforme exibimos no capítulo 2), as propriedades apresentadas são completamente diferentes. Por exemplo, enquanto nanotubos de carbono sintetizados por diferentes métodos podem apresentar propriedades eletrônicas completamente diferentes (uma vez que, conforme apresentado, estes nanotubos podem ser metálicos ou semicondutores dependendo de características geométricas, como diâmetro e quiralidade), os nanotubos de BN apresentam sempre o comportamento semicondutor, independente do processo de fabricação ou características geométricas [61, 63]. Este fato, tem sido apontado como uma enorme vantagem na utilização prática dos BNNTs em relação aos tubos de carbono, tendo em vista, que experimentalmente o controle de parâmetros geométricos e a separação de nanotubos por caráter eletrônico tem se mostrado um grande desafio para os cientistas. Além do mais, tem sido relatado que os BNNTs apresentam estabilidade química e térmica superior aos tubos de carbono [159, 160, 161]. Estas propriedades, quando associadas com a grande resistência a oxidação [162] apresentada pelos tubos de BN, os tornam eficientes para operar em ambientes químicos nocivos e oxidativos nos quais os nanotubos de carbono não seriam capazes de suportar.

Motivados por informações como estas, resolvemos realizar um estudo semelhante ao anterior, envolvendo agora nanotubos de BN funcionalizados com o metal de transição cobalto. O objetivo consiste em comparar o desempenho destes nanotubos com

os de carbono, em condições semelhantes de funcionalização, em relação ao processo de adsorção da molécula de CO<sub>2</sub>. De fato, muitos estudos têm demonstrado que a dopagem dos BNNTs com metais de transição, aumenta a eficiência destes sistemas com relação a tarefa de detectar e adsorver espécies moleculares. Por exemplo, estudos recentes demonstram que nanotubos de BN dopados com gálio e alumínio são capazes de adsorver quimicamente moléculas de CO, NH<sub>3</sub> e SCN<sup>-</sup> de forma bastante promissora [163, 164, 165]. De forma semelhante, um trabalho realizado por Dong e colaboradores [166], estudou a adsorção de várias moléculas (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>) em BNNTs dopados com platina, alternando-se a dopagem entre o sítio do átomo de boro ou do átomo de nitrogênio. Observando que as mudanças nas propriedades eletrônicas dos nanotubos de BN dependiam da molécula adsorvida e do sítio de dopagem, os autores do trabalho apresentaram como sugestão a criação de um sensor baseado na modificação da estrutura eletrônica dos BNNTs dopados. Também foi relatado que a dopagem de BNNTs com platina [167] pode aumentar a capacidade destes nanotubos em armazenar moléculas de hidrogênio, o que poderia resultar na criação de fontes para armazenamento de energia renovável. Um trabalho conduzido por Bagheri e colaboradores [168], utilizando a teoria do funcional da densidade, demonstrou que as propriedades eletrônicas e a função trabalho de um BNNT (5,5) dopado com escândio sofrem modificações significativas após a interação com uma molécula de fosfogênio e, segundo os autores, tais mudanças podem ser utilizadas para a construção de sensores capazes de detectar espécies moleculares em condição ambiente.

Estas referências nos fornecem suporte em termos comparativos para conduzir o estudo que iremos realizar neste capítulo. Tomando como base o fato dos nanotubos de BN serem formados por duas espécies químicas diferentes, temos a oportunidade de substituir o átomo de cobalto no lugar de um átomo de boro ou de nitrogênio, aumentando a quantidade de possibilidades para um mesmo tubo. Sendo assim, para os BNNTs iremos estudar apenas o BNNT (5,5) que pertence a quiralidade *armchair* e o BNNT (10,0) que pertence a quiralidade *zig-zag*, ambos os tubos apresentando diâmetro aproximado. Como perspectiva para trabalhos futuros, poderemos analisar a influência do diâmetro sobre o processo de adsorção incluindo os BNNT *armchair* (17,0) e BNNT *zig-zag* (10,10), da mesma forma como fizemos para os nanotubos de carbono. O número de átomos em cada nanotubo de BN e os parâmetros utilizados nos cálculos são os mesmos descritos anteriormente, tanto para a parte eletrônica quanto para a parte vibracional, não sendo

necessário repeti-los.

Tomando como base a sequência do capítulo anterior, iremos inicialmente investigar a interação entre a molécula e os BNNTs não funcionalizados e posteriormente os tubos dopados com o átomo de cobalto isolados e interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>.

## 5.2 Nanotubos de BN Puros Interagindo com a Molécula de CO<sub>2</sub>

Os resultados dos cálculos de estrutura eletrônica para o caso em que os nanotubos de BN não encontram-se funcionalizados serão apresentados neste momento. Sendo assim, o principal objetivo desta seção será analisar o efeito do parâmetro quiralidade sobre o processo de adsorção da molécula de CO<sub>2</sub>, tendo em vista que o BNNT (5,5) e o BNNT (10,0) apresentam diâmetros muito próximos. Com este propósito em mente, os nanotubos de BN foram inicialmente otimizados de forma isolada, ou seja, sem a presença da molécula de CO<sub>2</sub>. O comprimento de ligação *B–N* encontrado para os nanotubos nesta etapa foi de aproximadamente 1.45 Å, sendo este valor muito próximo ao que é relatado na literatura tanto do ponto de vista teórico quanto experimental [68]. Os parâmetros de otimização para a molécula de CO<sub>2</sub> isolada são os mesmos já apresentados no capítulo 4. Como referência indicamos que neste trabalho usaremos a convenção que as esferas de cor azul representam os átomos de nitrogênio e as esferas de cor bege representam os átomos de boro. As demais cores seguem o mesmo padrão apresentado no capítulo anterior para os nanotubos de carbono.

Utilizando o mesmo procedimento adotado para os tubos de carbono, estudamos a interação da molécula de CO<sub>2</sub> com as estruturas otimizadas dos nanotubos de BN não funcionalizados considerando oito configurações possíveis, de tal forma que em quatro configurações a molécula encontra-se perpendicular ao eixo do tubo e nas outras quatro configurações a molécula encontra-se paralela ao eixo do nanotubo, exatamente como apresentado anteriormente na Fig4.2. O motivo de existirem duas configurações a mais para os BNNTs em relação aos tubos de carbono está relacionado ao fato que existem dois sítios possíveis nos quais podemos aproximar um átomo da molécula, ou seja,

próximo a um átomo de boro ou próximo a um átomo de nitrogênio.

O objetivo deste procedimento consiste em encontrar a configuração de menor energia e analisar as propriedades do sistema a partir deste estado. Sendo assim, a Fig5.1 apresenta a configuração de menor energia para os BNNTs (5,5) e (10,0) entre as oito possibilidades testadas. Observamos que neste caso, ao contrário do que ocorreu para os nanotubos de carbono, a molécula de CO<sub>2</sub> não se mostra indiferente à quiralidade dos nanotubos, se posicionando de forma diferente em cada situação. Para o BNNT (5,5) o eixo de simetria da molécula de CO<sub>2</sub> encontra-se paralelo ao eixo do tubo, com o átomo de carbono da molécula em frente ao átomo de nitrogênio do nanotubo. Para o BNNT (10,0) o eixo de simetria da molécula de CO<sub>2</sub>, encontra-se inclinado por um ângulo de 52.7° em relação ao eixo do tubo, com o átomo de carbono da molécula posicionado aproximadamente no centro do hexágono formado pelos átomos de boro e nitrogênio na parede do nanotubo. A explicação para esta diferença encontra-se no fato que, ao contrário dos nanotubos de carbono que apresentam ligações apolar, as ligações polares *B – N* apresentam um forte caráter iônico capaz de induzir momentos de dipolo nas paredes dos nanotubos. Concluímos portanto, que em virtude da simetria, estes momentos de dipolo resultantes apresentam características que variam com a quiralidade do nanotubo de BN considerado, influenciando de forma diferente o comportamento da molécula. Outro ponto que deve ser destacado refere-se a observação que tanto os nanotubos quanto a molécula de CO<sub>2</sub> preservam suas características geométricas originais, um indício que existe uma fraca interação entre as partes envolvidas no processo.

A partir da configuração apresentada na Fig5.1, realizamos o cálculo da energia de ligação da molécula de CO<sub>2</sub> em relação aos dois nanotubos de BN considerados no trabalho. As energias são calculadas pela equação 4.1 abaixo

$$E_b = E_{BNNT+CO_2} - E_{BNNT} - E_{CO_2} \quad (5.1)$$

onde  $E_{BNNT+CO_2}$  é a energia total do sistema com o nanotubo na presença da molécula de CO<sub>2</sub>,  $E_{BNNT}$  é a energia do BNNT isolado e  $E_{CO_2}$  é a energia da molécula de CO<sub>2</sub> isolada.

A tabela 5.1 apresenta a energia de ligação, energia de gap, a distância de equilíbrio e a transferência de carga entre a molécula e os dois nanotubos de BN conside-

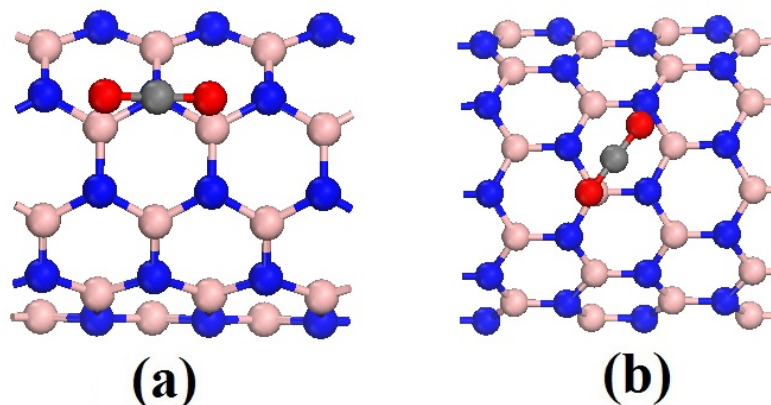


Figura 5.1: Configuração de equilíbrio mais estável da molécula de CO<sub>2</sub> em relação aos fragmentos dos nanotubos de BN considerados neste trabalho. (a) BNNT (5,5), (b) BNNT (10,10).

radados neste trabalho.

Quiralidade	Nanotubo de BN	$E_b$ (eV)	$E_g$ (eV)	D (Å)	$\Delta Q$ (e)
<i>armchair</i>	BNNT (5,5)	-0.167	4.45	2.98	-0.016
<i>zig - zag</i>	BNNT (10,0)	-0.182	4.03	2.95	-0.019

Tabela 5.1: Resultados para a energia de ligação ( $E_b$ ), energia de gap ( $E_g$  (eV)), distância de equilíbrio (D) e transferência de carga ( $\Delta Q$ ) para o cálculo da interação entre os nanotubos de BN e a molécula de CO<sub>2</sub>.

Os resultados apresentados na tabela 5.1 indicam que os nanotubos de BN interagem fracamente com a molécula de CO<sub>2</sub>, sendo a interação regida pelos momentos de dipolo resultantes das ligações iônicas  $B - N$  e portanto caracterizando uma adsorção física. Os valores apresentados para a energia de ligação são muito próximos para os dois nanotubos de BN considerados, o que demonstra que a molécula não apresenta uma preferência por quiralidade para o caso em que os tubos não encontram-se funcionalizados. A comparação entre os valores apresentados neste momento, com aqueles apresentados na tabela 4.1 revelam que os nanotubos de BN possuem uma energia de ligação 0.05 eV maior do que os nanotubos de carbono para o caso em que ambas as espécies não encontram-se funcionalizadas, entretanto, tal diferença é tão pequena que não é possível utilizá-la como parâmetro para definir o tipo de nanotubo mais adequado para a captura



da molécula de CO<sub>2</sub>. A tabela também apresenta os valores da transferência de carga de Mülliken da molécula para os nanotubos após a otimização. O gap de energia dos nanotubos também foi relatado nesta tabela, tendo em vista que este parâmetro poderá sofrer alterações futuras em virtude da funcionalização realizada. Para o nanotubo de BNNT (5,5) o valor encontrado foi de 4.45 eV e para o BNNT (10,0) este valor foi de 4.03 eV, estando estes valores de acordo com o que é relatado na literatura para estes nanotubos de BN. A transferência de carga ocorre da molécula para os nanotubos, sendo de  $0.019e^-$  para o BNNT (10,0) e  $0.016e^-$  para o BNNT (5,5). Estes pequenos valores encontrados para a transferência de carga entre a molécula e os nanotubos fortalecendo a interpretação que a interação é simplesmente uma adsorção física, regida por interações tipo Van der Waals.

A distância de equilíbrio apresentada na tabela 5.1, reforça a idéia que a molécula interage praticamente da mesma forma tanto com o BNNT (5,5) quanto com o BNNT (10,0). A distância de equilíbrio para os nanotubos de BN é menor do que àquela encontrada para os tubos de carbono, um fato que pode estar relacionado a interação proveniente dos momentos de dipolo presentes nas paredes dos nanotubos de BN, como falado anteriormente.

Na Fig5.2 apresentamos a curva da energia de ligação para a interação entre os nanotubos de BN e a molécula de CO<sub>2</sub>. Esta curva foi obtida a partir de uma série de cálculos *single point*, onde mudamos de forma gradual a distância do carbono da molécula em relação à parede dos nanotubos de BN, desde a região assintótica até a região de forte interação, partindo da configuração de menor energia como apresentada na Fig5.1. Esclarecemos que uma vez que as configurações da molécula para os dois nanotubos são diferentes, o ponto de referência para o BNNT (5,5) foi a distância do átomo de carbono da molécula para o átomo de nitrogênio do nanotubo, enquanto para o BNNT (10,0) a referência foi a distância do átomo de carbono da molécula para o centro do hexágono no nanotubo. Esta diferença não afeta os resultados obtidos, tendo em vista que o comportamento da molécula é idêntico para os dois nanotubos, tanto na região assintótica, quanto na região de forte interação. Em todos os cálculos *single point* realizados tanto a estrutura da molécula quanto a estrutura dos nanotubos foi mantida fixa. Esta curva confirma nossas conclusões anteriores, no que diz respeito ao fato da interação da molécula com os nanotubos puros ocorrer da mesma forma, independente da

quiralidade dos nanotubos.

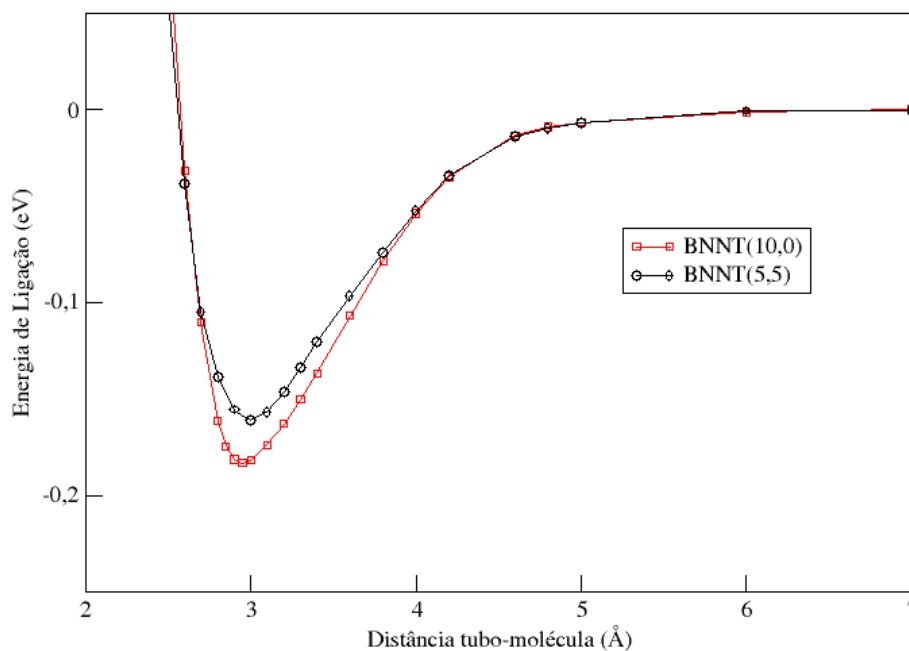


Figura 5.2: Curvas da energia de ligação para a interação entre os nanotubos de BN e a molécula de CO<sub>2</sub>.

A Fig5.3 confirma que a molécula de CO<sub>2</sub> não provoca alterações significativas nas propriedades eletrônicas dos nanotubos. Nesta figura mostramos a densidade de estados eletrônicos (DOS) para o caso em que os nanotubos encontram-se isolados (linha preta cheia) e para as configurações em que a molécula interage com os nanotubos conforme apresentado na Fig5.1 (linha vermelha pontilhada). Como se pode observar na figura, próximo ao nível de Fermi a configuração de estados dos nanotubos interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> é a mesma dos nanotubos isolados, o que significa que nenhuma modificação importante nas propriedades eletrônicas dos BNNTs é observada após a interação com a molécula de CO<sub>2</sub>, da mesma forma como relatado para os SWNTs nesta situação.

Com propósito semelhante, plotamos na Fig5.4 a densidade de carga para a interação entre os nanotubos e a molécula de CO<sub>2</sub>. Como apresentado na figura nenhuma sobreposição da densidade eletrônica é encontrada na região entre o nanotubo e a molécula de CO<sub>2</sub>, significando que as propriedades fundamentais dos nanotubos de BN e da molécula permanecem inalteradas após o processo de interação.

