



Universidade de Brasília
Pós-Graduação em Física
Mestrado em Física

Gabriel Favero

**Estudo da interação de nanotubos de
Nitreto de Boro funcionalizados com as
moléculas de H_2 , CO e CO_2**

Brasília
Dezembro de 2014

Gabriel Favero

**Estudo da interação de nanotubos de
Nitreto de Boro funcionalizados com as
moléculas de H₂, CO e CO₂**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Física, da
Universidade Brasília, como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Gargano

Brasília
Dezembro de 2014

Agradecimentos

Primeiramente, quero agradecer minha mãe, que sempre acreditou em meu potencial e me deu as melhores condições que eu poderia pedir. Queria poder agradecer pessoalmente meu pai, que infelizmente não poderá ver minha defesa, mas estará ao meu lado em tudo que eu fizer.

À minha querida madrinha, que investiu em mim, me dando possibilidades de ingressar na universidade, e conquistar uma vaga no mestrado.

Aos meus irmãos, Daniel, Bit e Fernanda, que sempre me incentivaram a perseguir meu sonho de ser doutor.

Ao professor Ricardo Gargano, pela oportunidade de trabalho que me foi dada, e ao apoio e cordialidade mostrado durante esses dois anos de convivência.

Aos meus companheiros de pós-graduação, em especial Rhuiago, Mônica, Thiago, Andrielle, Rodrigo e Ana. Obrigado pela ajuda nas disciplinas, nas discussões e nas mais singelas demonstrações de apoio.

À todas as minhas queridas chefes no período de trabalho na secretaria de educação, que sem a ajuda seria muito mais difícil minha graduação.

Resumo

Estudamos a interação das moléculas gasosas H_2 , CO e CO_2 com nanotubos de nitreto de boro funcionalizados e puros. A funcionalização do nanotubo foi feita por dopagem substitucional pelo átomo de cobalto nos sítios possíveis (boro e nitrogênio), e analisando qual é a melhor funcionalização no intuito de encontrar a estabilidade do nanotubo. Os cálculos da parte eletrônica, feitos via DFT, mostraram que a dopagem mudam as características geométricas, com o deslocamento radial do átomo de cobalto, e eletrônicas, mudando a densidade de estados, GAP e estrutura de bandas. A análise dos dados também mostraram que não ocorre adsorção química para os nanotubos puros, mas ocorre para os nanotubos funcionalizados. Ao ocorrer a adsorção, a estrutura de bandas, GAP e densidade de estados do nanotubo mudam, devido a presença das moléculas gasosas. Foram determinados também as energias rovibracionais, o espectro vibracional e as constantes espectroscópicas rovibracionais destes sistemas funcionalizados. Os resultados mostram que eles estão ligados com o espectro dentro da faixa do infravermelho.

Abstract

In this work, we studied the interaction of the H₂, CO, and CO₂ gaseous molecules with functionalized and pristine boron nitride nanotubes. The nanotube functionalization process was done replacing the boron/nitrogen by the cobalt atom. The electronic calculations, done via DFT method, showed that the functionalization process changes the nanotube geometric and electronic properties, such as adsorption energies, density of charge, GAP, and band structures. Our results indicated that chemical adsorption does not occur for pristine nanotubes. It was also verified that when the adsorption occurs, the nanotube band structure and density of states change due to the presence of the gaseous molecules. Functionalized nanotube Rovibrational energies and spectroscopic constants were also determined. The obtained results suggested that the nanotube-molecules systems are bounded on the infrared band spectrum.

Lista de Figuras

Figura 1 - Folha de nitreto de boro com os vetores de caracterização.	17
Figura 2 - Esquema que mostra os formatos dos tubos armchair, zigzag e quiral, respectivamente.	18
Figura 3 - (a) Rede direta para o nitreto de boro, com a célula unitária pontilhada. (b) Rede recíproca destacando os pontos Γ , K e M, da primeira zona de Brillouin.	19
Figura 4 - Representação do sistema de coordenadas molecular composto por "N" elétrons e "M" núcleos.	20
Figura 5 - Representação esquemática do método auto consistente.	28
Figura 6 - Representação gráfica de uma curva de energia potencial com as principais regiões de interação.	30
Figura 7 - Representação de dois núcleos (M_1 e M_2) num sistema de coordenadas fixos.	30
Figura 8 - O' é a origem do novo sistema de coordenadas, que é fixado no centro de massa, μ é a massa reduzida e \mathbf{R}_{12} é a posição do núcleo 2 em relação ao núcleo 1.	31
Figura 9 - Configuração de menor energia entre nanotubo puro e molécula H_2 . O nitrogênio, boro e o hidrogênio estão representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa e branca.	37
Figura 10 - Densidade eletrônica do nanotubo puro interagindo com a molécula de H_2 . O nitrogênio, boro e o hidrogênio estão representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa e branca.	38
Figura 11 - DOS para os nanotubos puros na presença da molécula de H_2	38

Figura 12 - Configuração de menor energia entre nanotubo puro e CO. O nitrogênio, boro, carbono e o oxigênio estão representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, cinza e vermelha.	39
Figura 13 - DOS para os nanotubos puros na presença da molécula de CO.	40
Figura 14 - Densidade eletrônica do nanotubo puro interagindo com a molécula de CO. O nitrogênio, boro, carbono e o oxigênio estão representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, cinza e vermelha.	40
Figura 15 - DOS para os nanotubos puros na presença da molécula de CO ₂	41
Figura 16 - Densidade eletrônica do nanotubo puro interagindo com a molécula de CO ₂ . O nitrogênio, boro, carbono e o oxigênio estão representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, cinza e vermelha.	41
Figura 17 - Nanotubo de nitreto de boro dopado com o átomo de cobalto substituindo o átomo de nitrogênio. O nitrogênio, boro e cobalto estão representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa e azul clara.	43
Figura 18 - DOS para o nanotubo (10,0) puro.	43
Figura 19 - DOS para o nanotubo (10,0) funcionalizado.	43
Figura 20 - BNNT(10,0)@Co _N na presença da molécula de H ₂ . O nitrogênio, boro, cobalto e hidrogênio estão representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, azul clara e branca.	44
Figura 21 - DOS para o nanotubo dopado na presença da molécula de H ₂	45
Figura 22 - Densidade eletrônica do nanotubo dopado na presença da molécula de H ₂	46
Figura 23 - CEP ajustada do sistema BNNT@Co _N -H ₂	47
Figura 24 - Configuração de menor energia de interação entre o nanotubo dopado e a molécula de CO ₂ . O nitrogênio, boro, cobalto, carbono e oxigênio representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, azul clara, cinza e vermelha.	49
Figura 25 - DOS para o nanotubo dopado na presença da molécula de CO ₂	49

Figura 26 - Densidade eletrônica para o nanotubo $BNNT(10,0)@Co_N$ dopado na presença da molécula de CO_2 . O nitrogênio, boro, cobalto, carbono e oxigênio representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, azul clara, cinza e vermelha.	50
Figura 27 - CEP ajustada do sistema $BNNT(10,0)@Co_N -CO_2$	51
Figura 28 - Configuração de menor energia de interação entre o nanotubo $BNNT(10,0)@Co_N$ e a molécula de CO. O nitrogênio, boro, cobalto, carbono e oxigênio representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, azul clara, cinza e vermelha.	53
Figura 29 - DOS para o nanotubo $BNNT(10,0)@Co_N$ interagindo com a molécula de CO.	53
Figura 30 - Densidade eletrônica do nanotubo $BNNT(10,0)@Co_N$ interagindo com a molécula de CO. O nitrogênio, boro, cobalto, carbono e oxigênio representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, azul clara, cinza e vermelha.	54
Figura 31 - CEP ajustada para o sistema $BNNT(10,0)@Co_N-CO$	55

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Tabela comparativa da interação das moléculas com o nanotubo (10,0) puro.	41
Tabela 2 - Coeficientes para o ajuste da CEP para o nanotubo dopado interagindo com a molécula de H ₂	46
Tabela 3 - Energias rovibracionais para o nanotubo dopado interagindo com a molécula de H ₂	47
Tabela 4 - Espectro rovibracional do nanotubo dopado interagindo com a molécula de H ₂	48
Tabela 5 - Constantes espectroscópicas, em cm ⁻¹ , do nanotubo dopado interagindo com a molécula de H ₂	48
Tabela 6 - Coeficientes para o ajuste da CEP para o <i>BNNT</i> (10,0)@ <i>C_{o_N}</i> dopado interagindo com a molécula de CO ₂	51
Tabela 7 - Energias rovibracionais para o <i>BNNT</i> (10,0)@ <i>C_{o_N}</i> dopado interagindo com a molécula de CO ₂	52
Tabela 8 - Espectro rovibracional do sistema <i>BNNT</i> (10,0)@ <i>C_{o_N}</i> -CO ₂	52
Tabela 9 - Constantes espectroscópicas do <i>BNNT</i> dopado interagindo com a molécula de CO ₂ em cm ⁻¹	52
Tabela 10 - Coeficientes obtidos no ajuste da curva de energia potencial do sistema <i>BNNT</i> (10,0)@ <i>C_{o_N}</i> com a molécula CO.	55
Tabela 11 - Energias rovibracionais para o nanotubo <i>BNNT</i> (10,0)@ <i>C_{o_N}</i> interagindo com a molécula de CO.	56
Tabela 12 - Espectro vibracional do <i>BNNT</i> (10,0)@ <i>C_{o_N}</i> interagindo com a molécula de CO.	56
Tabela 13 - Constantes espectroscópicas do <i>BNNT</i> (10,0)@ <i>C_{o_N}</i> interagindo com a molécula de CO em cm ⁻¹	56

Tabela 14 - Tabela comparativa da interação das moléculas com o nanotubo (10,0) puro.	58
Tabela 15 - Tabela comparativa da interação das moléculas H ₂ , CO e CO ₂ com o BNNT(10,0)@Co _N	58

Sumário

1	Introução	13
2	Nanotubos de Nitreto de Boro	16
3	Metodologias	20
3.1	O Sistema Molecular	20
3.2	Solução da parte eletrônica	22
3.2.1	Teoria do Funcional Densidade -DFT	23
3.2.2	Teorema de Hohenberg-Kohn	23
3.2.3	Equações de Kohn-Sham	26
3.2.4	Aproximação do potencial de troca e correlação - LDA	28
3.3	Parte Nuclear	29
3.3.1	Curva de Energia Potencial	29
3.3.2	Solução da Equação de Schrödinger Nuclear	30
3.3.3	DVR	34
3.3.4	Constantes espectroscópicas	35
4	Resultados e discussões	36
4.1	Nanotubo na presença das moléculas de H ₂ , CO e CO ₂	36
4.1.1	Nanotubos puros na presença das moléculas de H ₂ , CO e CO ₂	37
4.1.2	Nanotubos funcionalizados	41
4.1.3	Propriedades eletrônicas do BNNT dopados	43
4.1.4	Nanotubos funcionalizados na presença da molécula de H ₂	44

4.1.5	Resultados da parte nuclear	45
4.1.6	Nanotubos funcionalizados na presença das moléculas de CO ₂	48
4.1.7	Resultados da parte nuclear	50
4.1.8	Nanotubo funcionalizado na presença da moléculas de CO	52
4.1.9	Resultados da parte nuclear	54
4.1.10	Análise comparativa	57
5	Conclusões e perspectivas	59
	Apêndice A – Fatores de Conversão	62
	Referências	63

1 *Introdução*

Estudos envolvendo a separação e captura de moléculas, tanto em meio aquoso quanto gasoso, têm despertado muito interesse por parte da comunidade científica mundial. Tais estudos tornaram-se possíveis graças ao desenvolvimento de várias técnicas experimentais, em áreas de criogenia, separação por membranas e adsorção [1] [2].