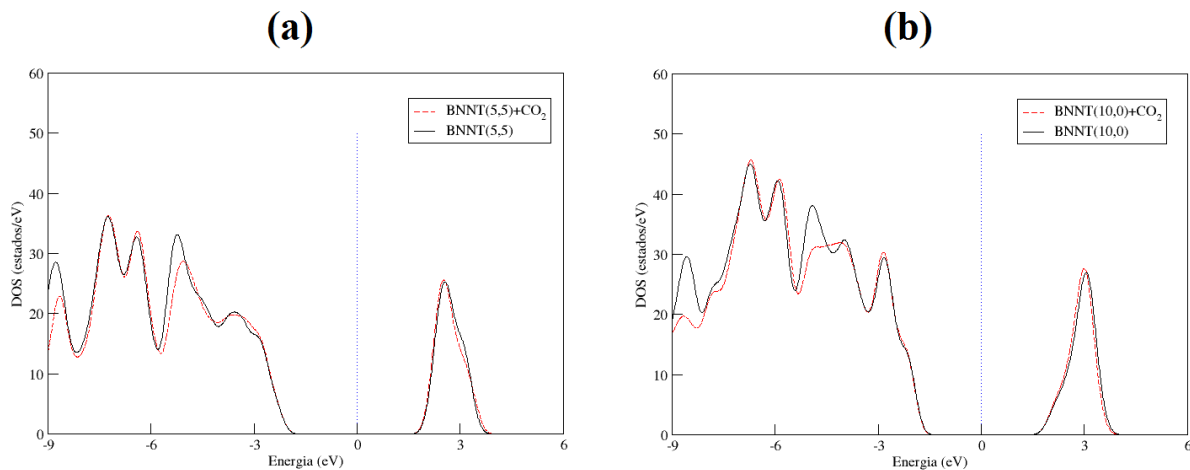


Figura 5.3: DOS para os nanotubos de carbono puro (linha preta cheia) e interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> (linha pontilhada vermelha). (a) BNNT (5,5) e (b) BNNT (10,0). Nesta figura a linha tracejada representa o nível de Fermi.

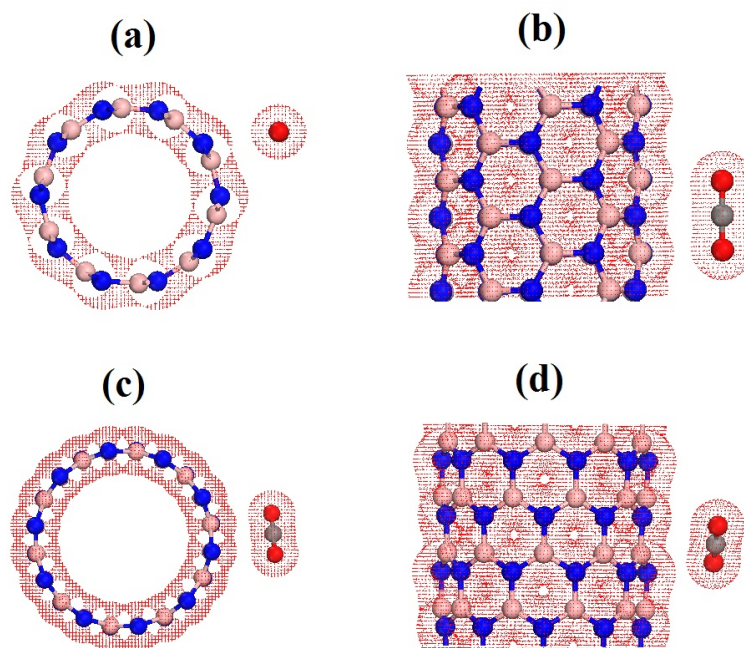


Figura 5.4: Visão frontal e lateral da densidade eletrônica para os nanotubos de carbono.(a) BNNT (5,5) e BNNT (10,0).

Os resultados apresentados confirmam a inércia química relatada para os BNNTs quando estes não encontram-se funcionalizados, sendo assim, utilizando o mesmo procedimento adotado para os nanotubos de carbono, na próxima seção iremos avaliar quais as vantagens da funcionalização dos nanotubos de BN para o processo de adsorção da

molécula de CO<sub>2</sub>.

## 5.3 Nanotubos de BN Dopados com Cobalto

Utilizando o mesmo procedimento adotado para os nanotubos de carbono, iremos realizar a funcionalização dos nanotubos de BN (5,5) e (10,0) através da substituição de um átomo de boro ou nitrogênio por um átomo de cobalto. Inicialmente avaliamos as modificações resultantes para cada nanotubo individualmente, em seguida, iremos analisar os efeitos deste processo para a adsorção da molécula de CO<sub>2</sub>. Ressaltamos que os comprimentos dos nanotubos de BN aqui citados são exatamente os mesmos dos correspondentes nanotubos de carbono, o que garante uma ótima relação tempo computacional com os resultados obtidos.

### 5.3.1 Propriedades Estruturais

A Fig5.5 apresenta uma visão geométrica (frontal e lateral) dos nanotubos de BN dopados com o átomo de cobalto substitucional. Através da figura podemos notar uma modificação local na estrutura dos nanotubos de BN em virtude do deslocamento do átomo de Co para fora do eixo dos nanotubos (*bump*), como consequência do maior raio covalente deste em relação aos átomos de boro e nitrogênio. Reforçamos que este aspecto estrutural está em perfeita concordância com o que é apresentado na literatura no que se refere a átomos de metais de transição substitucionados em nanotubos de nitretode boro [169]. Tendo em vista que um nanotubo de BN apresenta dois sítios possíveis de substituição, iremos adotar uma notação conveniente para representar o processo de dopagem nestes sistemas. Sendo assim, a notação BNNT(*n,m*)Co<sub>B</sub> refere-se a substituição de um átomo de boro, enquanto a notação BNNT(*n,m*)Co<sub>N</sub> irá representar a substituição de um átomo de nitrogênio. Os índices *n* e *m* são utilizados para identificarmos se estamos tratando do nanotubo de BN (5,5) ou do nanotubo (10,0).

A Fig5.6 apresenta a posição dos primeiros vizinhos em relação ao átomo de Co para os casos BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> (Fig5.6 (a)), BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> (Fig5.6 (b)), BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> (Fig5.6 (c)) e BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> (Fig5.6 (d)). Tomando como base esta figura, a tabela 5.2 apresenta os principais aspectos estruturais em relação aos átomos de boro e/ou nitrogênio

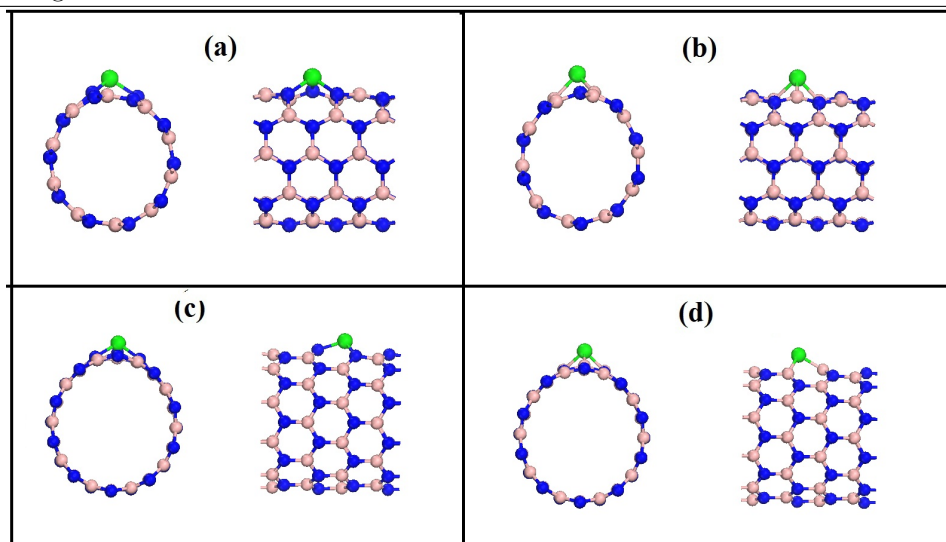


Figura 5.5: Visão frontal e lateral dos nanotubos de BN dopados com o átomo de cobalto: (a) BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> , (b) BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> , (c) BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>.

mais próximos ao defeito substitucional.

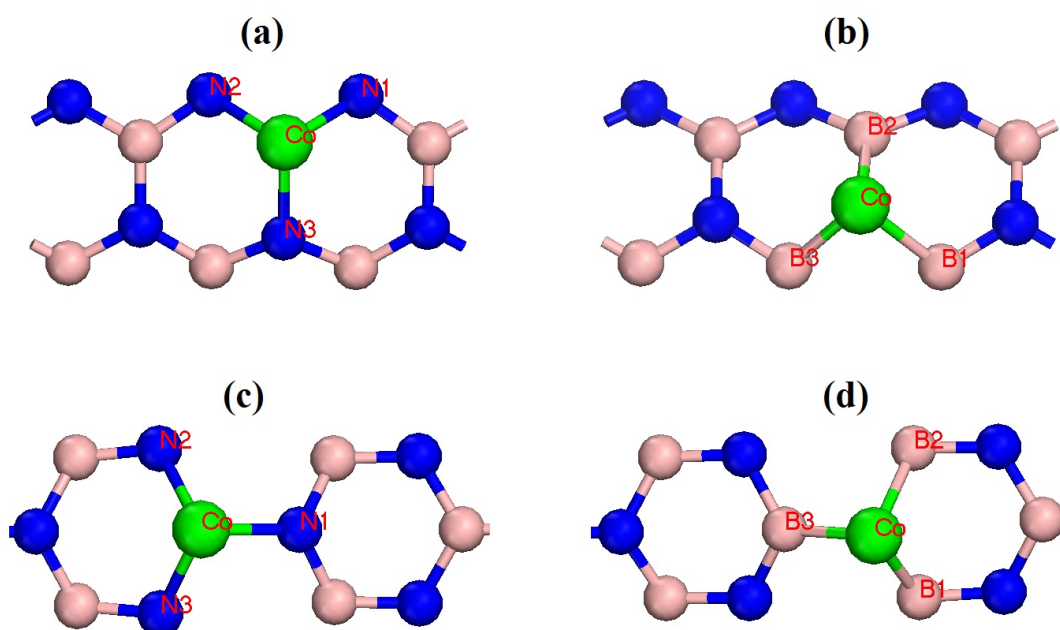


Figura 5.6: Fragmento dos nanotubos de BN ilustrando a posição relativa dos primeiros vizinhos em relação ao átomo de cobalto: (a) BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> , (b) BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> , (c) BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>.

A relação entre a Fig5.5 e os dados fornecidos na tabela 5.2 demonstram que

tanto para o BNNT (5,5) quanto para o BNNT (10,0) o átomo de cobalto se acomoda melhor substituindo o átomo de boro do que substituindo o correspondente átomo de nitrogênio. Para o BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> o comprimento de ligação entre o átomo de cobalto e os átomos primeiros vizinhos apresenta um valor médio de 1,81 Å, enquanto para o caso BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> este valor corresponde a 1,92 Å, o que fornece uma diferença de 0,11 Å entre os dois casos. Esta diferença pode ser visualizada notando-se que o átomo de cobalto encontra-se mais deslocado para fora da superfície na Fig5.6 (a) em relação a Fig5.6 (b). O mesmo comportamento é observado para o BNNT (10,0), sendo que neste caso o comprimento de ligação entre o átomo de cobalto e os átomos primeiros vizinhos para o BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> apresenta um valor médio de 1,80 Å e para o caso BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> este valor é de 1,88 Å, com uma diferença de 0,08 Å entre as duas situações. Novamente a comparação das Fig5.6 (c) e Fig5.6 (d) deixa claro este aspecto para o BNNT (10,0). A explicação para o fato do átomo de cobalto se acomodar melhor substituindo o átomo de boro nos nanotubos de BN está relacionado ao fato do átomo de cobalto apresentar estado de oxidação, o que implica tendência de doar elétrons. Uma vez que o átomo de nitrogênio é mais eletronegativo do que o átomo de boro, a conformação químico-estrutural ocorre de forma mais favorável quando o átomo de cobalto encontra-se posicionado entre os átomos de boro do sistema. Quando comparamos o valor médio destes comprimentos de ligação entre os dois tipos de nanotubos considerados no trabalho, notamos que nos dois casos de dopagem substitucional, o BNNT(10,0) apresenta maior conformação estrutural do que o BNNT(5,5). Também é possível notar, comparando os resultados fornecidos na tabela 4.2 (capítulo anterior) que o átomo de cobalto está melhor acomodado nos nanotubos de carbono do que nos nanotubos de BN.

Outro fato interessante, refere-se ao fato que os ângulos  $B-Co-B$  e  $N-Co-N$  desviam-se significativamente do ângulo padrão de hibridização nos nanotubos de BN, que é de aproximadamente 120°. Tal acontecimento pode ser um indicativo de que os átomos de boro e nitrogênio próximo ao sítio defeituoso sofrem uma mudança de hibridização, à semelhança do que acontece com os átomos de carbono próximos ao sítio defeituoso nos SWNTs dopados com o átomo de cobalto. Na penúltima linha da tabela apresentamos o deslocamento radial (*bump*) sofrido pelo átomo de cobalto ao substituir o átomo de boro e/ou nitrogênio na parede dos nanotubos. Os valores apresentados confirmam as informações discutidas anteriormente, tendo em vista que os menores deslocamentos

radiais ocorrem para o caso em que o átomo de cobalto está substituindo o átomo de boro (maior conformação estrutural), sendo observado também que o BNNT (10,0) apresenta menor deslocamento radial do que o BNNT (5,5) em todos os casos.

Propriedades	BNNT(5,5)Co <sub>B</sub>	BNNT(5,5)Co <sub>N</sub>	BNNT(10,0)Co <sub>B</sub>	BNNT(10,0)Co <sub>N</sub>
Ligação Co – N				
Co – N1/Co – N2/Co – N3 (Å)	1,80/1,81/1,83	————	1,78/1,81/1,81	————
Ligação Co – B				
Co – B1/Co – B2/Co – B3 (Å)	————	1,93/1,92/1,90	————	1,90/1,90/1,84
Ângulo N – Co – N				
N1 – Co – N2/N2 – Co – N3 N3 – Co – N1 (°)	94,62/101,56/101,83	————	101,05/101,70/101,08	————
Ângulo B – Co – B				
B1 – Co – B2/B2 – Co – B3 B3 – Co – B1 (°)	————	85,44/86,01/83,95	————	86,21/89,21/89,22
Distorção Radial do Co (Å)	0,86	1,20	0,81	1,17
$E_{Form}$ (eV)	7,07	5,99	7,08	6,03

Tabela 5.2: Parâmetros estruturais para os BNNT's dopados com o átomo de cobalto. A Fig5.6 foi tomada como referência para a determinação dos valores apresentados na tabela. O valor positivo nas energias de formação indica um comportamento endotérmico para os sistemas

A tabela 5.2 apresenta ainda a energia de formação do Co substitucional nos nanotubos de BN considerados no trabalho, sendo esta energia calculada através da seguinte equação:

$$E_{Form} = -E_{BNNT+Co} + E_{BNNT} + \mu_{Co} - \mu_y, \quad (5.2)$$

onde  $E_{BNNT+Co}$  é a energia total do nanotubo dopado com o átomo de Co,  $E_{BNNT}$  é a energia total do BNNT puro,  $\mu_{Co}$  é o potencial químico do cobalto e  $\mu_y$  pode representar tanto o potencial químico do boro quanto o do nitrogênio, dependendo do sítio de substituição. O  $\mu_{Co}$  é calculado como a energia total por átomo no *bulk* de Co com estrutura hcp,  $\mu_N$  foi calculado como a energia total por átomo para a molécula de N<sub>2</sub> e o  $\mu_B$  foi calculado como a energia total por átomo para um *bulk* B<sub>12</sub>. À semelhança do que foi apresentado no capítulo anterior, estamos adotando a convenção que valores  $E_{Form} > 0$  refere-se a um processo endotérmico e o contrário, caso houvesse, estaria indicando um processo exotérmico.

Os valores apresentados na tabela indicam que a energia necessária para realizar a substituição do átomo de cobalto por um átomo de boro é maior do que aquela necessária para substituir um átomo de nitrogênio, tanto para o BNNT (5,5) quanto para o BNNT (10,0). Destacamos, que do ponto de vista experimental este resultado pode ser interpretado se considerarmos que um determinado sistema pode necessitar de uma grande quantidade de energia para a sua formação e e por consequência apresentar uma grande estabilidade estrutural em relação a um sistema paralelo que apresente menor energia de formação. Por outro lado, quando comparamos a energia de formação do caso BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> com BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> obtemos uma diferença de 0.01 eV. Da mesma forma se compararmos a energia de formação do caso BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> com BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> encontramos uma diferença de 0.04 eV. Estas pequenas diferenças encontradas demonstram que a energia de formação dentro do contexto em que está sendo aplicada, está relacionada a energia necessária para substituir um átomo de boro e/ou nitrogênio por um átomo de cobalto, não levando em consideração, portanto, características geométricas do sistema, como a quiralidade.

Da mesma forma como ocorreu para os SWNTs, os valores da energia de formação apresentados na tabela 5.2 indicam um forte caráter endotérmico para a reação de substituição do átomo de cobalto nos nanotubos de BN, o que significa que seria necessário o fornecimento de uma certa quantidade de energia para vencer a barreira de potencial necessária para sintetizar os BNNTs dopados com cobalto, partindo desde a formação do defeito, com a quebra das ligações  $B - N$  e a consequente formação das novas ligações  $B - Co$  ou  $N - Co$ .

### 5.3.2 Propriedades Eletrônicas

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de BN dopados com o átomo de cobalto foram analisadas utilizando-se as mesmas ferramentas empregadas anteriormente para o caso dos nanotubos de carbono, a saber: estrutura eletrônica de bandas, densidade de estados eletrônicos (DOS) e densidades de estados projetadas (PDOS). Sendo assim, na Fig.5.7 estão representadas as estruturas de bandas do BNNT (5,5) puro (Fig.5.7 (a) e (c)), BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> (Fig.5.7 (b)) e BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> (Fig.5.7 (d)).

As modificações observadas nas propriedades eletrônicas do BNNT (5,5) são



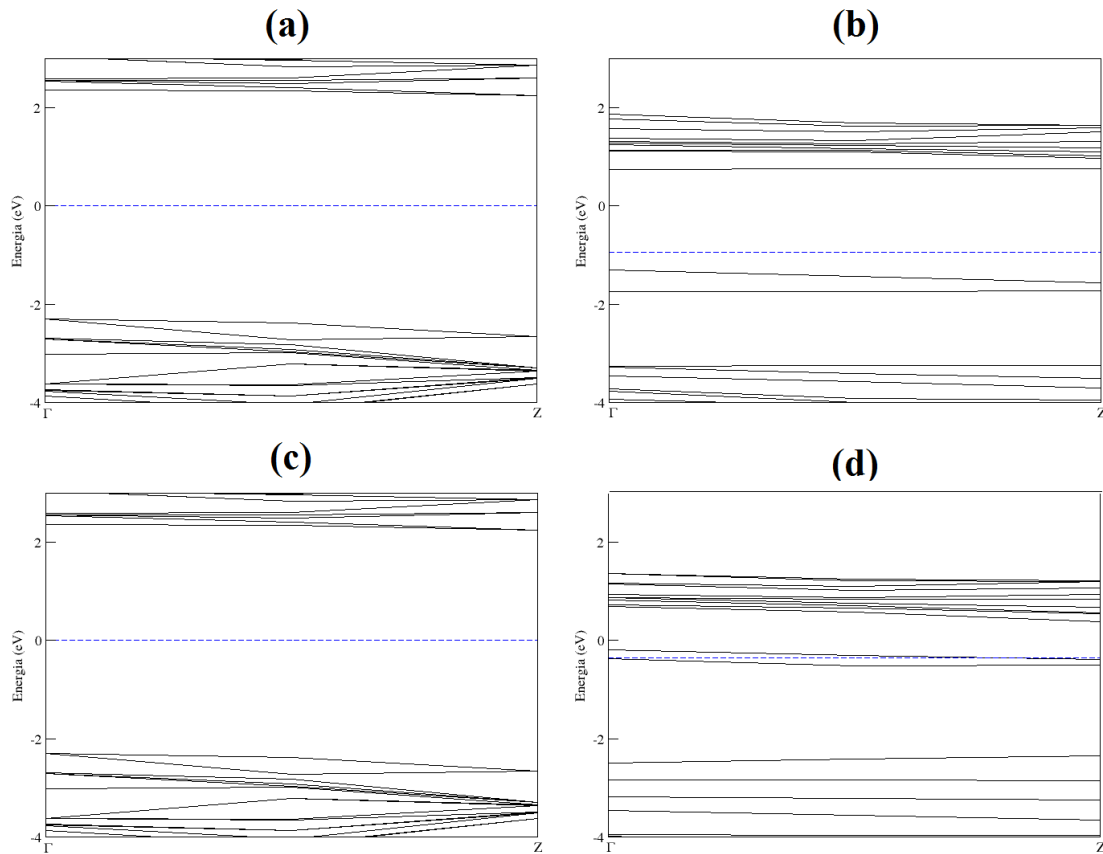


Figura 5.7: Estruturas de bandas para o nanotubo de BN (5,5) puro e dopado com o átomo de cobalto: (a) e (c) BNNT (5,5) puro, (b) BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> e (d) BNNT(5,5)Co<sub>N</sub>. A estrutura de bandas do BNNT (5,5) foi repetida a título de comparação. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

uma consequência direta da substituição de um átomo da rede do nanotubo por um átomo de cobalto. Como primeira consequência direta pode-se observar um deslocamento vertical para baixo do nível de Fermi, como resultado da transferência de carga que ocorre do átomo de cobalto para os três átomos vizinhos na superfície do nanotubo. Entretanto, este deslocamento ocorre de forma diferente para os dois sítios de substituição considerados, tendo em vista que para o caso BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> o deslocamento observado foi de 0,9 eV, enquanto para o caso do BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> o deslocamento foi de apenas 0,35 eV. Esta diferença para os dois casos citados pode ser explicada levando-se em consideração o fato do átomo de nitrogênio apresentar maior eletronegatividade do que o átomo de boro. Sendo assim, para o caso BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> o átomo de cobalto encontra-se entre três átomos

de nitrogênio e tendo em vista o argumento apresentado, há de ceder mais carga do que quando encontra-se entre três átomos de boro, que corresponde ao caso BNNT(5,5)Co<sub>N</sub>. A transferência de carga obtida foi de  $0,38e^-$  para o BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> e de  $0,29e^-$  para o BNNT(5,5)Co<sub>N</sub>, reforçando o argumento citado anteriormente.

Também podemos observar da Fig5.7 (b) e (d), quebra da degenerescência dos estados próximos ao nível de Fermi e o surgimento de níveis relacionados à presença do átomo de cobalto. Para o caso BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> observa-se o surgimento de dois níveis na região da banda de valência, logo abaixo do nível de Fermi. Quando consideramos o caso BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> os níveis se encontram-se muito próximos ao nível de Fermi, com o nível superior cruzando a região entre a banda de valência e a banda de condução. A origem destes níveis será explicada futuramente.

Com o mesmo objetivo a Fig5.8 apresenta as estruturas de bandas do nanotubo BNNT (10,0) puro e dopado com o átomo de cobalto. A estrutura de bandas do BNNT (10,0) puro, BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> está apresentada nas Fig5.8 (a)/(c), (b) e (d), respectivamente. Da mesma forma como observado para o BNNT (5,5), a figura deixa evidente o deslocamento vertical para baixo do nível de Fermi em relação ao caso em que o sistema não encontra-se funcionalizado. O deslocamento neste caso também apresenta comportamento diferente para os dois sítios de substituição considerados, sendo observado um deslocamento de 1,02 eV e uma correspondente transferência de carga de  $0,40e^-$  para o BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e um deslocamento de 0,45 eV e uma correspondente transferência de carga de  $0,34e^-$  para o caso BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>. A explicação para esta diferença no deslocamento do nível de Fermi e transferência de carga entre os dois sítios de substituição é a mesma relatada para o caso do BNNT (5,5), não sendo necessário repetí-la novamente.

A Fig5.8 (b) e (d) também demonstra a quebra da degenerescência dos estados próximos ao nível de Fermi e o surgimento de níveis relacionados à presença do átomo de cobalto. Para o caso BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> (da mesma forma que o BNNT(5,5)Co<sub>B</sub>) surgem dois níveis abaixo do nível de Fermi e para o caso BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> observa-se um nível acima do nível de Fermi e um segundo nível junto ao nível de Fermi, no limiar entre de cruzar a banda de valência e a banda de condução.

A Fig5.9 apresenta a DOS para os nanotubos (5,5) e (10,0) puros (linha preta

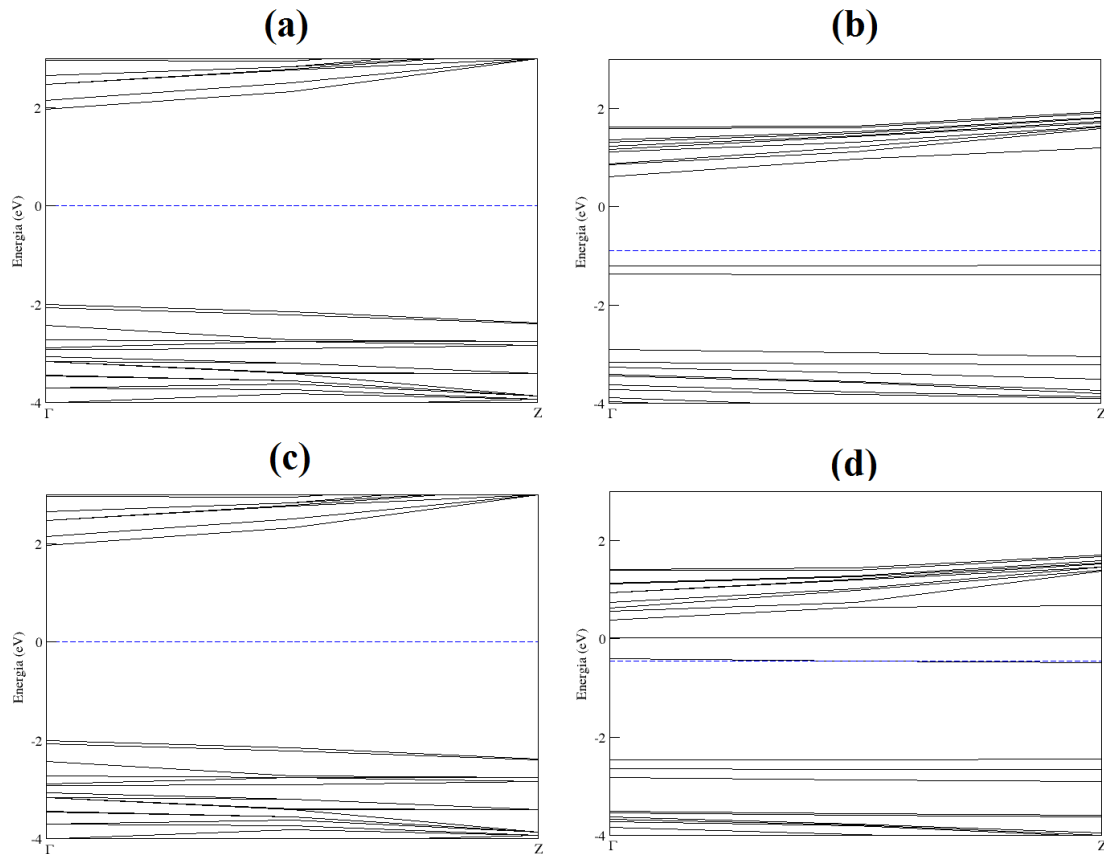


Figura 5.8: Estruturas de bandas para o nanotubo de BN (10,0) puro e dopado com o átomo de cobalto: (a) e (c) BNNT (10,0) puro, (b) BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>. A estrutura de bandas do BNNT (10,0) foi repetida a título de comparação. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

contínua) e dopados com o átomo de cobalto (linha vermelha tracejada) para os dois sítios de substituição analisados. Podemos ampliar e reforçar através desta figura o que foi afirmado anteriormente para estes nanotubos de BN utilizando-se estrutura de bandas. Por exemplo, em todos os casos observamos o surgimento de estados próximos do nível de Fermi, reduzindo o gap das estruturas originais. O gap calculado para o BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> foi de 1,75 eV, para o BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> foi de 1,51 eV e para o BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> de 1,64 eV. O caso do BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> apresenta um detalhe em relação aos demais, uma vez que de acordo com a Fig5.9 (b) existe uma pequena quantidade de estados na região do nível de Fermi, relacionada com os dois níveis mostrados na Fig5.8 (b), de tal maneira que este sistema apresenta um comportamento próximo a um semimetal, com um gap de apenas

0,7 eV.

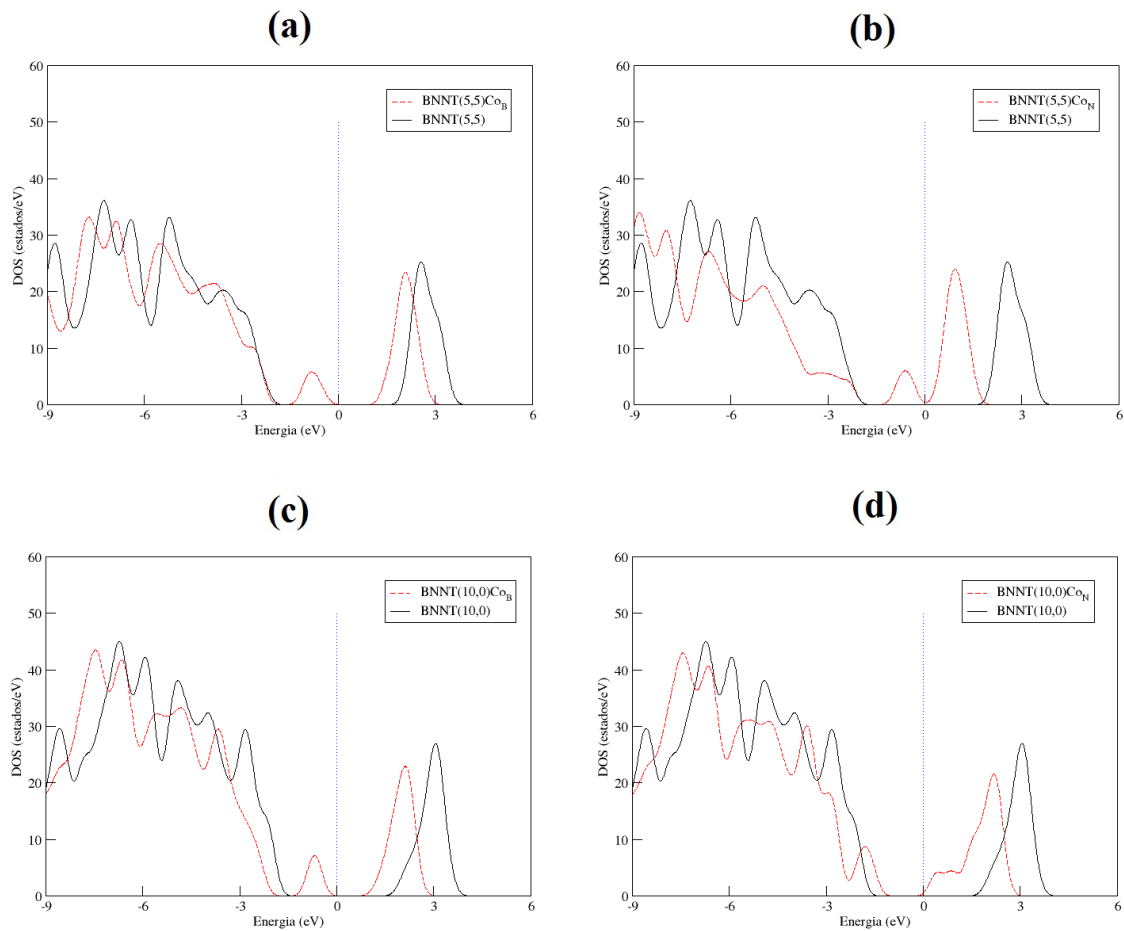


Figura 5.9: DOS para os nanotubos puros (linha preta continua) e dopados com o átomo de cobalto (linha vermelha tracejada): (a) BNNT(5,5)Co<sub>B</sub>, (b) BNNT(5,5)Co<sub>N</sub>, (c) BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>. Nesta figura optamos por colocar os níveis de Fermi (linha pontilhada) no mesmo ponto para evidenciar as diferenças encontradas nas duas situações analisadas.

Na Fig5.10 apresentamos a PDOS para os nanotubos de BN (5,5) e (10,0) dopados com o átomo de cobalto, com o objetivo de esclarecer a origem dos estados próximos ao nível de Fermi, levando-se em consideração a contribuição dos orbitais provenientes do átomo de cobalto. Sendo assim, observamos que todos os estados que encontram-se localizados nas imediações do nível de Fermi recebem forte contribuição dos orbitais *d* do átomo de cobalto, sendo observado também uma contribuição não desprezível do orbital *s* para os estados localizados acima do nível de Fermi. Esta observação está relacionada a

hibridização entre os orbitais  $4s$  e  $3d$  em metais de transição interagindo com nanotubos de BN, já relatada em trabalho anterior [169]. Com isto, somos levados a supor que a configuração eletrônica inicial para os elétrons de valência no átomo de cobalto  $3d^7 4s^2$  torna-se  $3d^8 4s^1$ , com uma transferência de carga parcial do orbital  $s$  para o orbital  $d$ . Esta hibridização para o átomo de cobalto é diferente do que foi relatado para os SWNTs dopados com este elemento no capítulo anterior, tendo em vista que os orbitais  $s$  simplesmente tornavam-se nulos próximos ao nível de Fermi, o que nos levou a concluir que a configuração eletrônica do átomo de cobalto neste caso tornava-se  $3d^9 4s^0$ . Esta diferença de hibridização para o átomo de cobalto substitucionado nos BNNTs e nos SWNTs pode resultar em efeitos interessantes no processo de adsorção molecular. Ressaltamos ainda, que a Fig5.10 também demonstra a contribuição dos orbitais  $p$ , em grande parte provenientes dos nanotubos de BN, para a configuração final dos estados próximo ao nível de Fermi. A partir destas observações, podemos concluir que o surgimento dos níveis ou estados próximos ao nível de Fermi em todos os nanotubos, é resultado da hibridização dos orbitais  $s$  e  $d$  do átomo de Co com os orbitais  $p$  dos nanotubos (em grande parte)

Por fim, na Fig5.11 apresentamos a título de ilustração a densidade de carga total para o BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>. Esta figura revela que a uniformidade da carga ao longo do nanotubo é alterada nas proximidades do defeito produzido pela presença do átomo de cobalto, com uma acentuada protuberância de carga localizada sobre este átomo e próximo às ligações formadas com os átomos de boro mais próximos. Da mesma forma que no caso dos SWNTs, podemos concluir que o átomo de cobalto substitucionado nos BNNTs se comporta como um centro atrativo para a adsorção de átomos ou moléculas. Na próxima seção iremos avaliar e comparar a capacidade de adsorção destes sistemas com relação ao que já foi apresentado para os nanotubos de carbono.