Criogenia consiste em congelar o fluido, onde as moléculas estão inseridas, e separá-lo pela diferença de densidade das moléculas que o constituem. Esse processo chega a ter 94% de eficiência em alguns casos [3], o que é considerado muito alto. No entanto, esse processo tem desvantagens por ser moroso e dispendioso. Por exemplo, o congelamento de gases compostos por CO₂ requer uma quantidade muito grande de energia. Este fato torna-se inviável aplicá-lo para sistemas biológicos [4].

Separação por membrana consiste em usar polímeros ou materiais inorgânicos como barreira, ou membrana, que permite fluir apenas uma espécie molecular para qual ela foi criada. Tal membrana funciona como uma peneira, permitindo a passagem de determinadas moléculas. Essa técnica tem sido usada com bastante eficiência para alguns casos, como osmose reversa [3]. No entanto, essa técnica não é muito eficiente na filtragem de moléculas consideradas muito pequenas. Entupimento das membranas, degradação e instabilidade térmica são outras desvantagens dessa técnica. [5]

A adsorção é a separação preferencial de moléculas ou substâncias de fluidos através da superfície de materiais adsorventes. O processo envolve acumulação da substância na superfície adsorvente após uma separação preferencial da molécula.

Podemos dividir a adsorção em dois tipos: química e física [6]. A química é definida quando ligações químicas reversíveis acontecem entre o material adsorvente e o adsorvido. A adsorção física acontece quando a interação entre os materiais é dada pela força de van der Waals, assim as adsorções químicas e físicas são consideradas “fortes” e “fracas” respectivamente.

Os materiais mais comuns para adsorção são metais, silicatos, zirconatos [1], carvão

ativado [1], resinas e por fim, nanotubos [7].

Em particular, os nanotubos vem recebendo um destaque especial devido sua razão área por volume. Essa razão é grande em relação aos outros materiais, ou seja, eles tem grande área superficial para um espaço ocupado (volume) menor. E como adsorção é muito dependente da superfície de adsorção, os nanotubos tornam excelentes candidatos para adsorver moléculas.

Dentre os nanotubos podemos destacar os nanotubos de carbono (CNT) e o nanotubos de nitreto de boro (BNNT). Os CNT's foram e são os nanotubos mais estudados quanto a adsorção de moléculas gasosas, nas áreas de adsorção de gases [8], e de biosensores [4].

Os BNNT's surgiram como alternativa aos CNT's, que são nanotubos que também possuem estruturas hexagonais, assim como os CNT's. Ao contrário dos CNT's, os BNNT's têm GAP independente da quiralidade e do diâmetro. Além disso, os BNNT's são mais estáveis química e térmicamente que os CNT's [9] e não demonstram ser tóxicos em sistemas biológicos.

A funcionalização tem sido muito utilizada para introduzir importantes mudanças nas propriedades dos nanotubos [8]. Basicamente, a funcionalização consiste na substituição de um dos átomos do nanotubo por, principalmente, metais de transição. Geralmente, tais átomos são escolhidos por apresentarem uma maior capacidade de trocar elétrons. Dentre os possíveis metais de transição, destaca-se o cobalto que induz um sítio de adsorção mais eficiente [10].

No mundo onde a geração de energia e o combate a emissão de gases estufa se contrapõem, é necessário o surgimento de tecnologias que gerem energias limpas e em grande quantidades. A molécula de H_2 aparece como uma possível alternativa para transportar energia ou para a produção de pilhas de H_2+O_2 .

Esse processo é economicamente viável, seguro e não produz gás estufa. Porém, o maior obstáculo é armazená-lo, os métodos atuais requerem tanques de alta pressão e baixa temperatura. No entanto, devido as propriedades dos BNNT's, eles podem ser utilizados como possíveis armazenadores de H_2 [11].

O CO_2 é um importante gás do efeito estufa e sua emissão na atmosfera vem crescendo a cada ano devido às atividades humanas e, principalmente, pela demanda por energia onde cerca de 65% envolve combustão. Esse fato tem contribuído de forma significativa para o efeito estufa. Um outro gás que merece destaque é o monóxido de

carbono (CO) devido aos seus efeitos nocivos à saúde, como problemas respiratórios entre outros [12] . Diante dessa situação, reduzir a emissão desses gases na atmosfera, torna-se vital para a manutenção da vida humana no planeta Terra.

Devido à grande importância que os gases H_2 , CO e CO_2 desempenham sobre o planeta Terra, surge a necessidade de se conhecê-los mais detalhadamente , com a proposta de encontrarmos possíveis soluções para minimizar seus efeitos na atmosfera. Sendo assim, esse trabalho tem como principal objetivo estudar teoricamente como as moléculas gasosas H_2 , CO e CO_2 podem ser adsorvidas por nanotubos por nitretos de boro puros ou funcionalizados.

Para este trabalho, serão estudados nanotubos da quiralidade zigzag $(4,0)$, $(5,0)$, $(6,0)$, $(7,0)$, $(8,0)$, $(9,0)$, $(10,0)$, em uma estrutura de supercélula de 8 Å, desprezando os efeitos de borda.

2 *Nanotubos de Nitreto de Boro*

Para discutir os nanotubos de BN, primeiramente, temos que discutir o composto químico.

O BN é um composto binário de boro e nitrogênio. Devido ao fato do boro ter 3 elétrons na camada de valência e o nitrogênio ter 5, as ligações nesse composto são isoeletrônicas às ligações C-C. Assim, o BN pode apresentar estruturas parecidas com as estruturas cristalinas que encontramos para materiais formados apenas por carbono, são elas: hexagonal (h-BN), romboédrica (r-BN), wurtzita (w-BN) e cúbica (c-BN). Como nosso foco são os nanotubos, então vamos nos concentrar na estrutura hexagonal, cujo detalhes podem ser encontrados em [8].

Cada átomo de boro se liga a três de nitrogênio ao longo do plano por orbitais híbridos sp^2 , assim como no grafite. O h-BN apresenta propriedades físicas e químicas tais como: baixa densidade, baixa toxicidade, alto ponto de fusão, alta condutividade térmica e grande resistência à oxidação [13]. Investigando teórica [14] e experimentalmente [15] a estrutura dos nanotubos de h-BN, Rubio e colaboradores [16] verificaram que os nanotubos de h-BN são mais estáveis que os de carbono [16] [15].

A estrutura de uma folha de h-BN tem a “espessura” de um átomo, enrolando uma folha, de forma cilíndrica, obtemos um BNSWNT (do inglês “Boron Nitride Single walled Nanotube”), se enrolarmos mais de uma temos BNMWNT (do inglês “Boron Nitride Multi walled Nanotube”).

Dá-se o nome de vetor quiral ao vetor que conecta dois sítios cristalinos idênticos, onde o módulo desse vetor nos dará o perímetro da circunferência do tubo, pela figura 1, o vetor é o segmento \overline{AO} .

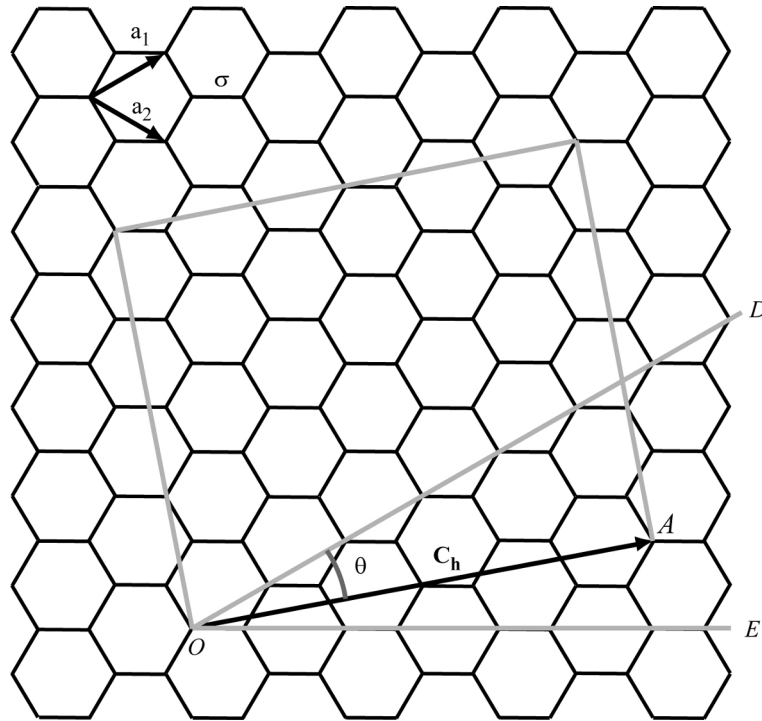


Figura 1 – Folha de nitreto de boro com os vetores de caracterização.

Podemos escrever o vetor quiral \vec{Ch} usando os vetores de rede, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , da seguinte forma:

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

onde $0 \leq |m| \leq n$ e n, m inteiros, e $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ é o comprimento da ligação entre os átomos, e definem o tipo de nanotubo. Se $m = n \neq 0$ será armchair, se $m = 0$ e $n \neq 0$ será zigzag e se $n \neq m \neq 0$ será quiral, podendo ser observados na figura 2.