## 5.4 Nanotubos de BN Dopados com Cobalto interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>

Na seção anterior, avaliamos as alterações nas propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de BN através do processo de dopagem substitucional via átomo de cobalto. A partir deste momento, iremos apresentar e analisar a capacidade de ad-

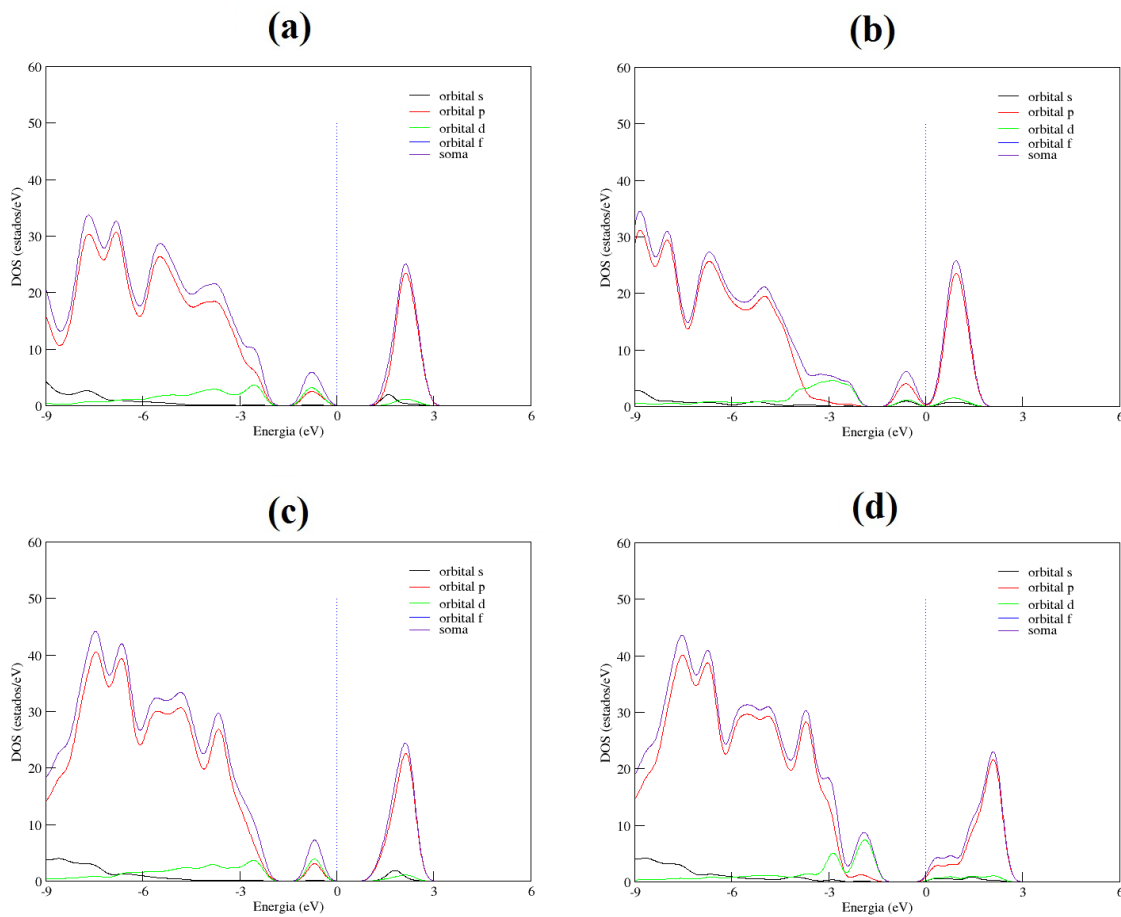


Figura 5.10: PDOS para os nanotubos de BN dopados com o átomo de cobalto: (a) BNNT(5,5)Co<sub>B</sub>, (b) BNNT(5,5)Co<sub>N</sub>, (c) BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>. Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi.

sorção destes nanotubos funcionalizados em relação a uma molécula de CO<sub>2</sub>. Seguindo a mesma linha de raciocínio adotada anteriormente, iremos apresentar as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais deste processo de interação.

### 5.4.1 Propriedades Estruturais

Para simular a interação da molécula de dióxido de carbono com os nanotubos de BN funcionalizados adotamos o mesmo procedimento utilizado no caso dos nanotubos de carbono, ou seja, posicionamos o átomo de carbono da molécula de CO<sub>2</sub> a uma distância de aproximadamente 1,8 Å do átomo de cobalto substitucional nos nanotubos, sendo em seguida, realizado um processo de otimização de geometria utilizando os

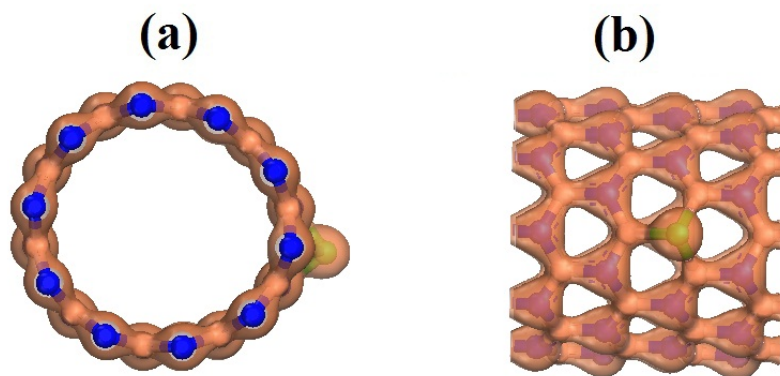


Figura 5.11: Visão frontal e lateral da densidade de carga para o BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>.

parâmetros apresentados anteriormente. A Fig5.10 apresenta uma visão geométrica dos nanotubos funcionalizados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> após o processo de otimização. Nesta figura podemos perceber a formação de ligações coordenadas envolvendo os átomos de carbono e oxigênio da molécula de CO<sub>2</sub> e o átomo de cobalto substitucional nos nanotubos de BN, para os casos BNNT(5,5)Co<sub>N</sub>, BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>. De acordo com o que foi comentado no capítulo anterior, dentro deste contexto, este tipo de ligação é chamada de ligação coordenada *side-on*, sendo observada no caso dos nanotubos de carbono de quiralidade *zig-zag* dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. O BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> foi o único caso que apresentou comportamento diferente, tendo em vista que a ligação coordenada nesta situação envolveu apenas o átomo de carbono da molécula e o átomo de cobalto substitucionado. Este tipo de ligação é chamada de ligação coordenada C, sendo observada para os nanotubos de carbono de quiralidade *armchair*. Independente do tipo de ligação, é possível notar que em todos os casos ocorre uma mudança na simetria original da molécula, caracterizada por uma profunda alteração no ângulo típico de 180°, o que pode ser visto como uma forte evidência da maior interação da molécula com os nanotubos de BN funcionalizados.

A tabela 5.3 apresenta os principais parâmetros estruturais para a interação entre a molécula e os nanotubos de BN funcionalizados. Um aumento nas ligações *B – Co* e/ou *N – Co* pode ser observado em relação ao caso em que os nanotubos funcionalizados encontravam-se isolados (comparar estes valores com aqueles apresentados na tabela 5.2). Em média este aumento foi de 0,1 Å para BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e para o BNNT(5,5)Co<sub>N</sub>,

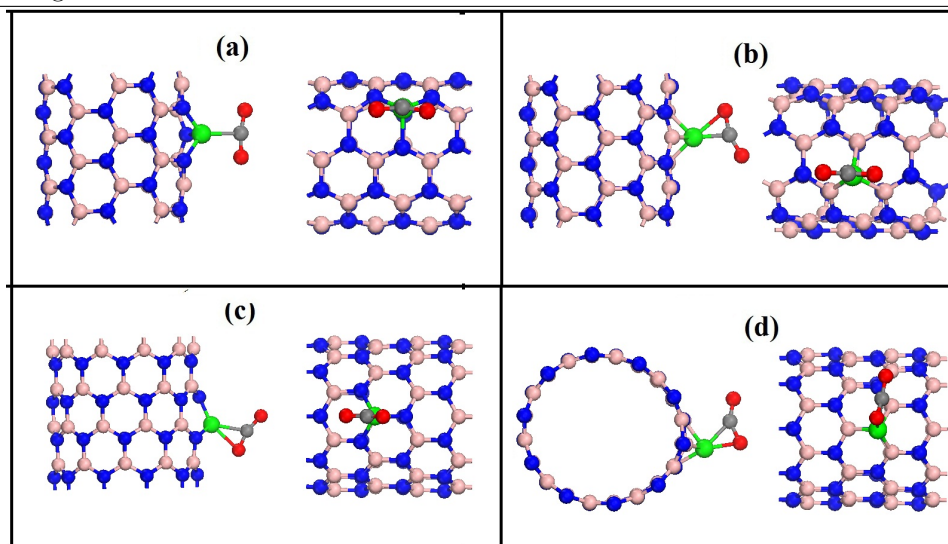


Figura 5.12: Visão frontal e lateral dos nanotubos de BN dopados com o átomo de cobalto interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>: (a) BNNT(5,5)Co<sub>B</sub>, (b) BNNT(5,5)Co<sub>N</sub>, (c) BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>. O BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> foi colocado em uma posição diferente em relação aos demais para evidenciar a ligação entre a molécula e o átomo de cobalto.

sendo também observado um aumento em média de 0,2 Å para o BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>. Dentro deste contexto, o nanotubo que sofreu maiores mudanças com relação ao comprimento de ligação entre o átomo de cobalto e seus primeiros vizinhos foi o BNNT(5,5)Co<sub>B</sub>, com uma variação de 0,3 Å em relação ao caso em que o nanotubo encontrava-se isolado. De forma semelhante a mudança nos ângulos  $B - Co - B$  e/ou  $N - Co - N$  segue a mesma tendência observada para a variação nos comprimentos de ligação, com o BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> apresentando a maior variação angular que corresponde a uma diferença em média 4,6° em relação a situação em que o nanotubo não interagia com a molécula de CO<sub>2</sub>. Também é possível notar através da tabela 5.3 que a presença da molécula de CO<sub>2</sub> nas proximidades dos nanotubos funcionalizados provoca um leve aumento na distorção radial, sendo caracterizado pelo afastamento do átomo de cobalto em relação a superfície do nanotubo (*bump*), e como consequência uma maior deformação dos nanotubos em relação a sua forma original. Os dados da tabela mostram que os BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> e BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> apresentam uma deformação radial de 0.4 Å em relação a situação original.

Entendemos que entre todos os parâmetros apresentados na tabela 5.3 a energia de ligação é o ponto chave para avaliarmos a eficiência destes nanotubos com relação



a adsorção da molécula de CO<sub>2</sub>. Tendo em vista esta motivação, os dados da tabela revelam que a energia de ligação é sensível tanto a quiralidade quanto ao sítio de substituição do átomo de cobalto nos nanotubos de BN. Este raciocínio pode ser confirmado observando-se que tanto para o BNNT (5,5) quanto para o BNNT (10,0) a maior energia de ligação ocorre para o caso em que o átomo de cobalto está substituído no sítio do nitrogênio (BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> e BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> ) com energia de ligação de 1,15 eV e 2,57 eV, respectivamente. Este comportamento para o sítio de adsorção em relação aos nanotubos de BN pode ser compreendido levando-se em consideração a diferença de eletronegatividade entre o átomo de nitrogênio e o átomo de boro. Com isto, quando o átomo de cobalto está substituindo um átomo de nitrogênio, ele fica posicionado entre três átomos de boro, que por apresentar menor eletronegatividade do que o átomo de nitrogênio permite maior concentração de carga sobre o átomo de cobalto, permitindo assim, maior eficiência como centro de adsorção molecular. Deve-se também ressaltar que o valor da energia de adsorção para a interação entre o BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> e a molécula de CO<sub>2</sub>, encontra-se no regime de uma adsorção química, o que torna este tipo de nanotubo adequado para compor superfícies interagentes na técnica de adsorção molecular.

A comparação dos valores para a energia de ligação entre as duas quiralidades consideradas neste momento revela que a quiralidade *zig-zag* representada pelo BNNT (10,0) para os dois sítios de substituição, apresenta maior valor do que a quiralidade *armchair* representada pelo BNNT (5,5). Este fato também foi evidenciado no capítulo anterior para os nanotubos de carbono, onde observamos que o SWNT (10,0) de quiralidade *zig-zag* apresentou maior energia de ligação do que os SWNT (5,5) e SWNT (10,10), ambos apresentando quiralidade *armchair*. Comparando os valores da energia de ligação para os nanotubos de BN com os valores apresentados para os nanotubos de carbono (tabela 4.3 do capítulo anterior), observamos que para o caso em que o átomo de cobalto substitui o átomo nitrogênio (BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> e BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> ), os BNNTs apresentam valores que chegam a ser aproximadamente quatro vezes maior do que a energia de ligação dos correspondentes tubos de carbono. Entretanto para o caso em que o átomo de cobalto substitui o átomo de boro (BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> e BNNT(10,0)Co<sub>B</sub>) os valores para a energia de ligação chegam a ser inferiores aos resultados obtidos para alguns tubos de carbono. Esta informação revela que a espécie de nanotubo é um fator importante para o processo de adsorção molecular e também que para nanotubos formados por diferentes

espécies químicas o sítios de adsorção exercem uma influência poderosa sobre este processo de adsorção. Tais resultados e conclusões nos permitem estabelecer como perspectiva futura a análise de outras espécies de nanotubos para o processo de adsorção molécula de CO<sub>2</sub>, além de outras espécies moleculares.

A transferência de carga entre a molécula e os nanotubos funcionalizados é apresentada na última linha da tabela, sendo observado que a transferência de carga ocorre do nanotubo (especificamente do átomo de cobalto) para a molécula de CO<sub>2</sub>. Também é possível observar que a transferência de carga segue a mesma linha de raciocínio já estabelecida para a energia de ligação, com os BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> e BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> apresentando maior compartilhamento de carga com a molécula de CO<sub>2</sub> pelo motivo já apresentado anteriormente.

Propriedades	BNNT(5,5)Co <sub>B</sub>	BNNT(5,5)Co <sub>N</sub>	BNNT(10,0)Co <sub>B</sub>	BNNT(10,0)Co <sub>N</sub>
Ligação Co – N				
Co – N1/Co – N2/Co – N3 (Å)	1,83/1,84/1,85	———	1,75/1,83/1,84	———
Ligação Co – B				
Co – B1/Co – B2/Co – B3 (Å)	———	1,92/1,94/1,93	———	1,94/1,94/1,83
Ângulo N – Co – N				
N1 – Co – N2/N2 – Co – N3 N3 – Co – N1 (°)	88,71/96,65/98,82	———	100,67/97,70/99,08	———
Ângulo B – Co – B				
B1 – Co – B2/B2 – Co – B3 B3 – Co – B1 (°)	———	81,53/84,01/82,94	———	84,41/87,92/88,33
Distorção Radial do Co (Å)	0,89	1,21	0,84	1,20
E <sub>b</sub> (eV)	-0,69	-1,15	-0,72	-2,57
D (Å)	2,00	1,87	1,85	1,90
ΔQ (e)	0,29	0,36	0,32	0,48

Tabela 5.3: Parâmetros estruturais para os BNNTs dopados com o átomo de cobalto interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>.

Na Fig5.13 apresentamos a curva da energia de ligação para a interação entre os nanotubos de BN funcionalizados e a molécula de CO<sub>2</sub>. Esta curva foi construída mantendo-se as estruturas fixas e variando a distância entre o átomo de carbono da molécula de CO<sub>2</sub> e o átomo de cobalto substitucional nos nanotubos, desde a região assintótica até a região de forte interação, utilizando o mesmo procedimento descrito para os SWNTs. Podemos visualizar na figura o efeito da funcionalização sobre o processo de adsorção molecular, confirmando o que foi afirmado sobre o fato da substituição do átomo de nitrogênio nos BNNTs fornecer maiores valores para a energia de adsorção da molécula

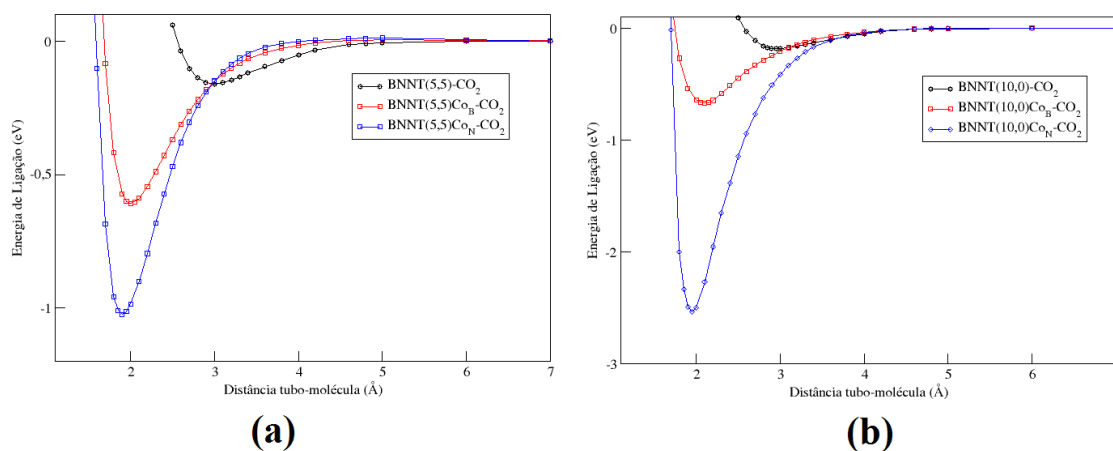


Figura 5.13: (a) Curvas da energia de ligação para a interação entre o BNNT (5,5) funcionalizado e a molécula de  $\text{CO}_2$  e (b) curvas da energia de ligação para a interação entre o BNNT (10,0) funcionalizado interagindo com a molécula de  $\text{CO}_2$ .

A Fig5.14 apresenta uma comparação das curvas para os nanotubos de carbono e BN que apresentaram os maiores valores para a energia de ligação com a molécula de  $\text{CO}_2$ . Podemos perceber que a diferença de energia entre as duas curvas na região de mínimo é bem acentuada, o que coloca os BNNTs como sistemas mais eficientes para a tarefa de adsorção da molécula de  $\text{CO}_2$  em relação aos SWNTs. Com relação a este fato podemos, em um trabalho futuro, avaliar a capacidade de adsorção dos nanotubos de BN em relação a nanotubos de outras espécies químicas e descobrir se esta espécie de nanotubo se apresenta como a melhor opção para esta tarefa frente a nanotubos de outras espécies químicas que podem ser produzidos em laboratório. Neste sentido, um artigo recente [170] avaliou a capacidade de adsorção da molécula de monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) por nanotubos de várias espécies químicas, tais como: nanotubos de nitreto de boro, nitreto de alumínio, fosfato de boro e fosfato de alumínio. Utilizando cálculos da teoria do funcional da densidade através do funcional B3LYP os autores do trabalho avaliaram a interação destes nanotubos não funcionalizados com a molécula  $\text{CO}$ . Considerando apenas um fragmento de cada nanotubo e saturando suas terminações com átomos de hidrogênio, os autores afirmam que os nanotubos de nitreto de alumínio apresentam melhor eficiência para a adsorção da molécula em relação aos demais nanotubos pesquisados. Considerando

as particularidades desta pesquisa em relação aos procedimentos de cálculos adotados nesta tese, acreditamos ser possível realizar um trabalho futuro onde iremos considerar o processo de funcionalização em cada nanotubo e a capacidade de adsorção destes sistemas para diversas moléculas, incluindo a molécula de CO<sub>2</sub>.

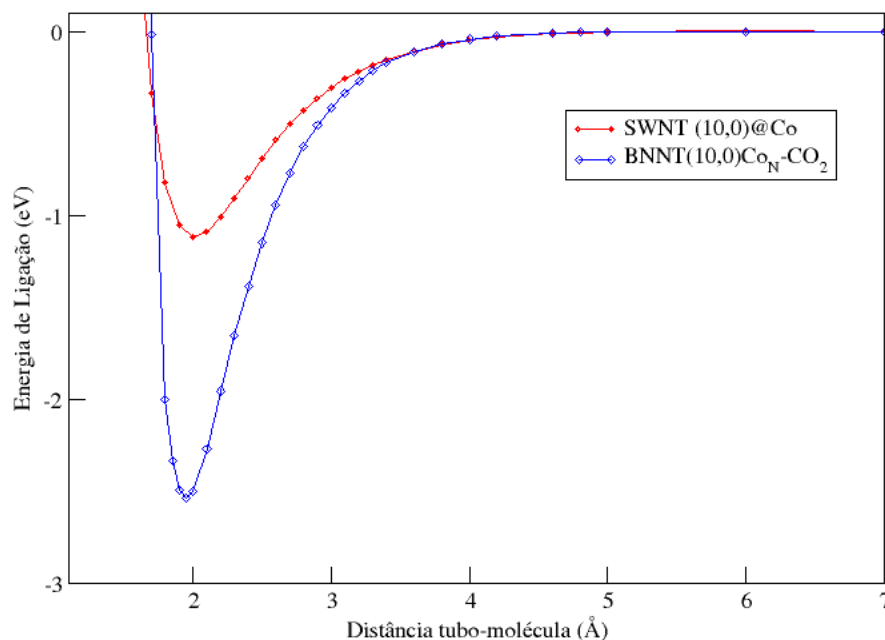


Figura 5.14: Comparação entre a curva da energia de ligação para o SWNT (10,0) funcionalizado e o BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>.

### 5.4.2 Propriedades Eletrônicas

Esta subseção é dedicada à análise das propriedades eletrônicas dos nanotubos de BN dopados com o átomo de cobalto interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. Com base nesta motivação, a Fig5.15 apresenta a estrutura de bandas para o BNNT (5,5) dopado com o átomo de cobalto na situação em que o nanotubo encontra-se isolado (Fig5.15 (a) e (c)) e interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> (Fig5.15 (b) e (d)). Comparando as figuras observamos um deslocamento vertical para cima do nível de Fermi, em virtude da transferência de carga que ocorre do nanotubo dopado para a molécula de CO<sub>2</sub>. Para o BNNT(5,5)Co<sub>B</sub>, por exemplo, o nível de Fermi desloca-se 0,38 eV em relação ao caso em que o nanotubo encontra-se isolado, sendo também possível observar para este tubo o aparecimento de um nível bem localizado acima do nível de Fermi, como resultado da

hibridização dos orbitais provenientes da molécula e do átomo de cobalto na região do defeito. Para o BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> o deslocamento do nível de Fermi é de 0,66 eV em virtude da maior disponibilidade de carga sobre o átomo de cobalto. Neste caso, o fato que nos chama atenção está relacionado à grande concentração de níveis na região de valência, em virtude da quebra de degenerescência provocada pela forte interação entre o nanotubo e a molécula de CO<sub>2</sub>.

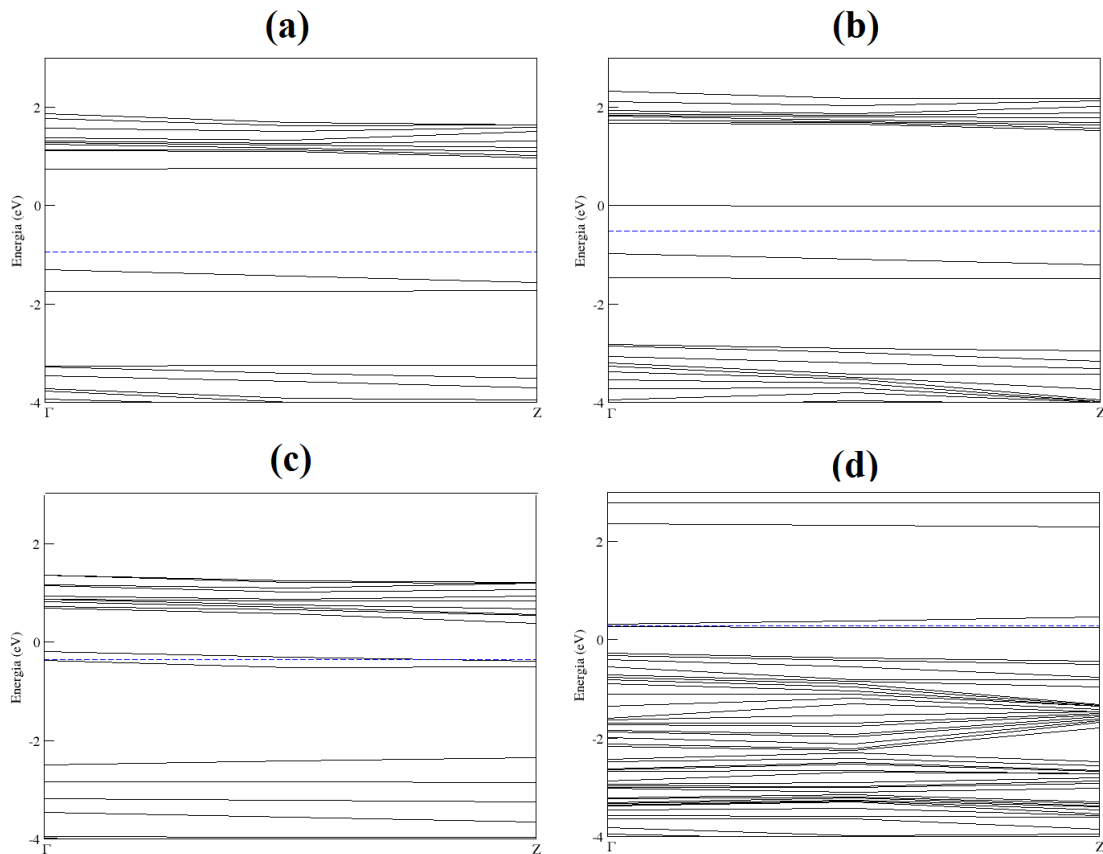


Figura 5.15: Estrutura de bandas para o nanotubo de BN (5,5): (a) BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> e (c) BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> isolados; (b) BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> e (d) BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. Nesta figura a linha tracejada representa o nível de Fermi.

Da mesma forma, apresentamos na Fig5.16 a estrutura de bandas para o BNNT (10,0) dopado com o átomo de cobalto na situação em que os sistemas encontram-se isolados (Fig5.16 (a) e (c)) e interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> (Fig5.16 (b) e (d)). Da mesma forma que foi avaliado para o BNNT (5,5), a transferência de carga do nanotubo dopado para a molécula de CO<sub>2</sub> provoca um deslocamento vertical para cima do nível

de Fermi. Sendo assim, para o BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> o nível de Fermi desloca-se 0,4 eV em relação ao caso em que o nanotubo encontra-se isolado, sendo apresentado como ponto de destaque o aparecimento de um nível isolado na região de condução e próximo ao nível de Fermi. Para o BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>, o deslocamento do nível de Fermi é de 0,9 eV com uma conseqüente deslocamento de níveis da banda de condução para a banda de valência. Em ambos os casos, é possível observar uma quebra de degenerescência dos níveis que se encontram na banda de valência.

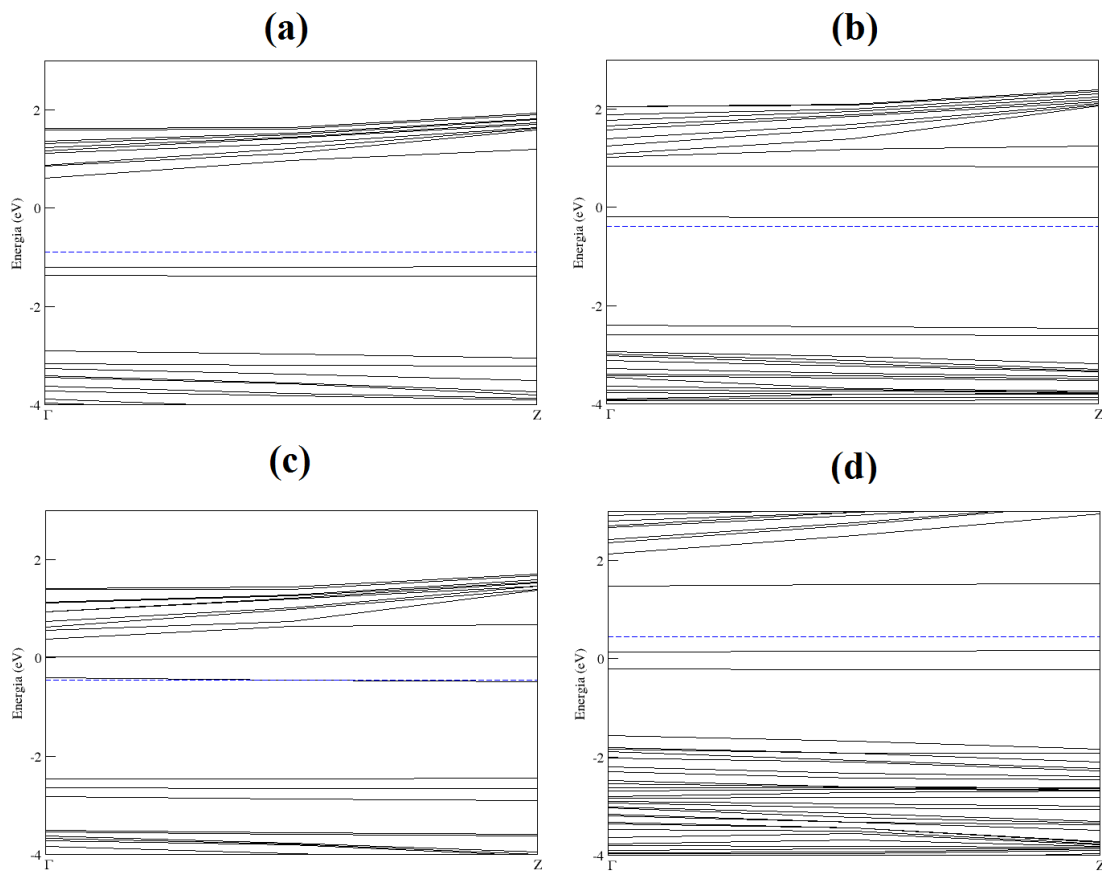


Figura 5.16: Estrutura de bandas para o nanotubo de BN (10,0): (a) BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e (c) BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> isolados; (b) BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. Nesta figura a linha tracejada representa o nível de Fermi.

A Fig5.17 por sua vez, apresenta a DOS para os nanotubos de BN (5,5) e (10,0) dopados e isolados (linha preta contínua) e dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> (linha vermelha tracejada) para os dois sítios de substituição analisados. A figura reforça as modificações ocorridas próximas ao nível de Fermi nas quatro situações

discutidas no trabalho. A interação dos orbitais provenientes da molécula provoca o surgimento/modificação nos níveis próximos ao nível de Fermi na região de condução e uma conseqüente redução no gap das estruturas em relação ao caso em que o nanotubo encontra-se isolado. Avaliando a diferença do gap para os nanotubos dopados interagindo com molécula de CO<sub>2</sub> e os nanotubos isolados, encontramos que para o BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> ocorre uma redução de 0,73 eV, enquanto para o BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> esta redução foi de 0,48 eV. Para estes nanotubos esta redução no gap se justifica em virtude da modificação dos estados próximos ao nível de Fermi como resultado da presença da molécula de CO<sub>2</sub>. O BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> continua apresentando o mesmo comportamento evidenciado anteriormente, com uma pequena quantidade adicional de estados próximos ao nível de Fermi, e uma conseqüente redução de 0,4 eV. O BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> apresenta um comportamento diferente em relação aos demais, sendo que neste caso observamos um aumento no nível de Fermi para 1,09 eV. Mostra-se oportuno comentar que esta modificação observada no gap dos nanotubos de BN pode ser utilizada como um importante parâmetro para a construção de sensores capazes de detectar espécies moleculares específicas [168]. Esta afirmação se justifica tendo em vista que a condutância elétrica de materiais semicondutores está relacionada ao gap deste materiais, sendo portanto óbvio que uma alteração no gap dos BNNTs irá resultar na alteração de um parâmetro que pode ser percebido através da construção de um sistema eletrônico para tal finalidade.