Assim o diâmetro do nanotubo será

$$d_t = \frac{|\vec{Ch}|}{\pi} = \frac{a\sqrt{(n)^2 + (m)^2 + mn}}{\pi}. \quad (2.2)$$

O ângulo entre \vec{a}_1 e \vec{a}_2 é de 60° . Podemos definir os vetores de rede da seguinte maneira $\vec{a}_1 = (\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2})a$ e $\vec{a}_2 = (\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2})a$.

Temos que definir o vetor \vec{T} , que representa o vetor de translação cuja direção é perpendicular ao \vec{Ch} , é ele que dá o comprimento do tubo. E é dado por:

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2, \quad (2.3)$$

com $t_1 = \frac{2m+n}{d_R}$ e $t_2 = \frac{-2n+m}{d_R}$ [17].

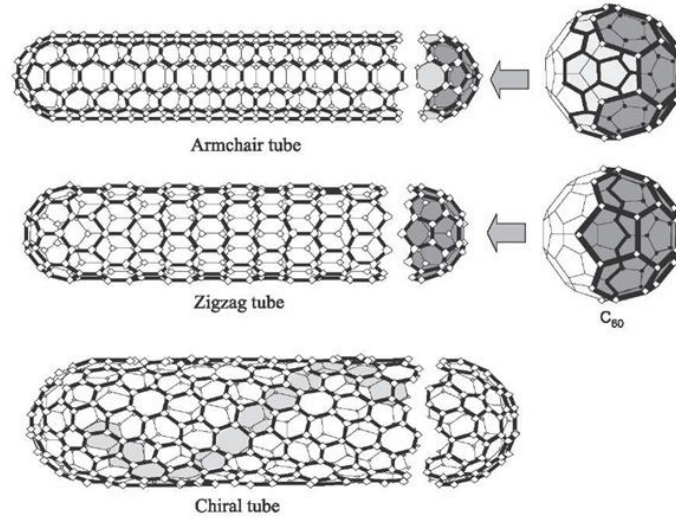


Figura 2 – Esquema que mostra os formatos dos tubos armchair, zigzag e quiral, respectivamente.

Desta forma, podemos escrever o vetor T como:

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}|\vec{Ch}|}{d_R}. \quad (2.4)$$

Com os pontos da rede real definidos, podemos obter sua rede recíproca, que é formada pelo conjunto de pontos descritos pelos vetores da base b_1 e b_2 , definidos da forma:

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad (2.5)$$

e

$$\vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\left(\frac{\sqrt{1}}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right), \quad (2.6)$$

usando a condição $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij}$.

Definindo os vetores correspondentes à \vec{Ch} e \vec{T} na rede recíproca, são eles \vec{k}_1 e \vec{k}_2 , dados por:

$$\vec{k}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad (2.7)$$

e

$$\vec{k}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2). \quad (2.8)$$

A partir da relação $\vec{Ch} \cdot \vec{k}_1 = \vec{T} \cdot \vec{k}_2 = 2\pi$, podemos ter os módulos dos vetores \vec{k}_1 e \vec{k}_2

$$\vec{k}_1 = \frac{2}{d_R} \quad (2.9)$$

e

$$\vec{k}_2 = \frac{2\pi}{|\vec{T}|}. \quad (2.10)$$

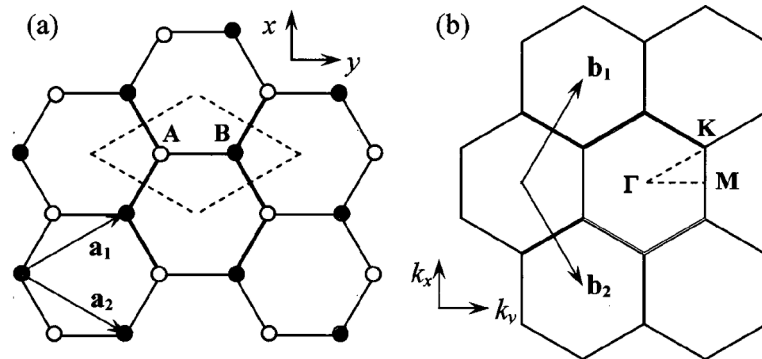


Figura 3 – (a) Rede direta para o nitreto de boro, com a célula unitária pontilhada. (b) Rede recíproca destacando os pontos Γ , K e M, da primeira zona de Brillouin.

Usando a condição de contorno periódica $\Psi(0) = \Psi(\vec{Ch})$, podemos descrever as funções de onda do nanotubos e outras propriedades como GAP, HOMO e LUMO.

3 Metodologias

3.1 O Sistema Molecular

Nosso principal interesse é o estudo das propriedades que caracterizam nanotubos. Para isso precisamos escolher uma metodologia adequada. Os nanotubos são sistemas quânticos, ou seja, melhor estudados, ou entendidos, via equação de Schrödinger. No nosso estudo utilizamos da equação de Schrödinger independente do tempo e sem correções relativísticas, dada por:

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

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano e E representa a energia do sistema, e ϵ é o autovalor do operador \hat{H} . $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda que descreve o sistema, que depende de \mathbf{r} e \mathbf{R} , que são as coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente. Podemos imaginar o sistema como na figura (4).

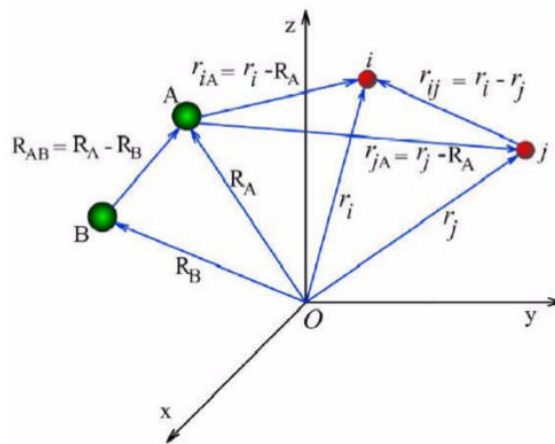


Figura 4 – Representação do sistema de coordenadas molecular composto por "N" elétrons e "M" núcleos.

Na figura 2, os índices i e j representam os elétrons, enquanto que os índices A e B os núcleos do sistema molecular.

Assim, o hamiltoniano, em unidades atômicas, terá a seguinte forma:

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

com M núcleos e N elétrons.

O primeiro e o segundo termo representam a energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente. O terceiro termo é a energia potencial entre os núcleos e os elétrons, o quarto e quinto representam a interação elétron-elétron e a núcleo-núcleo respectivamente. Em unidades atômicas, podemos expandir a função de onda $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, usando a expansão adiabática $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R})$, onde ϕ depende parametricamente de \mathbf{R} .

Usando esta expansão na equação (3.1) e com o hamiltoniano dado pela equação (3.2), temos:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R}) + \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (3.3)$$

No primeiro termo o operador depende apenas das coordenadas dos elétrons, logo ele não atua em $\theta(\mathbf{R})$. No segundo termo temos:

$$\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R}) = (\nabla_i^2 \phi)\theta + 2\nabla_A \phi \nabla_A \theta + \phi(\nabla_i^2 \theta). \quad (3.4)$$

Utilizaremos, então, da Aproximação Born-Oppenheimer (ABO), que consiste em considerarmos $\nabla_A \phi = 0$, essa aproximação vem do fato de os elétrons serem muito mais rápidos do que os núcleos, ou seja, o operador de momento dos núcleos não afeta (ou afeta pouquíssimo) o movimento dos elétrons. Assim teremos a equação:

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \nabla_A^2 \theta - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \phi \theta + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \phi \theta + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi \theta = E\phi \theta. \quad (3.5)$$

Dividindo tudo por $\phi\theta$ e reorganizando,

$$\frac{-1}{2\phi} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} = \frac{-1}{2\theta} \sum_{i=1}^M \nabla_A^2 \theta + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E = \epsilon. \quad (3.6)$$

A igualdade é válida para qualquer valor de \mathbf{R} e constante. Assim,

$$\frac{-1}{2(\phi)} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} = \epsilon(\mathbf{R}) \quad (3.7)$$

$$\frac{-1}{2\theta} \sum_{i=1}^M \nabla_A^2 \theta + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E = \epsilon(\mathbf{R}) \quad (3.8)$$

temos,

$$\left[\frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \phi = \epsilon(\mathbf{R}) \phi \quad (3.9)$$

$$\left[\frac{-1}{2} \sum_{i=1}^M \nabla_A^2 \theta V_{eff}(\mathbf{R}) \right] + \theta(\mathbf{R}) = E \theta(\mathbf{R}), \quad (3.10)$$

onde

$$V_{eff}(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}).$$

Vemos que com a Aproximação Born-Oppenheimer, conseguimos separar a equação de Schrödinger em duas, uma dependente das coordenadas eletrônicas e outra das coordenadas nucleares. Mas ainda existe um vínculo entre as duas ($\epsilon(\mathbf{R})$), logo, apenas podemos resolver a equação nuclear assim que resolvermos a eletrônica.

3.2 Solução da parte eletrônica

Existem na literatura vários métodos para resolver a equação de Schrödinger da parte eletrônica. Dentre eles podemos citar os métodos semi-empíricos, o método de Hartree-Fock (não leva em consideração a energia de correlação eletrônica), os métodos perturbativos de Moller-Plesset de primeira, segunda, terceira e quarta ordem, o método de configuração de interação, o método CC (do inglês "coupled cluster"), entre outros. No entanto o método que tem demonstrado ser muito eficiente, principalmente para sistemas moleculares grandes, é o método DFT (do inglês "Density Functional Theory") [18]. Essa

foi a principal motivação para adotá-lo no presente trabalho.

3.2.1 Teoria do Funcional Densidade -DFT

A grande vantagem do DFT é que trabalha-se com a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, que depende apenas de três componentes ao invés de trabalhar com a posição e o momento de cada elétron, diminuindo o tempo de cálculo e o mais interessante é que não há perda de generalidade. No DFT, escrevemos que a energia é funcional da densidade eletrônica, que é função da posição dos elétrons, logo dizemos que a energia é um funcional [19].

O precursor do DFT atual foi o modelo de Thomas-Fermi-Dirac, que usaram a densidade eletrônica como variável básica e princípios da mecânica estatística, que os levou ao funcional:

$$\begin{aligned} E_{TF}[\rho] &= T_{TF}[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]. \\ E_{TF}[\rho] &= C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (3.11)$$

com

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad ; \quad v(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{\mathbf{r}}.$$

Onde os termos, da esquerda para a direita representam, respectivamente, a energia cinética, potencial externo relacionado aos núcleos, potencial de coulomb e a energia de troca e correlação.

O uso desse modelo foi concretizado a partir do desenvolvimento de dois teoremas, por Hohenberg e Kohn. Que serão descritos na seção a seguir.