Na Fig5.18 apresentamos a PDOS para os nanotubos de BN (5,5) e (10,0) dopados com o átomo de cobalto e interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. Podemos observar na Fig5.18, que para os BNNTs a densidade de estados próxima ao nível de Fermi é um resultado da interação entre os orbitais *s*, *p* e *d*, o que significa que embora a carga esteja mais deslocada em direção ao átomo de oxigênio (devido a maior eletronegatividade deste em relação ao átomo de cobalto) o resultado de forma geral implica em um “compartilhamento” de carga entre a molécula de CO<sub>2</sub> e os nanotubos dopados com o átomo de cobalto. Este resultado é completamente diferente do que foi observado para os SWNTs, uma vez que para esta espécie de nanotubo, foi verificado uma redução acentuada dos estados relacionados aos orbitais *d* próximos ao nível de Fermi. Sendo assim, acreditamos que este “compartilhamento” de carga entre os nanotubos dopados e a molécula de CO<sub>2</sub> justifica a maior energia de ligação para o caso dos BNNTs em relação aos tubos de

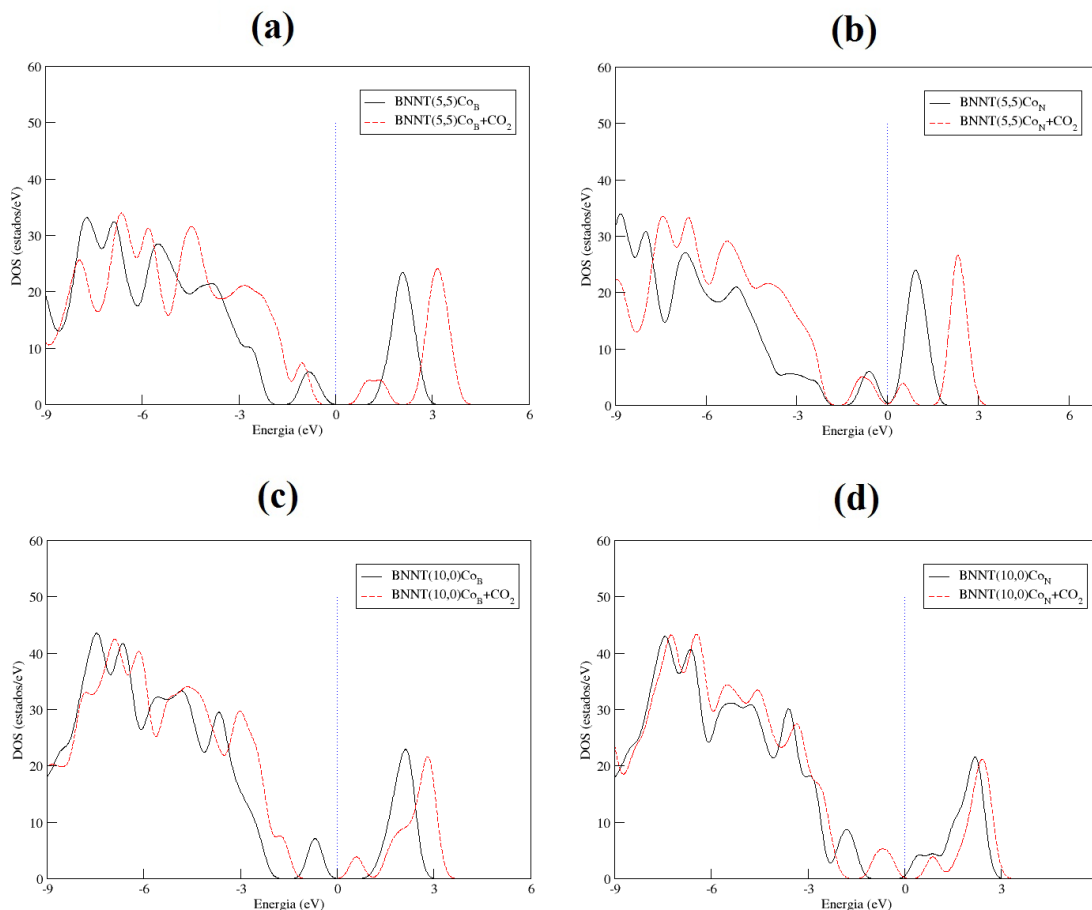


Figura 5.17: DOS para os nanotubos dopados e isolados (linha preta continua) e dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> (linha vermelha tracejada): (a) BNNT(5,5)Co<sub>B</sub>, (b) BNNT(5,5)Co<sub>N</sub>, (c) BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>. Nesta figura optamos por colocar os níveis de Fermi (linha vertical pontilhada) no mesmo ponto para evidenciar as diferenças encontradas nas duas situações analisadas.

carbono.

Por fim, na Fig5.19 apresentamos a densidade de carga total para os BNNT (5,5) (Fig5.19 (a) e (b)) e BNNT (10,0) (Fig5.19 (c) e (d)) dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. Esta figura confirma a natureza das ligações coordenadas envolvendo o átomo de cobalto substitucional e a molécula de CO<sub>2</sub>, com relação ao que foi comentado na seção anterior. Sendo assim, a exemplo do que foi observado para o nanotubo de carbono (10,0), os BNNT(5,5)Co<sub>N</sub>, BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> apresentam uma densidade de carga que envolve o átomo de cobalto substitucional e os átomos de carbono e oxigênio da molécula, sendo reconhecida como uma ligação coordenada *side-on*, cujo



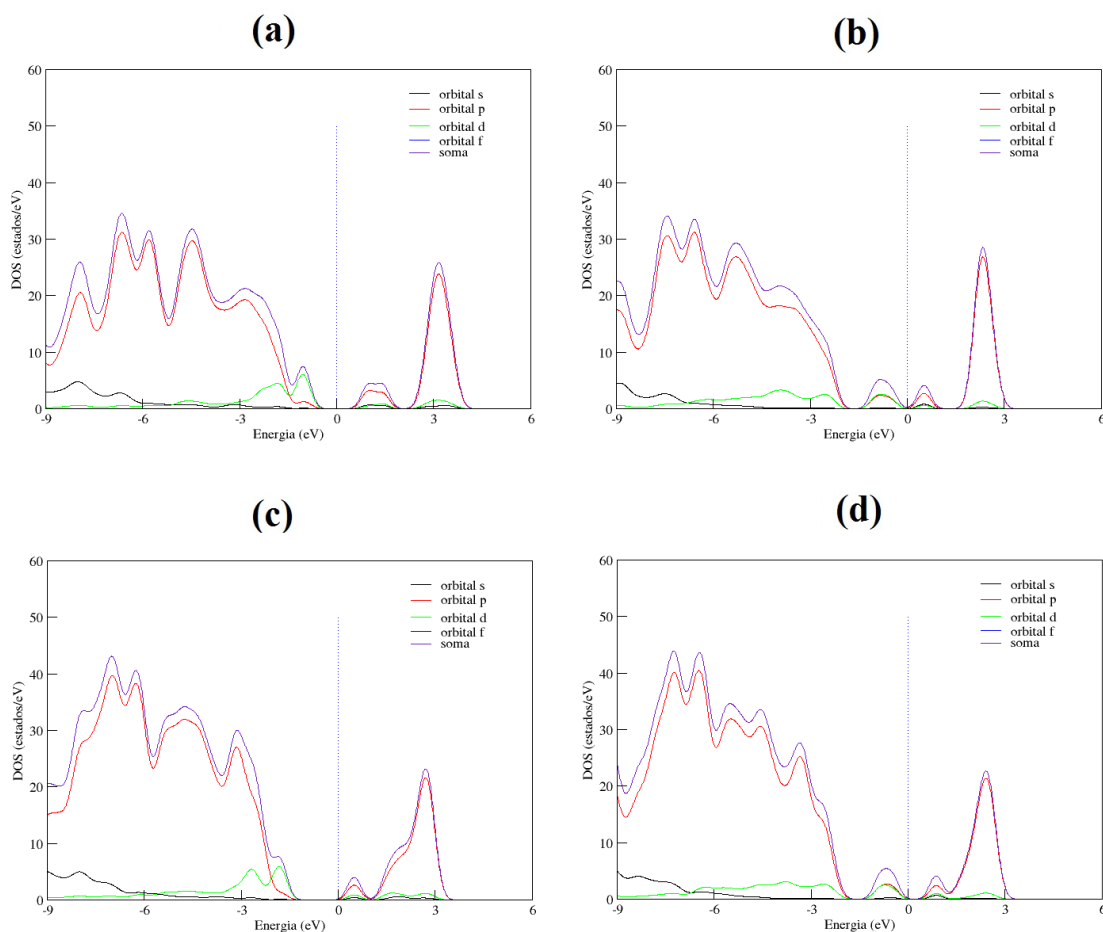


Figura 5.18: PDOS para os nanotubos de BN dopados com o átomo de cobalto interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>: (a) BNNT(5,5)Co<sub>B</sub>, (b) BNNT(5,5)Co<sub>N</sub>, (c) BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>. Nesta figura a linha pontilhada representa o nível de Fermi.

mecanismo de coordenação permite maior acoplamento entre as partes envolvidas na ligação, como comentamos anteriormente. O BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> por sua vez, foi o único sistema cuja densidade de carga envolve apenas o átomo de cobalto substitucional e o átomo de carbono da molécula, sendo reconhecida como uma ligação coordenada C, a qual de acordo com o trabalho de Morokuma apresenta menor instabilidade para o acoplamento eletrônico das partes envolvidas na ligação. Este fato explica por que o BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> apresenta menor energia de ligação entre todos os outros casos estudados.

Uma vez finalizados os comentários sobre a parte eletrônica para a interação entre os nanotubos de BN dopados e a molécula de CO<sub>2</sub>, passaremos a apresentar os comentários relacionados a parte vibracional.

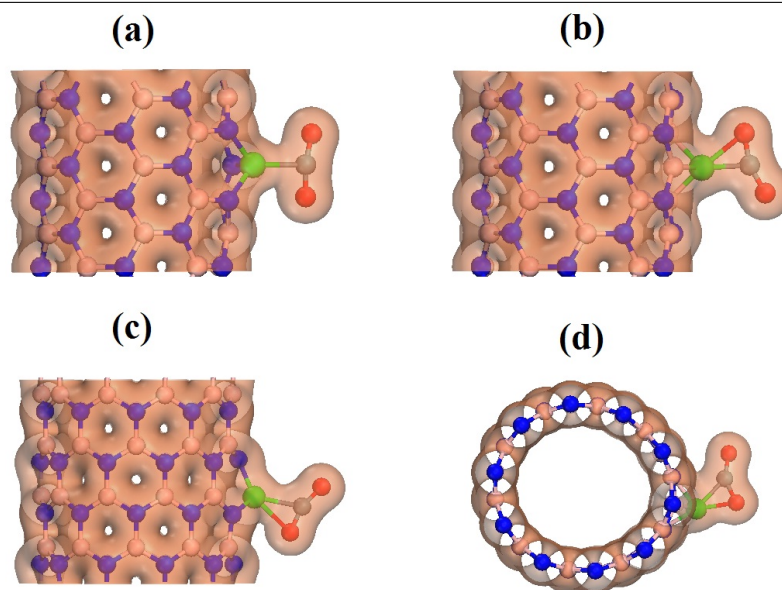


Figura 5.19: Densidade de carga para os nanotubos de BN dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>: (a) BNNT(5,5)Co<sub>B</sub>, (b) BNNT(5,5)Co<sub>N</sub>, (c) BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e (d) BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>. Nesta figura os tubos foram colocados em perspectivas diferentes com o objetivo de facilitar a visualização da densidade de carga envolvendo o átomo de cobalto e a molécula de CO<sub>2</sub>.

## 5.5 Resultados da Parte Nuclear

Nesta seção iremos apresentar os resultados das propriedades dinâmicas, advindos da resolução da equação de Schrödinger nuclear, para os nanotubos de BN puros e/ou funcionalizados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>. O procedimento para calcular as energias eletrônicas foi o mesmo adotado para os SWNTs, não sendo necessário repetí-lo novamente. As curvas apresentadas nas Fig5.2 e Fig5.13 apresentam o potencial de interação entre a molécula e os nanotubos de BN estudados. Para a determinação das propriedades rovibracionais dos sistemas, estas curvas foram ajustadas utilizando-se a função de Rydberg de grau 10 (equação ??) , da mesma forma como fizemos para os nanotubos de carbono. Sendo assim, na próxima subseção, os resultados obtidos para a parte rovibracional dos nanotubos de BN são apresentados.

### 5.5.1 Propriedades Rovibracionais

Os ajustes das CEPs utilizando a função de Rydberg de grau 10 apresentada na equação 4.3 fornece os melhores coeficientes para a fórmula analítica da energia potencial. Estes coeficientes estão indicados nas tabelas 5.4 para os nanotubos puros e funcionalizados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>, respectivamente.

Coefficients ( $\text{\AA}^{-k}$ )	BNNT(5,5)	BNNT(5,5)Co <sub>B</sub>	BNNT(5,5)Co <sub>N</sub>	BNNT(10,0)	BNNT(10,0)Co <sub>B</sub>	BNNT(10,0)Co <sub>N</sub>
C <sub>1</sub>	0,4010528x10 <sup>1</sup>	0,5232746x10 <sup>1</sup>	0,4600582x10 <sup>1</sup>	0,4567201x10 <sup>1</sup>	0,6115366x10 <sup>1</sup>	0,7040093x10 <sup>1</sup>
C <sub>2</sub>	0,5030727x10 <sup>1</sup>	0,9369224x10 <sup>1</sup>	0,5677401x10 <sup>1</sup>	0,7005336x10 <sup>1</sup>	0,1441551x10 <sup>2</sup>	0,1816739x10 <sup>2</sup>
C <sub>3</sub>	0,1732614x10 <sup>1</sup>	0,1411859x10 <sup>2</sup>	0,6954038x10 <sup>1</sup>	0,1063563x10 <sup>2</sup>	0,1539079x10 <sup>2</sup>	0,2356444x10 <sup>2</sup>
C <sub>4</sub>	0,3538602x10 <sup>1</sup>	0,1262842x10 <sup>2</sup>	0,6161214x10 <sup>1</sup>	0,1408899x10 <sup>2</sup>	0,1261757x10 <sup>2</sup>	0,2091481x10 <sup>2</sup>
C <sub>5</sub>	0,1570261x10 <sup>2</sup>	-0,1994591x10 <sup>2</sup>	-0,1954557x10 <sup>2</sup>	-0,1239502x10 <sup>2</sup>	0,5521242x10 <sup>2</sup>	0,1418446x10 <sup>3</sup>
C <sub>6</sub>	-0,6353567x10 <sup>1</sup>	0,1075792x10 <sup>2</sup>	-0,1865900	-0,5775726x10 <sup>1</sup>	0,3535850x10 <sup>2</sup>	0,3083373x10 <sup>2</sup>
C <sub>7</sub>	-0,2287133x10 <sup>2</sup>	0,6586673x10 <sup>2</sup>	0,5043954x10 <sup>2</sup>	0,3746132x10 <sup>2</sup>	-0,8246642x10 <sup>2</sup>	-0,4739153x10 <sup>3</sup>
C <sub>8</sub>	0,2267056x10 <sup>2</sup>	-0,9270648x10 <sup>2</sup>	-0,5766459x10 <sup>2</sup>	-0,3842283x10 <sup>2</sup>	0,7531488x10 <sup>2</sup>	0,8008445x10 <sup>3</sup>
C <sub>9</sub>	-0,7336704x10 <sup>1</sup>	0,4957445x10 <sup>2</sup>	0,2504332x10 <sup>2</sup>	0,1522006x10 <sup>2</sup>	-0,2135814x10 <sup>2</sup>	-0,4811759x10 <sup>3</sup>
C <sub>10</sub>	0,7945204	-0,9315078x10 <sup>1</sup>	-0,3925971x10 <sup>1</sup>	-0,1905156x10 <sup>1</sup>	0,7613046x10 <sup>1</sup>	0,1169292x10 <sup>3</sup>

Tabela 5.4: Coeficientes para o ajuste das CEPs para os nanotubos de BN puros e dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>.

As diferenças nos valores dos coeficientes apresentados através da tabela 5.4 resumem as diferenças encontradas nas curvas de energia potencial como apresentado nas Fig5.2 e Fig5.13. Esclarecemos que a curva de energia potencial para os BNNTs puros interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> poderia ser bem descrita com um número menor de coeficientes, por ser uma curva relativamente simples e apresentar um mínimo relativamente baixo. Entretanto para tratar da interação dos BNNTs dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> é necessário um número maior de coeficientes, tendo em vista que próximo a região do mínimo a curva destes sistemas tende a apresentar regiões mais acentuadas, dificultando sua descrição com um número menor de coeficientes. Levando-se em conta este esclarecimento, podemos utilizar os valores dos coeficientes apresentados para construir a forma analítica da energia potencial e então resolver a equação de Schrodinger nuclear para determinar as propriedades vibracionais de interesse. Seguindo este procedimento, a tabela 5.5 apresenta os resultados para os 10 primeiros estados vibracionais dos nanotubos puros e/ou funcionalizados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>.

Lembramos que, uma vez que a massa dos nanotubos de BN é cerca de 20 vezes maior do que a massa da molécula de CO<sub>2</sub>, devemos imaginar o centro de massa do

$\nu$	BNNT(5,5)-CO <sub>2</sub>	BNNT(5,5)Co <sub>B</sub> -CO <sub>2</sub>	BNNT(5,5)Co <sub>N</sub> -CO <sub>2</sub>	BNNT(10,0)-CO <sub>2</sub>	BNNT(10,0)Co <sub>B</sub> -CO <sub>2</sub>	BNNT(10,0)Co <sub>N</sub> -CO <sub>2</sub>
0	39,09	92,09	127,29	43,99	95,25	231,77
1	115,42	272,05	377,76	127,05	283,54	692,39
2	188,44	447,47	623,17	204,96	467,85	1148,42
3	258,23	618,96	863,90	279,28	648,51	1599,78
4	324,83	786,90	1100,29	350,96	825,74	2046,32
5	388,36	951,54	1332,61	420,49	999,62	2487,83
6	449,03	1113,02	1561,10	488,12	1170,11	2924,08
7	507,15	1271,39	1785,93	553,97	1337,08	3354,86
8	563,08	1426,68	2007,23	618,07	1500,38	3779,94
9	617,18	1578,86	2225,12	680,42	1659,85	4199,10
10	669,71	1727,90	2439,65	741,02	1815,35	4612,17

Tabela 5.5: Energias Vibracionais para os nanotubos de BN puros e dopados com cobalto para a interação com a molécula de CO<sub>2</sub>.

sistema posicionado próximo ao centro de massa do nanotubo, e portanto, a dinâmica do sistema ocorrendo como se nanotubo estivesse parado e a molécula estivesse vibrando em relação ao seu centro de massa. Com base nisto, podemos verificar da tabela 5.5 que os valores para a energia vibracional da molécula segue a mesma lógica apresentada para a energia de ligação, sendo os valores obtidos para os BNNTs dopados maiores do que os valores encontrados para os mesmos nanotubos puros. Sendo assim, o nanotubo (10,0) de quiralidade *armchair* apresenta maior valor para a energia vibracional do que o nanotubo (5,5) de quiralidade *zig-zag*. Também observamos que os nanotubos BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> e BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> apresentam maiores valores para a energia vibracional do que os respectivos BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> e BNNT(10,0)Co<sub>B</sub>, tendo em vista a influência dos átomos primeiros vizinhos sobre o átomo de cobalto como comentado na seção anterior. A comparação dos valores desta tabela com os valores da tabela 4.6 para os SWNTs também revela que as energias vibracionais para os BNNTs é bem superior em relação ao caso dos nanotubos de carbono, exatamente como revela a Fig5.14 que apresenta a comparação entre as curvas de energia potencial para o SWNT (10,0) dopado com o átomo de cobalto e o BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>. Como explicado anteriormente esta diferença observada entre os tubos de carbono e BN está relacionada ao fato que para os últimos a carga entre a molécula o nanotubo não é simplesmente doada, como ocorre para os SWNTs, mas ocorre um “compartilhamento” que tende a reforçar a ligação química entre as partes envolvidas na ligação química.

Na tabela 5.6 apresentamos o *shift*, a mudança no espectro de transição para

os nanotubos de BN puros e/ou dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> levando-se em consideração a diferença entre as linhas da tabela 5.5 para uma dada coluna. Os resultados desta tabela, mostram que o *shift* para o vermelho é acompanhado por uma diminuição na distância de equilíbrio entre a molécula e os nanotubos de BN dopados (ver tabela tab5.2), o que significa, que a interação molecular é maior para os nanotubos dopados do que para os nanotubos puros, uma vez que a presença do átomo de cobalto como agente funcionalizador exerce um papel importante no processo de adsorção da molécula de CO<sub>2</sub>, da mesma forma como observado para os SWNTs. Também ressaltamos que, o *shift* apresentado na tabela 5.6 encontra-se na região do infravermelho no espectro eletromagnético, como esperado para interações moleculares. Outro ponto que deve ser abordado com relação as informações apresentadas na tabela 5.6 é que a dopagem afeta fortemente o espectro de transição no sentido de aumentar as energias entre os níveis excitados, sendo este ponto, um resultado direto do aprofundamento do poço de potencial como apresentado nas curvas de energia potencial (Fig5.13). Outro ponto que nos chama atenção refere-se ao fato das transições na quiralidade *zig-zag* serem mais energéticas do que as transições observadas na quiralidade *armchair*, como consequência dos maiores valores para a energia vibracional da molécula de acordo com as informações apresentadas na tabela 5.5.

$\nu$	BNNT(5,5)-CO <sub>2</sub>	BNNT(5,5)Co <sub>B</sub> -CO <sub>2</sub>	BNNT(5,5)Co <sub>N</sub> -CO <sub>2</sub>	BNNT(10,0) (cm <sup>-1</sup> )	BNNT(10,0)Co <sub>B</sub> -CO <sub>2</sub>	BNNT(10,0)Co <sub>N</sub> -CO <sub>2</sub> .
0 - 1	76,33	179,96	250,47	83,06	188,29	460,62
1 - 2	73,02	175,42	245,41	77,91	184,31	456,03
2 - 3	69,79	171,49	240,73	74,32	180,66	451,36
3 - 4	66,60	167,94	236,39	71,68	177,23	446,54
4 - 5	63,53	164,64	232,32	69,53	173,88	441,51
5 - 6	60,67	161,48	228,49	67,63	170,49	436,25
6 - 7	58,12	158,37	224,83	65,85	166,97	430,78
7 - 8	55,93	155,29	221,13	64,10	163,30	425,08
8 - 9	54,10	152,18	217,89	62,35	159,47	419,16
9 - 10	52,53	149,04	214,53	60,60	155,50	413,07

Tabela 5.6: *Shift* do espectro de transição entre o nível fundamental e os níveis excitados para os nanotubos de BN puros e/ou dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>.

Por fim, aplicando-se a equação 3.94, obtemos os valores das constantes espectroscópicas para a interação entre os nanotubos de BN puros e/ou funcionalizados e a molécula de CO<sub>2</sub>. A tabela 5.7 apresentam os valores das constantes espectroscópicas para os nanotubos de BN puros e/ou funcionalizados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>,

Spectroscopic constants	BNNT(5,5)	BNNT(5,5)Co <sub>B</sub>	BNNT(5,5)Co <sub>N</sub>	BNNT(10,0)	BNNT(10,0)Co <sub>B</sub>	BNNT(10,0)Co <sub>N</sub>
$\omega_e(cm^{-1})$	79,6765	185,0764	255,9174	89,7255	192,6107	465,111
$\omega_e x_e(cm^{-1})$	1,6922	2,7222	2,8298	3,7563	2,2535	2,2221
$\omega_e y_e(cm^{-1})$	0,00965	0,10067	0,06572	0,26174	0,05768	-,01526
$\alpha_e(cm^{-1})$	0,0003	0,00163	0,0004	0,0012	0,0002	0,0003
$\gamma_e(cm^{-1})$	-5,2063x10 <sup>-5</sup>	5,3221x10 <sup>-5</sup>	1,8543x10 <sup>-5</sup>	5,6580x10 <sup>-5</sup>	-5,2871x10 <sup>-5</sup>	-2,3347x10 <sup>-5</sup>

Tabela 5.7: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais para os nanotubos de BN puros e dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>

Comparando os valores na tabelas acima, verificamos que o valor da constante de frequência vibracional  $\omega_e$  é bem maior nos nanotubos dopados em relação aos puros, especialmente para os casos em que a dopagem ocorre de forma que o átomo de cobalto substitui o átomo de nitrogênio, o que demonstra o efeito do processo de dopagem e do sítio de substituição sobre o movimento vibracional da molécula. Adicionalmente, a comparação das informações apresentadas nesta tabela com as da tabela 4.9 para os SWNTs, demonstra que o valor da constante vibracional  $\omega_e$  é maior para os BNNTs em relação aos tubos de carbono, o que mostra que as frequências relacionadas a interação dos nanotubos de BN dopados interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub> são mais harmônicas dos que a interação para os respectivos tubos de carbono. Observa-se também que os valores das constantes relacionadas ao movimento rovibracional ( $\alpha_e$  e  $\gamma_e$ ) são pequenos tanto para os nanotubos puros quanto para os tubos dopados, o que demonstra que os modos vibracionais e rotacionais são pouco acoplados, e portanto, reforça o fato do modelo utilizado para tratar as interações dinâmicas fornecer resultados em um regime fisicamente aceitável. Da mesma forma como foi observado para os tubos de carbono, ainda não existem estudos experimentais que tratem do valor destas constantes para os casos dos BNNTs puros ou dopados com o átomo de cobalto como apresentamos neste trabalho. Entretanto, acreditamos que o valor destas constantes pode se tornar um parâmetro útil a ser utilizado futuramente como ferramenta para se determinar o tipo de dopante e a molécula que está sendo adsorvida pelo correspondente nanotubo. Um estudo mais detalhado envolvendo tais constantes espectroscópicas em sistemas envolvendo nanotubos de carbono e BN será colocado como perspectiva futura.

### 5.5.2 Conclusões

A determinação das propriedades eletrônicas e vibracionais de nanotubos de nitreto de boro de parede única (BNNT) dopados substitucionalmente com o átomo de cobalto, interagindo com uma molécula de CO<sub>2</sub> foi o objetivo principal deste capítulo. Para alcançar este objetivo utilizamos os BNNT (5,5) e BNNT (10,0) que apresentam quiralidades diferentes e diâmetros semelhantes, com o propósito de avaliar como o parâmetro quiralidade poderia influenciar o processo de adsorção da molécula de dióxido de carbono. Tendo em vista o fato dos BNNTs serem formados por átomos nitrogênio e boro em igual proporção, realizamos o processo de dopagem levando-se em consideração o sítio substitucional como um parâmetro que poderia alterar a capacidade de adsorção da molécula nos sistemas tubulares estudados.

Semelhante ao que ocorreu para os SWNTs, a interação da molécula de CO<sub>2</sub> com os nanotubos de BN puros (não funcionalizados) ocorreu dentro de um regime de adsorção física, com forças tipo van der Waals intermediando o processo. Para este caso tanto o BNNT (5,5) quanto o BNNT (10,0) apresentaram valores muito próximos para a energia de adsorção da molécula, não sendo possível verificar qualquer tipo de tendência definida em relação ao tipo de quiralidade considerada.

A dopagem substitucional do átomo de cobalto nos nanotubos de BN revelou resultados mais interessantes. Em primeiro lugar, deformações locais são observadas na região em que o átomo de cobalto é substituído com uma consequente deformação estrutural na direção radial dos tubos. Associado a estas modificações estruturais, observa-se alterações nas propriedades eletrônicas dos nanotubos de BN dependentes do sítio de substituição considerados. Para o caso em que o átomo de cobalto substitui um átomo de boro (tanto para o BNNT (5,5) quanto para o BNNT (10,0)) ocorre uma transferência de carga mais acentuada para o nanotubo, tendo em vista a grande eletronegatividade dos átomos de nitrogênio como primeiros vizinhos ao átomo de cobalto. De forma específica, os BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> e BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> são marcados pelo aparecimento de níveis na região da banda de valência enquanto para o BNNT(5,5)Co<sub>N</sub> observa-se o cruzamento de níveis entre a banda de valência e de condução, o que torna o nanotubo uma espécie de semi-metal. Para o BNNT(10,0)Co<sub>N</sub> observa-se que os níveis que surgem entre a banda de valência e a banda de condução ficam muito próximos de cruzar o nível de Fermi, o que

reduz significativamente o gap do BNNT (10,0) puro. A análise da PDOS demonstra que estes estados localizados ao longo do nível de Fermi são resultados da hibridização dos orbitais  $4s$  e  $3d$  do átomo de cobre, com os orbitais  $2p$  dos átomos dos nanotubos, sendo que neste caso a hibridização ocorre com uma transferência de carga parcial entre os orbitais  $s$  e  $d$  do cobre.

Com relação ao processo de interação dos nanotubos BN dopados com a molécula de CO<sub>2</sub> podemos concluir a partir dos resultados apresentados que tal interação, encontra-se no regime de uma adsorção química, com a molécula de CO<sub>2</sub> demonstrando sensibilidade aos fatores quiralidade e sítio de substituição do átomo de cobre. Sendo assim, verificou-se que para o mesmo sítio de substituição os resultados da energia de adsorção para o nanotubo (10,0) de quiralidade *zig-zag* foi superior ao nanotubo (5,5) de quiralidade *armchair*. Quando levamos em consideração o sítio de substituição como parâmetro de análise, verificamos que o caso em que o átomo de cobre substitui o átomo de nitrogênio apresenta melhores resultados para a energia de adsorção do que o caso em que o átomo de cobre substitui o átomo de boro. Tal efeito está relacionado a diferença de eletronegatividade entre o átomo de boro e nitrogênio e pode ser utilizado futuramente como um ponto seletor para se escolher os nanotubos de BN com melhor capacidade para a adsorção da molécula de CO<sub>2</sub>.

Também verificamos que três dos nanotubos de BN dopados (BNNT(5,5)Co<sub>N</sub>, BNNT(10,0)Co<sub>B</sub> e BNNT(10,0)Co<sub>N</sub>) apresentam ligação coordenada *side-on*, sendo que apenas o BNNT(5,5)Co<sub>B</sub> apresentou ligação coordenada C. Apesar das ligações coordenadas encontradas para os nanotubos de BN dopados serem semelhantes as obtidas para os nanotubos de carbono dopados, o ponto de destaque refere-se ao fato destas ligações apresentarem maior compartilhamento de carga entre a molécula e o átomo substitucional para o caso dos nanotubos de nitreto de boro. Tal resultado favorece a formação de um vínculo químico mais forte com a molécula de dióxido de carbono e coloca os nanotubos de BN como melhores candidatos para a adsorção da molécula de CO<sub>2</sub> do que os respectivos nanotubos de carbono.

Por fim, as propriedades vibracionais apresentadas, revelam que as frequências relacionadas ao movimento da molécula em relação ao centro de massa dos nanotubos segue o mesmo padrão da energia de ligação quando os nanotubos estão dopados. Sendo



obtido que as energias vibracionais para os BNNTs são mais harmônicas do que aquelas obtidas para os SWNTs, o que está diretamente relacionado com a maior intensidade da energia de adsorção dos primeiros em relação aos últimos. À semelhança do que foi observado para os SWNTs, ressaltamos que, embora não existam trabalhos experimentais sobre o valor das constantes espectroscópicas para este tipo de interação, acreditamos que os dados fornecidos neste trabalho podem ser úteis na determinação de estruturas de mínima energia envolvendo nanotubos de BN e espécies moleculares diversas.

## Referências Bibliográficas

- [1] J. Goldemberg. *International Academy of the Environment*, 1995.
- [2] J. D. Hofmann, H. J. Butler, P. P. Tans. *Atmospheric Environment*, 43:2084, 2009.
- [3] Convenção do Clima. *Convenção sobre a Mudança do Clima. Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças do Clima*. Unidade de Informações sobre Mudanças do Clima (PNUMA) (IUC), Secretariado Permanente da Convenção. Ministério da Ciência e Tecnologia com apoio do Ministério das Relações Exteriores da República Federativa do Brasil. 1995.
- [4] M. T. Rocha. *As florestas e o carbono*. Curitiba: Imprensa Universitária da UFPR. 1, 2002.
- [5] IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. *Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*, 1996.
- [6] <http://science.howstuffworks.com/environmental/green-science/carbon-capture1.htm> (Último acesso a 13-09-2013).
- [7] <http://www.strath.ac.uk/esru/> (Último acesso a 13-09-2013).
- [8] D. H. Coninck, L. Meyer, E. Rubin. *IPCC Special Report*, (108-119):443, 2005.
- [9] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, I. Wright. *Journal of Environmental Sciences*, 20:14, 2008.
- [10] D. B. Moro. *Captura e Armazenamento de CO<sub>2</sub>*. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- [11] A. A. Olajire. *Energy*, 35:2610, 2010.
- [12] D. Aaron, C. Tsouris. *Separation Science and Technology*, 40:321, 2005.
- [13] P. Pandey, R. S. Chauchan. *Progress in Polymer Science*, 26:853, 2001.

- [14] R. V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher, J. Losch. *Energy Fuels*, 15:279, 2001.
- [15] J. Prezepiórski, M. Skrodzewicz, A. W. Morawski. *Applied Surface Science*, 225:235, 2004.
- [16] R. V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher, J. Poston. *Energy Fuels*, 19:1153, 2005.
- [17] W. Gao, D. Butler, D. L. Tomasko. *Langmuir*, 20:8083, 2004.
- [18] M. L. Gray, Y. Soong, K. J. Champagne, H. Pennline, J. P. Baltrus, R. Khatri, S. S. C. Chuang, T. Filburn. *Fuel Processing Technology*, 86:1449, 2005.
- [19] N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima. *Microporous Mesoporous Materials*, 84:357, 2005.
- [20] S. Iijima. *Nature*, 354:56, 1991.
- [21] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen. *Physical Review B*, 49:5081, 1994.
- [22] M. Bansal, R. Srivastava, C. Lal, M. N. Kamalasanan, L. Tanwar. *Nanoscale*, 1:317, 2009.
- [23] L. Yukul, Z. Changchun, L. Xinghui. *Diamond and Related Materials*, 11:1845, 2002.
- [24] B. R. Huang, T. C. Lin, J. P. Chu, Y. C. Chen. *Carbon*, 50:1619, 2012.
- [25] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen. *Europhysics Letters*, 28:335, 1994.
- [26] S. Liu, J. Ye, Y. Cao, Q. Shen, Z. Liu, L. Qi, X. Guo. *Small*, 5:2371, 2009.
- [27] J. Cao, C. Nyffeler, K. Lister, A. M. Ionescu. *Carbon*, 50:1720, 2012.
- [28] S. J. Wind, M. Radosavljevic, J. Appenzeller, P. Avouris. *Journal of Vacuum Science e Technology B*, 21:2856, 2003.
- [29] Z. Qian, S. Hou, J. Zhang, R. Li, Z. Shen, X. Zhao, Z. Xue. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 30:81, 2005
- [30] L. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, W. D. Zhang. *Macromolecules*, 37:7214, 2004.
- [31] T. T. Erik, C. Tsu-Wei. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35:L77, 2002.