3.2.2 Teorema de Hohenberg-Kohn

A partir desses teoremas, alguns conceitos importantes na química foram definidos de uma maneira mais precisa, tais como dureza, maciez, potencial químico e princípios de ácido e base.

Primeiro teorema:

Todo observável de um sistema quântico pode ser calculado exatamente dependendo

apenas da densidade eletrônica do estado fundamental.

Vimos da Aproximação Born-Oppenheimer que o estado fundamental de um sistema eletrônico depende apenas de um potencial externo (da interação elétron-núcleo), e esse potencial externo depende da densidade eletrônica, se mudar esse potencial, mudamos as energias cinética e de interação entre os elétrons, logo todos dependem, mesmo que indiretamente, da densidade eletrônica.

Sabemos que pela equação de Schrödinger, a solução das funções de onda são as mesmas se adicionarmos uma constante no Hamiltoniano, logo, a energia potencial é um funcional da densidade além de uma constante.

Podemos observar também que $\rho(\mathbf{r})$ determina o numero de elétrons pela equação:

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.12)$$

Se considerarmos que $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade exata do estado fundamental não degenerado, e assumimos que para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ geram dois potenciais externos V_{ext} e V'_{ext} que geram dois hamiltonianos diferentes H e H' com suas funções de onda Ψ e Ψ' , respectivamente, correspondentes energias $E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ e $E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$.

Se usarmos o princípio variacional e calcularmos o valor esperado da energia para Ψ' , temos

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \end{aligned} \quad (3.13)$$

Como

$$E_0 = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \quad (3.14)$$

e

$$\langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.15)$$

onde

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = - \sum_{A=1} \frac{Z_A}{|r_i - R_A|}$$

e

$$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

Então

$$E_0 \leq E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.16)$$

Fazendo o mesmo para o valor esperado da energia em ψ , temos

$$E'_0 \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle$$

com

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.17)$$

Assim,

$$E'_0 \leq E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.18)$$

onde chegamos que $E_0 + E'_0 \leq E'_0 + E_0$.

Este fato é absurdo, logo podemos concluir que não só densidade eletrônica é única, mas como ela determina o número de elétrons e deve também determinar todas as propriedades do estado fundamental.

Logo, $\rho(\mathbf{r})$ estabelece as propriedades do sistema e é a única para cada V_{ext} a menos de uma constante.

Segundo teorema:

A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ exata.

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{U} | \Psi \rangle, \quad (3.19)$$

onde \hat{V}_{ext} é o potencial externo, \hat{T} é a energia cinética dos elétrons e \hat{U} é a interação elétron-elétron.

Se $\rho(\neq)\rho_0 \Rightarrow \psi(\neq)\psi$, logo $E \geq E_0$,

$\rho = \rho_0 \Rightarrow \psi = \psi$, logo $E = E_0$.

Podemos reescrever 3.5 da forma:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (3.20)$$

onde $F[\rho]$ é um funcional universal válido para qualquer sistema Coulambiano e $\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle$ dependendo do potencial externo que o sistema está.

Para a densidade do estado fundamental ρ_0 , que implica Ψ_0 , temos

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle. \quad (3.21)$$

Como $E(\Psi_0) \leq E(\psi)$ pelo princípio variacional, implica que

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \leq \\ & \leq \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \leq F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle E[\rho_0] \leq E[\rho]. \end{aligned} \quad (3.22)$$

A equação (3.22) nos diz que a energia do estado fundamenta, obtida a partir da densidade exata $\rho(\mathbf{r})$, corresponde ao mínimo funcional. Assim, qualquer densidade diferente da densidade do estado fundamental levará a uma energia maior.

3.2.3 Equações de Kohn-Sham

Pela aproximação Born-Oppenheimer, temos os operadores para calcular a energia do sistema, da forma

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \int (\rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})). \quad (3.23)$$

Podemos separar a parte Coulambiana em

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3(\mathbf{r})d^3(\mathbf{r}') + G[\rho], \quad (3.24)$$

onde $G[\rho]$ também é um funcional universal[18].

Kohn e Sham apresentaram uma estratégia para calcular $E[\rho]$ de um sistema de

muitas partículas. Eles enterpretaram o funcional $G[\rho]$ como

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.25)$$

onde $T_s[\rho]$ é o funcional energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes que tem a mesma densidade eletrônica do sistema em estudo.

Então a ideia foi utilizar um sistema de partículas não-interagentes como referência para estudar o sistema. Assim, o termo $E_{xc}[\rho]$ inclui o termo de interação elétron-elétron, a parte da energia cinética interagente dos elétrons.

Podemos então considerar o funcional

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + T_0[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})E_{xc}[\rho\mathbf{r}]d^3\mathbf{r}. \quad (3.26)$$

Usando o método dos Multiplicadores de Lagrange com o vínculo $\int \rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = N$, podemos chegar ao resultado [18]

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}). \quad (3.27)$$

Assim, de acordo com Kohm e Sham, podemos usar um Hamiltoniano de elétrons não-interagentes com um potencial efetivo. Onde

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + v_{xc} \quad (3.28)$$

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (3.29)$$

Como temos um sistema fermiônico, então podemos usar o determinante de Slater, para descrevermos a função de onda Ψ^{KS} , onde

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.30)$$

a constante $(N!)^{-1/2}$ é um fator de normalização. Assim, as funções de onda de Kohn-Sham (Ψ^{KS}) são obtidos a partir da equação de Schrödinger para um elétron

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}\right)\Psi^{KS} = \epsilon\Psi^{KS}. \quad (3.31)$$

A solução dessa equação é, normalmente, obtida usando um método auto-consistente (veja figura 5), que é similar ao método usado para resolver as equações de Hartree-Fock [19].

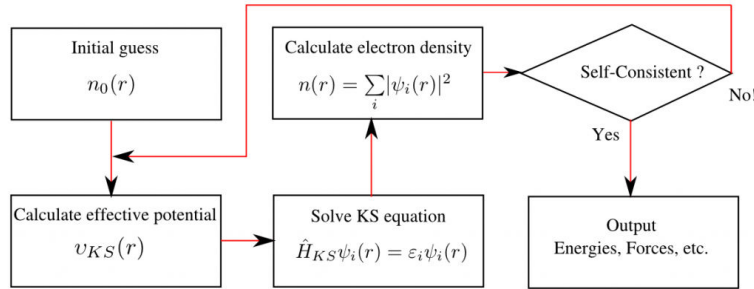


Figura 5 – Representação esquemática do método auto consistente.

Para resolver a equação 3.31 precisamos escolher, a priori, um funcional de troca e correlação, as possíveis serão discutidas na seção seguinte.

3.2.4 Aproximação do potencial de troca e correlação - LDA

Se fosse possível determinar exatamente o termo de troca e correlação, poderíamos resolver a equação de Kohn-Sham de forma exata. Mas definir esse termo é um dos maiores desafios do DFT. Para casos práticos, podemos fazer uma aproximação no funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$.

Kohn e Sham proporam a aproximação LDA (local density approximation) para o funcional, da seguinte forma :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho], \quad (3.32)$$

onde $\epsilon_{xc}\rho$ é o termo que indica a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons uniforme de densidade ρ . Assim, o potencial de troca e correlação (3.6) fica

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{xc}(\rho) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta \rho} \quad (3.33)$$

e a equação de Kohn-Sham fica

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})\right)\Psi_i = \epsilon_i \Psi_i. \quad (3.34)$$

É essa a equação auto-consistente que define o método de Kohn-Sham para apro-

ximação local da densidade (KS-LDA) [20].

O método LDA funciona muito bem para sistemas de estrutura eletrônica, tais como sólidos e cristais, cuja densidade eletrônica varia lentamente. Para sistemas em que a validade do LDA é baixa, como sistemas cuja densidade eletrônica varia mais rapidamente, inclui-se um termo do gradiente da densidade, esse método é conhecido como GGA (Generalized Gradient approximation).

Onde o funcional tem a forma

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) \mathbf{d}r. \quad (3.35)$$

3.3 Parte Nuclear

Dentro da Aproximação Born-Oppenheimer, a equação de Schrödinger nuclear só pode ser resolvida se conhecermos a solução da eq. de Schrödinger. No presente estudo, a eq. de Schrödinger eletrônica será determinada para um conjunto amplo de diferentes distâncias entre o nanotubo de nitreto de boro com as moléculas CO, H₂ e CO₂.

Estas distâncias vão da região de forte interação (as moléculas estão próximas ao nanotubo) à região fraca interação (as moléculas estão longe do nanotubo). Todas as energias eletrônicas associadas a estas configurações, formarão as chamadas curvas de energia potencial. Neste estudo, os sistemas *CO – nanotubo*, *CO₂ – Nanotubo* e *H₂ – nanotubo* serão considerados um sistema de dois corpos.

3.3.1 Curva de Energia Potencial

Calculadas as energias eletrônicas para os sistemas *CO – nanotubo*, *CO₂ – nanotubo* e *H₂ – nanotubo*, temos que ajustá-las para uma forma analítica (curva de energia potencial) que melhor descreva tais energias desde a região de forte interação à região assintótica ou fraca interação (veja figura 6). Para fazer tal ajuste, escolhemos no presente trabalho a forma analítica de Rydberg generalizada, dada pela seguinte expressão [21]

$$V_{Ryd}(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^N c_i \rho^i \right) e^{-c_1 \rho}, \quad (3.36)$$

com $\rho = (R - R_e)$, onde D_e é a energia de dissociação do sistema, R é a distância entre as duas moléculas a serem analisadas, R_e é a distância de equilíbrio e c_i são os coeficientes

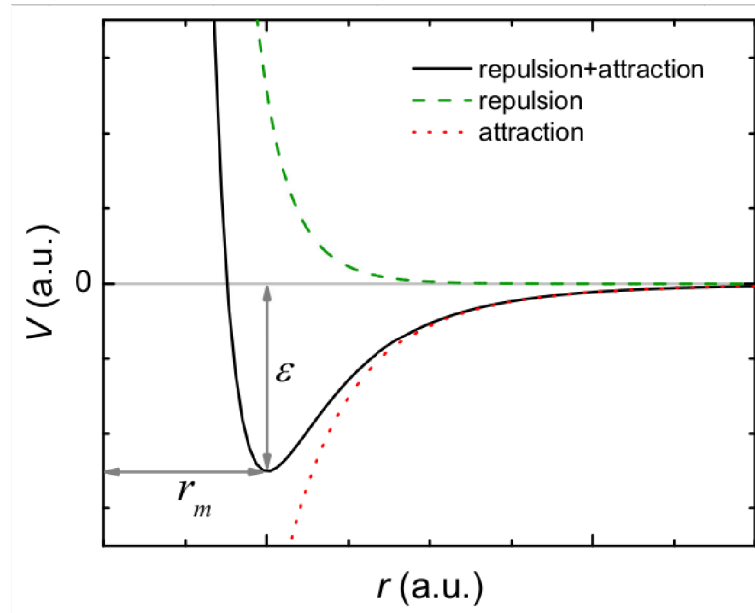


Figura 6 – Representação gráfica de uma curva de energia potencial com as principais regiões de interação.

a serem ajustados, obtidos via método de Powell [22].

3.3.2 Solução da Equação de Schrödinger Nuclear

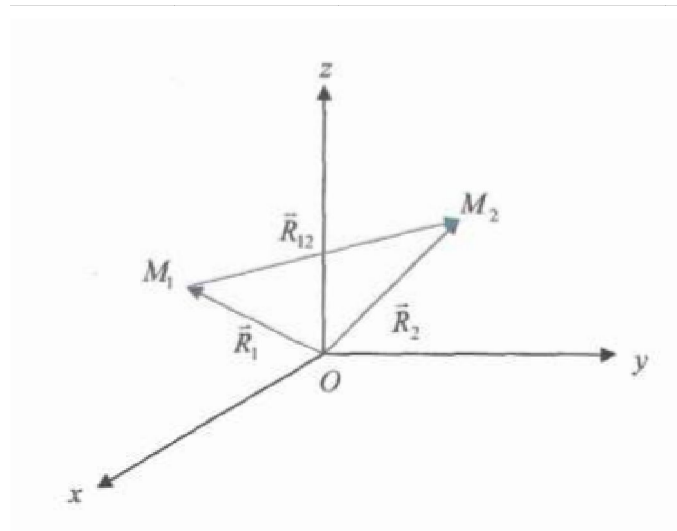


Figura 7 – Representação de dois núcleos (M_1 e M_2) num sistema de coordenadas fixos.

Como mencionado anteriormente, resolveremos a Eq. de Schrödinger nuclear para um sistema de dois corpos. Dessa fórmula a Hamiltoniana da equação (3.10) pode ser

escrita da forma (veja figura 7):

$$H = -\frac{1}{2M_1}\nabla_1^2 - \frac{1}{2M_2}\nabla_2^2 + V_{eff}(\mathbf{R}_{12}). \quad (3.37)$$

Usando as coordenadas do centro de massa:

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{M_1\mathbf{R}_1 + M_2\mathbf{R}_2}{M_1 + M_2} \quad (3.38)$$

e

$$\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1 \quad (3.39)$$

assim,

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_{CM} - \frac{M_2}{M_1 + M_2}\mathbf{R}_{12} \quad (3.40)$$

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_{CM} + \frac{M_1}{M_1 + M_2}\mathbf{R}_{12}. \quad (3.41)$$

O hamiltoniano descrito nesse novo sistema (veja figura 8) é expresso por:

$$-\frac{1}{2(M_1 + M_2)}\nabla_{CM}^2 - \frac{M_1 + M_2}{M_1M_2}\nabla_{12}^2 + V(\mathbf{R}_{12}) = \hat{H} \quad (3.42)$$

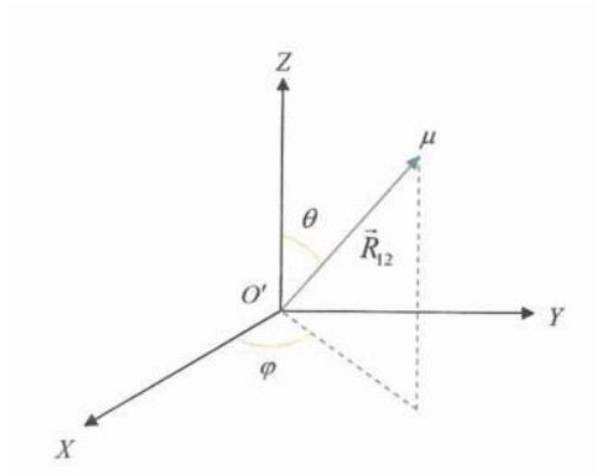


Figura 8 – O' é a origem do novo sistema de coordenadas, que é fixado no centro de massa, μ é a massa reduzida e \mathbf{R}_{12} é a posição do núcleo 2 em relação ao núcleo 1.

Podemos separar o novo \hat{H} em duas partes: \hat{H}_{int} e \hat{H}_{CM} , sendo

$$\hat{H}_{CM} = -\frac{\nabla_{CM}^2}{2M} \quad (3.43)$$

e

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2 + V(\mathbf{R}_{12}), \quad (3.44)$$

onde $M = M_1 + M_2$ e $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$.

Assim a Eq. de Schrödinger nuclear fica

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}]\Theta(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = E\Theta(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}). \quad (3.45)$$

Podemos resolver essa equação usando o método de separação de variáveis;

$$\Theta(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = \chi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})\sigma_{12}(\mathbf{R}_{12}) \quad (3.46)$$

Substituindo na equação (3.45) temos:

$$-\sigma \frac{1}{2M}\nabla_{CM}^2 \chi - \frac{\chi}{2\mu}\nabla_{12}^2 \sigma + V\chi\sigma = E\chi\sigma. \quad (3.47)$$

dividindo (3.46) por $\chi\sigma$

$$-\frac{\nabla_{CM}^2 \chi}{2M\chi} - \frac{\nabla_{12}^2 \sigma}{2\mu\sigma} + V_{eff} = E \quad (3.48)$$

Assim temos

$$-\frac{\nabla_{CM}^2 \chi}{2M} = E_{trans}\chi \quad (3.49)$$

e

$$\frac{\nabla_{AB}^2 \sigma}{2\mu} + V_{eff}\sigma = E_{int}\sigma. \quad (3.50)$$

Logo, podemos ver que os termos da equação são separáveis e, portanto, tem que ser iguais a uma constante, onde E_{trans} representa a energia translacional e E_{int} representa a energia interna do sistema (vibração e rotação).

A Eq. (3.50) descreve o movimento de uma partícula livre, cuja solução é conhecida. Para resolver mais facilmente a equação (3.51), que descreve os movimentos de rotação e vibração do sistema, podemos explorar a simetria radial do potencial e expressá-la em

termos das coordenadas esféricas. Com isso temos a seguinte equação

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V_{eff}(\mathbf{R}_{12}) \right] \sigma(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} \sigma(\mathbf{R}_{12}) \quad (3.51)$$

onde

$$\hat{L}^2 = \frac{-1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (3.52)$$

Temos que separar nossa função de onda em duas partes, uma que depende apenas de R_{12} e outra de θ e φ , assim podemos escrever:

$$\sigma(\mathbf{R}_{12}) = \Psi(R_{12}) Y_j^{m_j}(\theta, \varphi). \quad (3.53)$$

Fazendo o mesmo que foi feito na equação (3.48) e sabendo que $L^2 Y_j^{m_j}(\theta, \varphi) = J(J+1) Y_j^{m_j}(\theta, \varphi)$, temos

$$-2\mu Y_j^{m_j}(\theta, \varphi) V(R_{12}) \Psi(R_{12}) \Psi(R_{12}) Y_j^{m_j}(\theta, \varphi) = E_{int} \Psi(R_{12}) Y_j^{m_j}(\theta, \varphi). \quad (3.54)$$

Dividindo por Y_l^m a eq. (3.55), temos

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{d^2 \Psi(R_{12})}{dR_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{d\Psi(R_{12})}{dR_{12}} - \Psi(R_{12}) \frac{j(j+1)}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \Psi(R_{12}) \right] = E_{int} \Psi(R_{12}), \quad (3.55)$$

onde j representa o número quântico rotacional do sistema.

Para resolver essa equação vamos usar a substituição $\tilde{\Psi}(R_{12}) = R_{12} \Psi(R_{12})$, então temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 \tilde{\Psi}(R_{12})}{dR_{12}^2} + \frac{j(j+1)}{2\mu R_{12}^2} \tilde{\Psi}(R_{12}) + V_{eff}(R_{12}) \tilde{\Psi}(R_{12}) = E_{int} \tilde{\Psi}(R_{12}) \quad (3.56)$$

podemos escrever $\frac{j(j+1)}{2\mu R_{12}^2} + V_{eff} = U(\mathbf{R}_{12})$, assim

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 \tilde{\Psi}(R_{12})}{dR_{12}^2} + U(\mathbf{R}_{12}) \tilde{\Psi}(R_{12}) = E_{int} \tilde{\Psi}(R_{12}) \quad (3.57)$$

assim, $U(\mathbf{R}_{12})$ é o potencial efetivo somado o termo do potencial rotacional determinado por $\frac{J(J+1)}{2\mu(R_{12})}$.

Usando o método variacional podemos transformar a equação diferencial de segunda

ordem, em equação matricial dada por:

$$\mathbf{HC} = E\mathbf{SC}, \quad (3.58)$$

onde $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$ e \mathbf{S} são, respectivamente, as matrizes energia cinética, potencial e *overlap*.

Este resultado é interessante pois passamos de um problema integro-diferencial para um problema matricial, que facilita os cálculos já que diagonalizar matrizes e resolver problemas de autovalor e autovetor é mais simples do que integrar determinadas funções. Para resolver esse problema vamos usar o método da representação de variável discreta (DVR).

3.3.3 DVR

Queremos resolver as integrais dos operadores de energia cinética e potencial da seção anterior. A maneira que escolhemos foi utilizar um método numérico, ou seja, integração numérica ou quadratura.

O método DVR é um método numérico que se baseia na expansão das funções de onda em um conjunto de funções $\phi_i(\mathbf{R}_i)$ ortogonais. Essa função tem a forma:

$$\phi_j(\mathbf{R}_k) = \delta_{jk}, \quad (3.59)$$

ou seja, as funções de base são indexadas em valores discretos das coordenadas R_k .

Expandindo a função de onda nuclear em termos das funções definidas de uma partícula presa numa caixa, nos pontos de quadraturas, encontramos a seguinte expressão para os elementos de matrizes para a energia pontencial do sistema:

$$V_{ij} = \sum_0^{\infty} \bar{\phi}_j^*(R) \tilde{V}(R) \bar{\phi}_i(R) dR. \quad (3.60)$$

Para resolver a matriz de energia cinética, vamos utilizar a representação de variável discreta pontos igualmente espaçados. Pois, no sistema quântico que estamos trabalhando a Eq. de Schrödinger depende apenas das distâncias entre as partículas.