- [32] T. Oku. *Physica B: Condensed Matter*, 323:357, 2002.
- [33] W. Wongwiriyanan, S. Honda, H. Konishi, T. Mizuta, T. Ikuno, T. Itoa, T. Maekaya, H. Suzuki, K. Ishikawa, K. Oura, M. Katayama. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44:482, 2005.
- [34] T. Zhang, M. B. Nix, Y. Bong-Young, M. A. Deshusses, N. V. Myung. *Electroanalysis*, 18:1153, 2006.
- [35] R. Wang, R. Zhu, D. Zhang. *Chemical Physics Letters*, 467: 131, 2008.
- [36] J. Kong. *Science*, 287:622, 2000.
- [37] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J. P. Lu. *Nanotechnology*, 13:195, 2002.
- [38] W. L. Yim, O. Byl, J. T. Yates, J. K. Johnson. *Journal of Chemical Physics*, 120:5377, 2004.
- [39] I. D. Mackie, G. A. Dilabio. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:2780, 2011.
- [40] M. Cinke, J. Li, C. W. Bauschlicher, A. Ricca, M. Meyyappan. *Chemical Physics Letters*, 376:761, 2003.
- [41] H. Mousavi, J. M. Kurdestany, M. Bagheri. *Applied Physics Letters*, 108:283, 2012.
- [42] H. Choi, Y. C. Park, Y. H. Kim, Y. S. Lee. *Journal of the American Chemical Society*, 133:2084, 2011.
- [43] Q. Dong, M. X. Li, W. Q. Tian, X. R. Huang, C. C. Sun. *Journal of Molecular Structure*, 948:83, 2010.
- [44] <http://www.esacademic.com/dic.nsf/eswiki/222293>. (Último acesso a 30-09-2013).
- [45] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Science*, 306:666, 2004.
- [46] A. V. Rode, E. G. Gamaly, A. G. Christy, J. G. F. Gerald, S. T. Hyde, R. G. Elliman, B. Luther-Davies, A. L. Veinger, J. Androulakis, J. Giapintzakis. *Physical Review B*, 70:054407, 2004.

- [47] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. *Nature*, 318:162, 1985.
- [48] S. Iijima, T. Ichihashi. *Nature*, 363:603, 1993.
- [49] C. F. Leite, **Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante**, Tese de Doutorado - UFMG, Belo Horizonte-MG, 2005.
- [50] R.Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 2005.
- [51] A. L. Aguiar, **Estudo da Interação da Benzonitrila com Nanoestruturas de Carbono (Grafeno, Nanotubos e Fullerenos)**, Tese de Doutorado - UFC, Fortaleza-CE, 2008.
- [52] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8a ed. John Wiley e Sons, 2005.
- [53] A. M. Souza, **Simulações de sensores de gás nanoscópicos baseados em nanotubos de carbono: estrutura eletrônica e transporte de elétrons**, Dissertação de Mestrado - USP, São Paulo-SP, 2011.
- [54] C. Y. Zhi, Y. Bando, C. Tang, D. Golberg. *Journal of American Chemical Society*, 127:15996, 2005.
- [55] J. Huang, Y. T. Zhu. *Defect and Diffusion Forum*, 186:1, 2000.
- [56] L. Gao, J. Li. *Journal of the American Ceramic Society*, 86:1982, 2003.
- [57] Y. K. Yap. *Nanotubes and Related Nanostructures*, Michigan Technological University, Springer, 2009.
- [58] L. Vel, G. Dermazeau, J. Etourneau. *Materials Science and Engineering B*, 10:149, 1991.
- [59] R. R. Wills. *International Journal of High Technology Ceramics*, 1:139, 1985.
- [60] M. Terrones, A. M. Benito, C. Manteca-Diego, W. K. Hsu, O. I. Osman, J. P. Hare, D. G. Reid, H. Terrones, A. K. Cheetham, K. Prassides, H. W. Kroto, D. R. M. Walton. *Chemical Physics Letters*, 257:576, 1996.

- [61] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen. *Physical Review B*, 49:5081, 1993.
- [62] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen. *Europhysics Letters*, 28:335, 1994.
- [63] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl. *Science*, 269:966, 1995.
- [64] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Weinheim, Germany, 2011.
- [65] K. Charles. *Introduction to Solid State Physics*, 8a ed. John Wiley & Sons, 2005.
- [66] R. M. Ribeiro, N. M. R. Peres. *Physical Review B*, 82:235312, 2011.
- [67] D. Golberg, Y. Bando. *Applied Physics Letters*, 79:415, 2001.
- [68] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, D. Golberg. *Materials Science and Engineering R*, 70:92, 2010.
- [69] N. G. Chopra, A. Zettl. *Solid State Communications*, 105:297, 1998.
- [70] H. F. Bettinger, T. Dumitrica, G. E. Scuseria, I. B. Yakobson. *Physical Review B*, 65:0414061, 2002.
- [71] R. G. A. Veiga, R. H. Miwa. *Physical Review B*, 73:245422, 2006.
- [72] F. Tournus, J. C. Charlier. *Physical Review B*, 71:165421, 2005.
- [73] D. A. Heller, E. S. Jeng, T. K. Yeung, B. M. Martinez, A. E. Moll, J. B. Gastala, M. S. Strano. *Science*, 311:508, 2006.
- [74] G. Ciofani, V. Raffa, A. Menciassi, A. Cuschieri. *Nanotoday*, 4:8, 2009.
- [75] X. Chen, P. Wu, M. Rousseas, D. Okawa, Z. Gartner, A. Zettl, C. R. Bertozzi. *Journal of the American Chemical Society*, 131:890, 2009.
- [76] M. Trojanowicz. *Trends in Analytical Chemistry*, 25:480, 2006.
- [77] A. Bianco, K. Kostarelos, M. Prato. *Current Opinion in Chemical Biology*, 9:674, 2005.
- [78] A. Merkoçi. *Microchimic Acta*, 152:157, 2006.

- [79] R. Wang, D. Zhang, Y. Liu, C. Liu. *Nanotechnology*, 20:505704, 2009.
- [80] A. Srivastava, O. N. Srivastava, S. Talapatra, R. Vajtai, P. M. Ajayan. *Nature Materials*, 3:610, 2004.
- [81] J. C. Charlier. *Accounts of Chemical Research*, 35:1063, 2002.
- [82] E. Bengu, L. D. Marks. *Physical Review Letters*, 86:2385, 2001.
- [83] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato. *Diamond and Related Materials*, 10:63, 2001.
- [84] H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, M. L. Cohen. *Physical Review Letters*, 84:2917, 2000.
- [85] R. J. Baierle, S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva, A. Fazzio. *Physical Review B*, 64:085413, 2001.
- [86] T. Schmidt, R. Baierle, P. Piquini, A. Fazzio. *Physical Review B*, 67:113407, 2003.
- [87] W. H. Moon, H. Hwang, *Physical Review Letters A*, 320:446, 2004.
- [88] H. Bettinger, T. Dumitrica, G. Scuseria, B. Yakobson. *Physical Review B*, 65:41406, 2002.
- [89] X. Lu, Z. Chen, P. R. Schleyer. *Journal of the American Chemical Society*, 127:20, 2005.
- [90] H. F. Bettinger *Journal of Physical Chemistry B*, 109:6922, 2005.
- [91] S. H. Jhi, Y. K. Kwon. *Physical Review B*, 69:245407, 2004.
- [92] W. An, X. Wu, J. L. Yang, X. C. Zeng. *Journal of Physical Chemistry C*, 111:14105, 2007.
- [93] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J. P. Lu. **Nanotechnology**, v. 13, p. 195, 2002.
- [94] M. Bienfait, P. Zeppenfeld, N. D. Pavlovsky, M. Muris, M. R. Johnson, T. Wilson, M. DePies, O. E. Vilches. *Physical Review B*, 70:035410, 2004.
- [95] S. Peng, K. Cho. *Nanotechnology*, 11:57, 2000.

- [96] J. Jiang, S. I. Sandler. *Physical Review B*, 68:245412, 2003
- [97] B. Akdim, S. N. Kim, R. R. Naik, B. Maruyama, M. J. Pender, R. Pachter. *Nanotechnology*, 20:355705, 2009.
- [98] Z. Zhou, J. J. Zhao, Z. F. Chen, X. P. Gao, T. Y. Yan, B. Wen, P. V. Schleyer. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:13363, 2006.
- [99] A. Soltania, N. Ahmadianb, A. Amirazamic, A. Masoodia, E. T. Lemeskic, A. V. Moradic. *Applied Surface Science*, 261:262, 2012.
- [100] A. Soltania, N. Ahmadianb, Y. Kananic, A. Dehnokhalajid, H. Mighanid . *Applied Surface Science*, 258:9536, 2012.
- [101] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave. *Chemical Physics Letters*, 296:188, 1998.
- [102] X. M. Li, W. Q. Tian, Q. Dong, X. R. Huang, C. C. Sun, L. Jiang. *Computational and Theoretical Chemistry*, 964:199, 2011.
- [103] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, G. Dresselhaus. *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [104] X. J. Wu, J. L. Yang, J. G. Hou, S. Q. Zhu. *Journal of Physical Chemistry*, 124:54706, 2006.
- [105] E. Durgun, Y. R. Jang, S. Ciraci. *Physical Review B*, 76:073413, 2007.
- [106] J. M. García-Lastra, D. J. Mowbray, K. S. Thygesen, A. Rubio, K. W. Jacobsen. *Physical Review B*, 81:245429, 2010.
- [107] D. J. Mowbray, C. Morgan, K. S. Thygesen. *Physical Review B*, 79:195431, 2009.
- [108] M. Born, R. O. Leonard, Z. Q. der Molekeln. *Annalen der Physik Leipzig*, 84:457, 1927.
- [109] L. Schiff; *Quantum Mechanics*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
- [110] P. Hohenberg, W. Kohn. *Physical Review B*, 136:864, 1964.



- [111] W. Kohn, L. J. Sham. *Physical Review*, 140:1133, 1965.
- [112] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [113] K. Capelle. *Brazilian Journal of Physics*, 36:1318, 2006.
- [114] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [115] D. Ceperley. *Physical Review*, 18:3126, 1978.
- [116] P. Ziesche, S. Kurth, J. P. Perdew. *Computational Materials Science*, 11:122, 1998.
- [117] Y. Wang, J. P. Perdew. *Physical Review B*, 43:8911, 1991.
- [118] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Physical Review Letters*, 77:3865, 1996.
- [119] A. D. Becke. *Physical Review A*, 38:3098, 1988.
- [120] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr. *Physical Review B*, 37:785, 1988.
- [121] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Harcourt Brace College Publishers, Saunders, 1976.
- [122] P. E. Blöchl. *Physical Review B*, 55:2493, 1985.
- [123] D. J. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, pseudopotentials, and the LAPW method*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 2006.
- [124] H. M. Senn, *Transition-metal-catalysed hydroamination od alkenes: theoretical studies using ab initio molecular dynamics*, Tese de Doutorado - ETH Zürich, 2001.
- [125] J. C. Phillips, L. Kleinman. *Physical Review*, 116:287, 1959.
- [126] A. Huamantincó, *Estudo da superfície Au(111) e da adsorção de 'Ch IND.3 S' em Au(111) através do método PAW*, Dissertação de Mestrado - USP, São Paulo, 2003.
- [127] R. Rydberg. *Z Physik*, 73:376, 1931.
- [128] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, 1992.

- [129] J. J. Soares Neto, L. S. Costa. *Brazilian Journal of Physics*, 28:1, 1998.
- [130] J. V. Lill, G. A. Parker, J. C. Light. *Chemical Physics Letters*, 89:483, 1982.
- [131] T. D. Crawford, W. Yang. *Chemical Physics Letters*, 192:45, 1992.
- [132] A. Askar, M. Demiralp. *Journal of Chemical Physics*, 60:2762, 1974.
- [133] J. T. Muckerman. *Chemical Physics Letters*, 173:200, 1990.
- [134] D. T. Colbert, W. H. Miller. *Journal of Chemical Physics*, 96:1982, 1992.
- [135] D. E. Manolopoulos, R. E. Wyatt. *Chemical Physics Letters*, 152:23, 1988.
- [136] W. Hua, T. Carrington. *Journal of Chemical Physics*, 97:3029, 1992.
- [137] M. Monnerville, J. M. Robbe. *Journal of Chemical Physics*, 101:7580, 1994.
- [138] R. W. Heather, J. C. Light. *Journal of Chemical Physics*, 79:147, 1983.
- [139] C. Tsallis. *Journal of Solid State Physics*, 52:479, 1988.
- [140] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio. *Physical Review Letters*, 80:4502, 1999.
- [141] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio. *Applied Physics A*, 68:287, 1999.
- [142] R. J. Baierle, S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva, A. Fazzio. *Physical Review B*, 64:085413, 2001.
- [143] M. Ushiro, K. Uno, T. Fujikawa, Y. Sato, K. Tohji, F. Watari, W. J. Chun, Y. Koike, and K. Asakura. *Physical Review B*, 73:144103, 2006.
- [144] C. K. Yang, J. Zhao, J. P. Lu. *Physical Review Letters*, 90:257203, 2003.
- [145] A. A. Setlur, J. Y. Dai, J. M. Lauerhaas, P. L. Washington, R. P. H. Chang. *Journal of Materials Research*, 13:2139, 1998.
- [146] T. Yildirim, S. Ciraci. *Physical Review Letters*, 94:175501, 2005.
- [147] W. Li, X. W. Z. Chen, M. Waje, Y. Yan. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:15353, 2006.

- [148] G. Lu, K. Deng, H. Wu, J. Yang, X. Wang. *Journal of Chemical Physics*, 124:054305, 2006.
- [149] J. M. García-Lastra, D. J. Mowbray, K. S. Thygesen, A. Rubio, K. W. Jacobsen. *Physical Review B*, 81:245429, 2010.
- [150] B. Delley. *Journal of Chemical Physics*, 113:7756, 2000.
- [151] DMol3 is available from Accelrys, Inc. as part of Materials Studio; <http://www.accelrys.com>
- [152] Materials Studio is available from Accelrys, Inc. <http://www.accelrys.com>
- [153] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Physical Review Letters*, 77:3865, 1996.
- [154] E. J. G. Santos, **Nanotubos de carbono substitucionados com monômeros e dímeros de titânio: uma aproximação de primeiros princípios**, Dissertação de Mestrado - UFC, Fortaleza-CE, 2006.
- [155] S. B. Fagan, R. Mota. *Physical Review B*, 67:205414, 2003.
- [156] Y. Yagi, T. M. Briere, M. H. F. Sluiter, V. Kumar, A. A. Farajian, Y. Kawazoe. *Physical Review B*, 69:075414, 2004.
- [157] S. Sakaki, K. Kitaura, K. Morokuma. *Inorganic Chemistry*, 21:760, 1982.
- [158] V. A. P. O'Shea, S. González, F. Illas, J. L. G. Fierro. *Chemical Physics Letters*, 454:262, 2008.
- [159] W. Q. Han, W. Mickelson, J. Cumings, A. Zettl. *Applied Physics Letters*, 81:1110, 2002.
- [160] C. W. Chang, A. M. Fennimore, A. Afanasiev, D. Okawa, T. Ikuno, H. Garcia, D. Li, A. Majumdar, A. Zettl. *Physical Review Letters*, 97:085901, 2006.
- [161] J. W. Jiang, J. S. Wang. *Physical Review B*, 84:085439, 2011.
- [162] Y. Chen, J. Zou, S. J. Campbell, G. L. Caer. *Applied Physics Letters*, 84:2430, 2004.
- [163] A. A. Peyghan, A. Soltani, A. A. Pahlevani, Y. Kanani, S. Khajeh. *Applied Surface Science*, 270:25, 2013.

- [164] A. Soltani, S. G. Raz, V. J. Rezaei, A. D. Khalaji, M. Savar. *Applied Surface Science*, 263:619, 2012.
- [165] A. Soltani, N. Ahmadian, Y. Kanani, A. Dehnokhalaji, H. Mighani. *Applied Surface Science*, 258:9536, 2012.
- [166] Q. Dong, X. M. Li, W. Q. Tian, X. R. Huang, C. C. Sun. *Journal of Molecular Structure*, 948:83, 2010.
- [167] X. Wu, J. L. Yang, X. C. Zeng. *Journal of Chemical Physics*, 125:044704, 2006.
- [168] J. Beheshtian, A. A. Peyghan, Z. Bagheri. *Sensors and Actuators B*, 171:846, 2012.
- [169] X. M. Li, W. Q. Tian, Q. Dong, X. R. Huang, C. C. Sun, L. Jiang. *Computational and Theoretical Chemistry*, 964:199, 2011.
- [170] J. Beheshtian, M. T. Baei, A. A. Peyghan. *Surface Science*, 606:981, 2012.

# Carbon Dioxide Adsorption on Doped Boron Nitride Nanotubes

Edson N. C. Paura<sup>a</sup>, Wiliam F. da Cunha<sup>a</sup>, João Batista Lopes Martins<sup>b</sup>,  
Geraldo Magela e Silva<sup>a</sup>, Luiz F. Roncaratti<sup>a</sup>, and Ricardo Gargano<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Physics, University of Brasilia, Brasília, Brazil and*

<sup>b</sup>*Institute of Chemistry, University of Brasilia, Brasília, Brazil*

(Dated: January 15, 2014)

## Abstract

Boron nitride nanotubes are promising structures as far as gas adsorption process is concerned. Electronic and vibrational properties of pristine and cobalt doped single walled boron nitride nanotubes of different chiralities interacting with a carbon dioxide molecule are investigated through the use of the Density Functional Theory and the Discrete Variable Representation method. When compared to similar simulations concerning carbon nanotubes, a stronger interaction is observed between the carbon dioxide molecule and the functionalized BN nanotube. Density of state investigation suggests that the doping induces major changes in the electronic structure pattern in the sense of critically reducing the original gap. From the vibrational point of view we note that the zig-zag chirality tends to present higher values of vibrational frequencies for most of the states considered regardless of the nanotubes being doped or not. Our results suggest that doped zig-zag BN nanotubes are among the best possible candidates for adsorption purposes.

---

\*Electronic address: [gargano@fis.unb.br](mailto:gargano@fis.unb.br)