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle, \quad (3.61)$$

onde \hat{T} é o operador diferencial energia cinética e tem a seguinte forma:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \quad (3.62)$$

Utilizando também funções de base de uma partícula presa numa caixa, obtemos a seguinte expressão para os elementos de matrizes para o operador de energia cinética:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{(b-a)} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \sin \left(\frac{n\pi i}{N} \right) \sin \left(\frac{n\pi j}{N} \right). \quad (3.63)$$

3.3.4 Constantes espectroscópicas

Para uma curva de energia potencial anarmônica, temos a seguinte solução para as energias rovibracionais de um sistema molecular diatômico qualquer:

$$\begin{aligned} E_{v,J} = & \left(v + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \omega_e y_e + \dots + \\ & + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] J(J+1) + \dots \end{aligned} \quad (3.64)$$

Fazendo o número quântico vibracional $v = 0, 1, 2, 3$ e o número quântico rotacional $j = 0$ e 1 , na equação (3.65), chegamos na seguinte equação para as constantes espectroscópicas rovibracionais:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24} [14(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e]. \end{aligned} \quad (3.65)$$

4 *Resultados e discussões*

4.1 Nanotubo na presença das moléculas de H₂, CO e CO₂

Este capítulo tem como função discutir as propriedades dos nanotubos puros e funcionalizados na presença das moléculas de H₂, CO e CO₂, analisando as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais. Como já mencionado, foram considerados os nanotubos de nitreto de boro de quiralidades zigzag (4,0), (5,0), (6,0), (7,0), (8,0), (9,0) e (10,0)

Os dados eletrônicos e estruturais a serem analisados neste estudo foram realizados por simulações computacionais com base no DFT, como implementada no programa computacional *DMol3* [23] [24], que é um pacote do programa de química quântica *MaterialStudios* [25]. Inicialmente os nanotubos foram construídos em um modelo de supercélula para que os efeitos de borda fossem desprezados, ou seja, eles são repetidos infinitamente com uma célula de aproximadamente 8 Å, para que a interação entre os dois átomos de cobalto nos nanotubos funcionalizados seja praticamente nula.

Tratamos o potencial de troca e correlação usando a aproximação LDA. Cada sistema foi otimizado até que o critério de convergência de 10^{-6} Ha para a energia fosse atingido e a força máxima entre os átomos fosse menor ou igual a $0,001Ha/\text{Å}$. Também foram feitos cálculos com polarização de spin, para os nanotubos dopados, devido à presença do átomo de cobalto. Utilizamos um *kgrid* $1x1x11$ para integração na primeira zona de Brillouin. Para referência, todas as esferas azuis são átomos de nitrogênio, as rosas são de boro e a azul clara de cobalto.

Os dados rovibracionais foram calculados via método DVR, onde as energias eletrônicas necessárias foram calculadas à partir de cálculos *single – point* fixando a distância entre o sítio de adsorção e as moléculas de H₂, CO e CO₂.

4.1.1 Nanotubos puros na presença das moléculas de H_2 , CO e CO_2

Os nanotubos de BN têm sido amplamente estudados devido às suas importantes características, tais como alta estabilidade química e térmica (quando comparado, por exemplo, ao nanotubo de carbono), além de se comportar sempre como semi-condutor, independente das suas características geométricas e estruturais [14] [16]. Várias dessas características nos levaram a estudar, inicialmente, os nanotubos puros na presença das moléculas de H_2 , CO e CO_2 . E posteriormente, o estudo desses sistemas com o nanotubo funcionalizado.

Antes de calcularmos as energias e propriedades eletrônicas e estruturais do sistema nanotubo (10,0) + gás, ambos tiveram sua geometria otimizada separadamente pelos parâmetros descritos no início desse capítulo. Para todos os cálculos, o nanotubo (10,0) inicialmente tem comprimento de ligação de 1,45 Å, que é muito próximo ao experimental (1,51 Å) [26], e um GAP de 4,08 eV. O motivo da escolha do nanotubo (10,0) se fará na próxima seção.

A molécula de H_2 foi otimizada com os mesmos parâmetros do tubo, onde o comprimento de ligação é de 0.76 Å. Com ambos os elementos otimizados, colocamos a molécula de H_2 na presença do BNNT, inicialmente com distância entre eles de 2,8 Å, deixando a mesma variar, para que a geometria de menor energia fosse calculada.

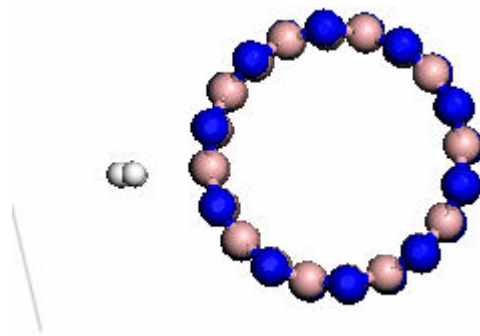


Figura 9 – Configuração de menor energia entre nanotubo puro e molécula H_2 . O nitrogênio, boro e o hidrogênio estão representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa e branca.

Analisando a estrutura após os cálculos, vemos que o comprimento da ligação B-N do nanotubo permaneceu inalterado, e para a molécula de H_2 teve uma variação de 0.12 Å, ficando com o comprimento de ligação de 0.88 Å. O que indica que a interação entre as espécies do sistema é fraca. Podemos analisar também a densidade de carga na

configuração de menor energia, como mostrado na figura 9.

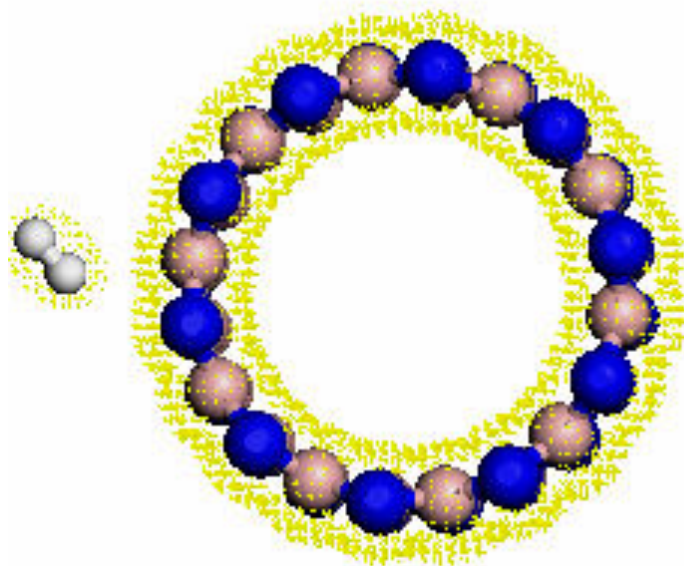


Figura 10 – Densidade eletrônica do nanotubo puro interagindo com a molécula de H_2 . O nitrogênio, boro e o hidrogênio estão representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa e branca.

Observa-se que não há sobreposição entre a densidade eletrônica das espécies, apenas interação de longo alcance criado pelo momento de dipolo dos átomos do nanotubo.

Na figura 11 é mostrado a densidade de estados do nanotubo de boro na presença da molécula de H_2 .

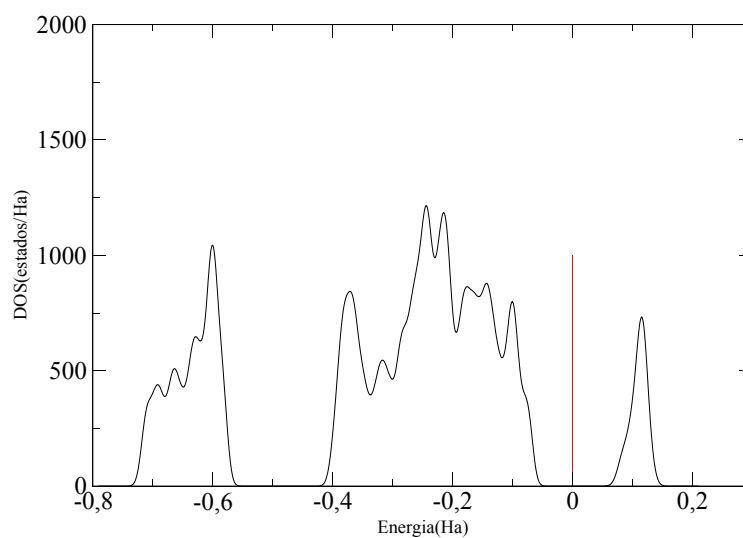


Figura 11 – DOS para os nanotubos puros na presença da molécula de H_2 .

Vemos, a partir da figura 10, que a densidade de estados do nanotubo puro é praticamente a mesma na presença da molécula, ocorrendo apenas uma pequena mudança no GAP (passando a 3,98 eV) e um aumento na quantidade de estados por energia na banda de valência.

A partir dessa configuração final, podemos calcular a energia da ligação (E_b) entre o BNNT e a molécula de H_2 , usando a expressão

$$E_b = E_{BNNT+H_2} - E_{BNNT} - E_{H_2}, \quad (4.1)$$

onde E_{BNNT+H_2} é a energia total do sistema BNNT na presença da molécula de H_2 , E_{BNNT} é a energia total do nanotubo isolado e E_{H_2} é a energia total da molécula isolada.

O resultado diz que $E_{BNNT+H_2} = -0,112$ eV, com distância entre as espécies do sistema de $2,587\text{\AA}$, o que mostra que a interação entre elas é muito pequena, regida pelo momento de dipolo entre os átomos do nanotubo.

Todos esses resultados nos levam a dizer que ocorre uma adsorção física entre as espécies, pois a interação entre as duas espécies é pequena devida a não mudança estrutural, da pequena mudança na densidade de estados (DOS) e da pequena energia de ligação entre elas.

Para a molécula de CO, temos as mesmas condições iniciais do H_2 , diferenciando apenas os parâmetros iniciais do CO, que foram $1,14\text{\AA}$ de comprimento de ligação.

A figura 12 mostra a configuração de menor energia para este sistema.

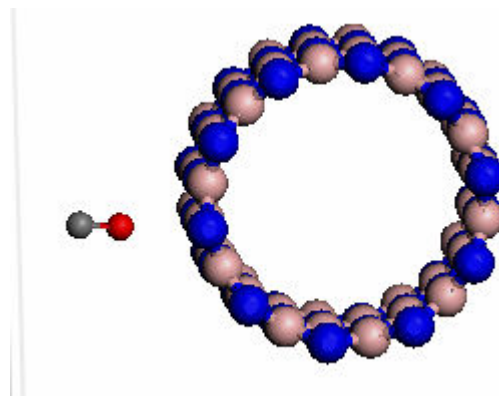


Figura 12 – Configuração de menor energia entre nanotubo puro e CO. O nitrogênio, boro, carbono e o oxigênio estão representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, cinza e vermelha.

Ao analisarmos a estrutura do BNNT, vemos que não há mudança, ou seja, o comprimento de ligação B-N permanece o mesmo, e o comprimento da ligação C-O varia

apenas 0,04 Å, sendo de 1,18Å. Assim como aconteceu no caso anterior, as estruturas mudam muito pouco.

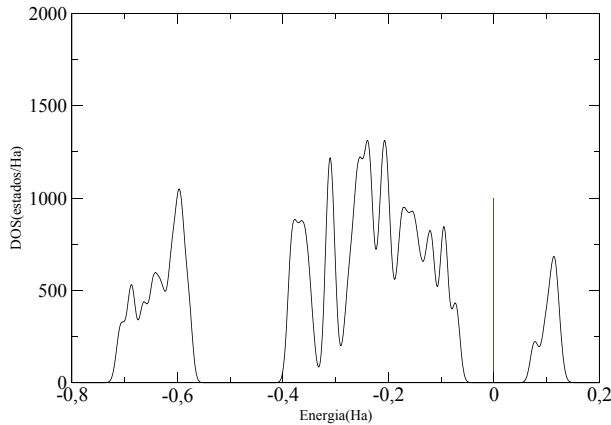


Figura 13 – DOS para os nanotubos puros na presença da molécula de CO.

Vemos também pela estrutura eletrônica das espécies que não há interação entre elas, e observando a DOS vemos que varia muito pouco em relação ao tubo puro. O valor obtido da E_b para esse sistema é de -0,154 eV, que é muito pequeno. Ocorre uma mudança no GAP, sendo após a interação de 3,90 eV, e ocorre um aumento na quantidade de estados na banda de valência.

Assim, podemos entender que a interação entre as duas espécies é fraca e de longo alcance, dada pelo momento de dipolo criado entre os átomos do nanotubo, pois não há sobreposição das densidades eletrônicas, configurando um processo de adsorção física.

Para o CO₂, o comprimento da ligação C-O inicial é de 1,175 Å, e os parâmetros iniciais são os mesmos dos anteriores.

A presença da molécula de CO₂ não muda a estrutura física do nanotubo, e seu comprimento de ligação varia apenas 0,06 Å, sendo agora 1,181 Å, e sua geometria continua linear.

Podemos notar que aqui também não há sobreposição das densidades eletrônicas, configurando uma fraca interação entre as espécies, o que é evidenciado pela energia de ligação $E_b = -0,188$ eV, que é próximo ao que mostra a literatura teórica (de -0,182) [8].

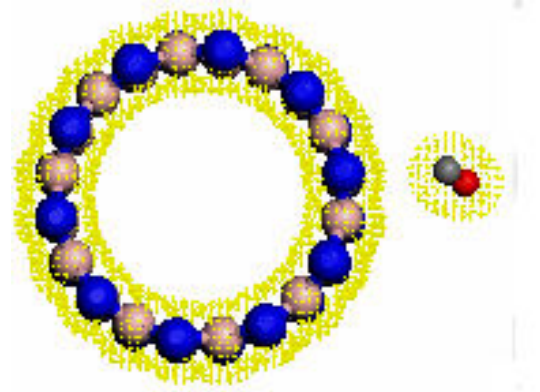


Figura 14 – Densidade eletrônica do nanotubo puro interagindo com a molécula de CO. O nitrogênio, boro, carbono e o oxigênio estão representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, cinza e vermelha.

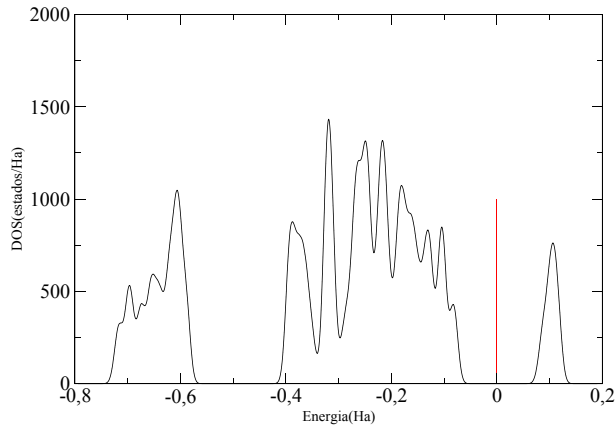


Figura 15 – DOS para os nanotubos puros na presença da molécula de CO_2 .

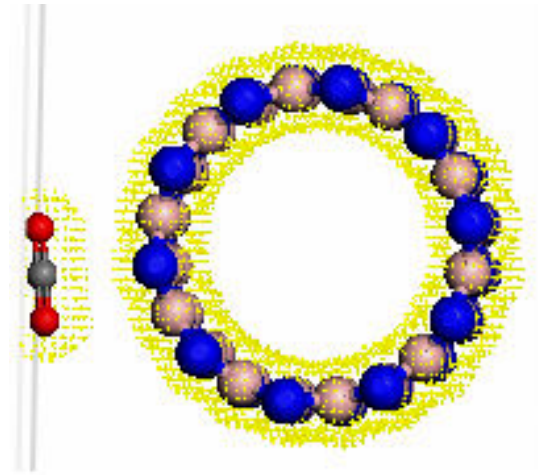


Figura 16 – Densidade eletrônica do nanotubo puro interagindo com a molécula de CO_2 . O nitrogênio, boro, carbono e o oxigênio estão representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, cinza e vermelha.

A interação também gera uma mudança de GAP para 4.02 eV.

Usando esses fatos, podemos concluir que a interação é fraca e ocorre adsorção física.

-	$\Delta\text{BN}(\text{\AA})$	$\Delta\text{Mol.}(\text{\AA})$	Distância de equilíbrio (\AA)	GAP (eV)	E_b (eV)
H_2	-	0,11	3,147	3,98	-0,012
CO	-	0,04	3,053	3,90	-0,154
CO_2	-	0,06	2,880	4,02	-0,188

Tabela 1 – Tabela comparativa da interação das moléculas com o nanotubo (10,0) puro.

A tabela 1 mostra que não há variação na ligação B-N do nanotubo (ΔBN), mostra a variação do comprimento da ligação H-H da molécula de H_2 e C-O das moléculas de CO e CO_2 (ΔMol), onde todas as moléculas aumentaram seu comprimento de ligação .

4.1.2 Nanotubos funcionalizados

A dopagem de nanotubos surgiu na ideia de se criar um adsorvedor de moléculas, ou seja, criar um sítio no nanotubo que é capaz de interagir fortemente com outra molécula. Pesquisas foram desenvolvidas nessa direção usando calculos DFT para otimizar a geome-

tria dos nanotubos dopados. Foram feitos diversos calculos substituindo um dos átomos do BNNT pelo átomo de cobalto [27], onde foi mostrado, teoricamente, que o Co (cobalto) é o que mais aumenta a capacidade de adsorção do nanotubo de nitreto de boro [10]. Por isso vamos usá-lo para a dopagem, já que um dos objetivos desse trabalho é mostrar a adsorção de gases pelo nanotubo para uma possível aplicação dos mesmos como sensores.

Como o nanotubo tem dois possíveis sítios de substituição, e a ideia é usar o tubo mais estável, então fizemos cálculos computacionais para saber em qual sítio de substituição isso aconteceria. Usando o conceito de energia de formação, que é diretamente ligado a estabilidade de uma molécula. A energia de formação é dada por[27]:

$$E_f = -(E_{BNNT+Co} - E_{BNNT} + \mu_{Co} - \mu_{atomo}), \quad (4.2)$$

onde $E_{BNNT+Co}$ é a energia total do nanotubo funcionalizado, E_{BNNT} é a energia total do tubo puro, μ_{Co} é o potencial químico do Co e μ_{atomo} é o potencial químico do átomo substituído. μ_{Co} foi calculado a partir da energia total por átomo no bulk de Co de estrutura HCP (do inglês hexagonal close packed). μ_N foram calculado a partir da molécula de N_2 e μ_B a partir do bulk B_{12} . As energias de formação foi calculada para os tubos zigzag (4,0), (5,0), (6,0), (7,0), (8,0), (9,0) e (10,0). Chegamos à conclusão que o nanotubo (10,0), com substituição no átomo de nitrogênio que receberá o nome Co_N , é o que tem maior energia de formação, portanto mais estável, e por motivo de comparação entre o nanotubo puro interagindo com as moléculas e o nanotubo funcionalizado é que fizemos os cálculos para o nanotubo puro (10,0) na seção anterior. Além disso, a substituição no sítio do nitrogênio se torna um melhor adsorvedor [8].

Devido a substituição do Co pelo nitrogênio, vemos pela figura 17, que o nanotubo sofreu deformação estrutural, onde os comprimentos médios das ligações entre boros e nitrogênios são em média 1,44 Å. Já para as novas ligações do átomo de cobalto com os boros mais próximos, temos em média 1,86 Å, isso se deve ao átomo de cobalto ser maior que o átomo de nitrogênio.

Outro aspecto do tubo que foi alterado é o ângulo da ligação, enquanto a ligação B-N-B tem ângulo de aproximadamente de 120°, já pra ligação B-Co-B tem aproximadamente 90°. Isso ocorre pela mudança da hibridização das ligações enquanto a ligação B-N-B é do tipo sp^2 , a ligação B-Co-B é do tipo $3d^8 4s^1$ [8].

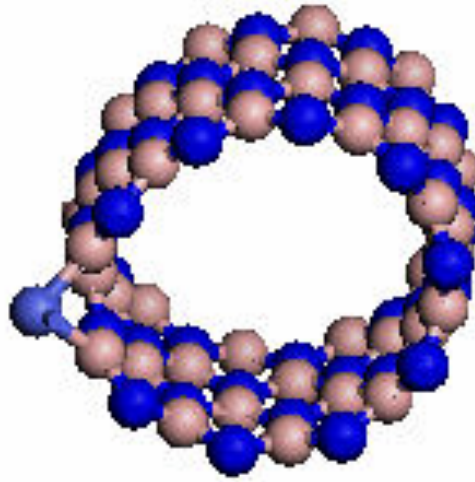


Figura 17 – Nanotubo de nitreto de boro dopado com o átomo de cobalto substituindo o átomo de nitrogênio. O nitrogênio, boro e cobalto estão representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa e azul clara.

4.1.3 Propriedades eletrônicas do BNNT dopados

A análise das propriedades eletrônicas do nanotubo começa ao analisarmos a mudança na densidade de estados dos nanotubos puros e funcionalizados.

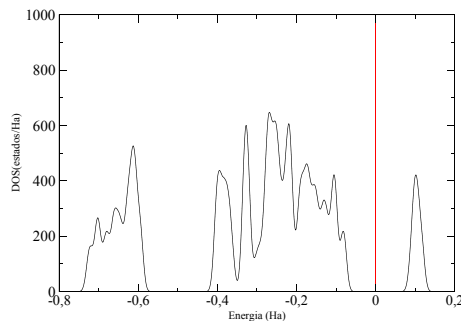


Figura 18 – DOS para o nanotubo (10,0) puro.

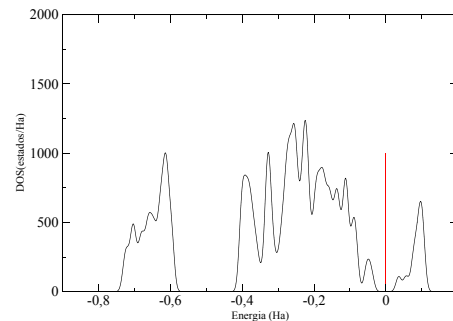


Figura 19 – DOS para o nanotubo (10,0) funcionalizado.

Podemos, primeiramente, ver pela figura 18 e 19 da densidade de estados que o GAP do nanotubo muda devido a funcionalização, o nanotubo puro tem GAP de 4,08 eV e passou a ter 2,01 eV, isso se deve a contribuição dos elétrons dos orbitais s e, principalmente, d do átomo de cobalto devido sua hibridização dos orbitais $4s$ e $3d$, que ocorre em metais de transição interagindo com nanotubos de nitreto de boro, como relatada em [26]. Observa-se o aumento do número de níveis na banda de valência para

o nanotubo (10,0) funcionalizado, ou seja, quebrando a degenerescências desses estados.

Por último, observa-se que no sítio que o Co foi substituído existe uma maior concentração de carga, já que o boro é menos eletronegativo que o nitrogênio. Essa maior densidade de carga faz com que o Co seja um sítio mais reativo, fazendo assim que o nanotubo $BNNT(10,0)@Co_N$ tenha uma maior adsorção de moléculas.

4.1.4 Nanotubos funcionalizados na presença da molécula de H_2

Assim como foi feito para os nanotubos puros na presença das moléculas, será feito o mesmo para os nanotubos funcionalizados, que foram otimizados pelos mesmos parâmetros, e a molécula de H_2 otimizada com comprimento de ligação de 0,76 Å, que é próximo ao experimental (0,74 Å).

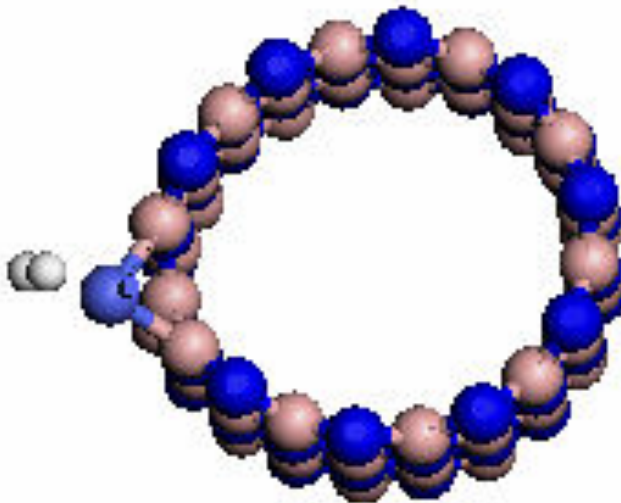


Figura 20 – $BNNT(10,0)@Co_N$ na presença da molécula de H_2 . O nitrogênio, boro, cobalto e hidrogênio estão representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, azul clara e branca.

Inicialmente, foi colocada a molécula de H_2 a uma distância de 2,3 Å do nanotubo funcionalizado (como mostrada na figura 20), livre para variar. Os cálculos mostraram que a distância de equilíbrio é de 1,65 Å, com energia de ligação de $E_b=1,75$ eV.

Estruturalmente, podemos observar um deslocamento radial do átomo de cobalto afastando-se do tubo, o comprimento de ligação Co-B era de 1,86 Å e passou a ser de 1,87 Å. Isso mostra que a presença da molécula de H_2 muda a estrutura do nanotubo,

evidenciando que existe interação entre eles. Mais que isso, podemos observar a energia de ligação e o novo GAP do BNNT. A energia de ligação torna-se forte, evidenciando uma adsorção química.

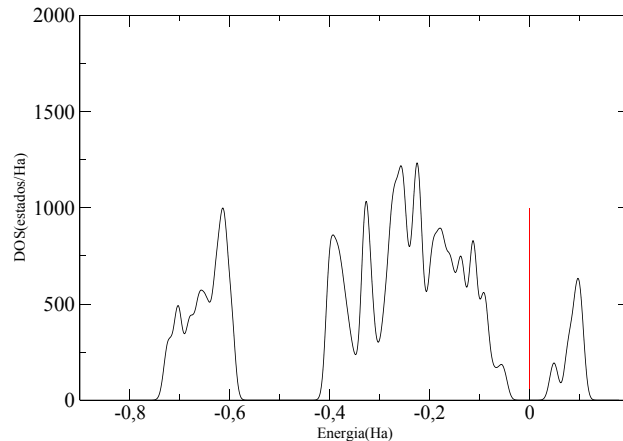


Figura 21 – DOS para o nanotubo dopado na presença da molécula de H_2 .

A presença da molécula altera a densidade de estados na banda de condução do nanotubo, fazendo modificações próximo ao nível de Fermi, alterando o GAP, de 2,01 eV para 2,55 eV (veja figura 21). A condução elétrica em semicondutores é diretamente ligada ao GAP da estrutura, assim, se soubermos o GAP sabemos qual é a estrutura eletrônica. Logo, já que sabemos o GAP, após a adsorção, podemos saber que molécula está sendo adsorvida pelo BNNT. Assim, saber o GAP é extremamente importante na detecção de moléculas por nanotubos.

E por último, podemos ver pela densidade eletrônica (veja figura 22) que existe interação entre os elétrons das espécies, que resulta em uma energia de ligação $E_b = 1,75$ eV.

4.1.5 Resultados da parte nuclear

O estudo da parte nuclear entre o nanotubo $BNNT(10,0)@Co_N$ e a molécula de H_2 nos mostra a dinâmica entre eles.

Para levantar a curva de energia potencial (CEP), explicados na metodologia, utilizamos a função de Rydberg de grau 10 para ajustar as curvas.

As energias eletrônicas necessárias para levantar a CEP foram encontradas fixando a distância entre o BNNT e o H_2 desde a região de forte interação até a região assintótica.

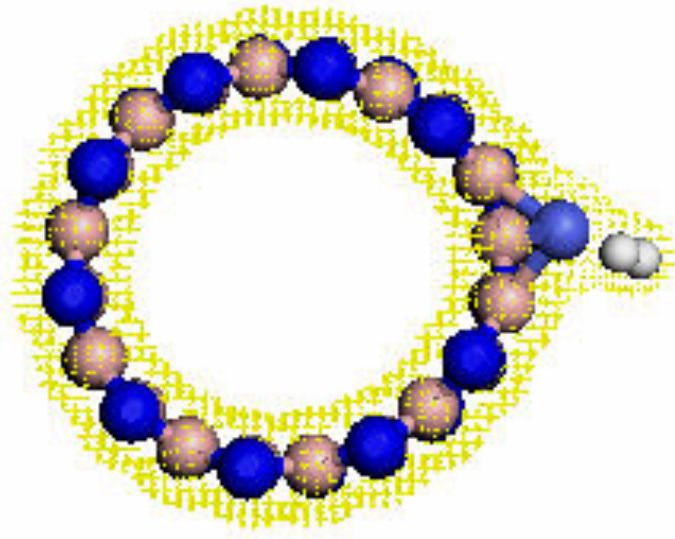


Figura 22 – Densidade eletrônica do nanotubo dopado na presença da molécula de H_2 .

Obtida a forma analítica da CEP, a mesma foi inserida na equação de Schrödinger nuclear para os cálculos, via método DVR, das energias rovibracionais do sistema $BNNT(10,0)@Co_NH_2$.

c1	$0,202874352902 \times 10^1 \text{ \AA}^{-1}$
c2	$-0,979287506388 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-2}$
c3	$-0,118967687196 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-3}$
c4	$-0,700196805725 \text{ \AA}^{-4}$
c5	$0,146585928819 \times 10^1 \text{ \AA}^{-5}$
c6	$-0,409655215691 \text{ \AA}^{-6}$
c7	$-0,307056832283 \text{ \AA}^{-7}$
c8	$0,878605446229 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-8}$
c9	$0,288156568017 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-9}$
c10	$-0,801569426405 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-10}$

Tabela 2 – Coeficientes para o ajuste da CEP para o nanotubo dopado interagindo com a molécula de H_2 .

Os coeficiente do ajuste, que formam a CEP para o sistema $BNNT(10,0)@Co_N - H_2$ da figura 23, são dados na tabela 2.

As energias rovibracionais obtidas são apresentadas na tabela 3. A partir desta tabela, podemos notar que a energia rotacional é pequena em comparação à vibracional. Isso se deve ao fato do centro de massa do sistema ser praticamente o centro do nanotubo, já que é muito mais massivo.

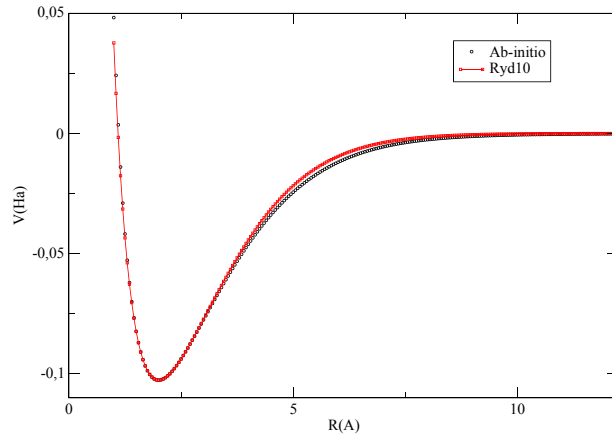


Figura 23 – CEP ajustada do sistema BNNT@Co_N -H₂

v	J	$E_{v,J} \text{ cm}^{-1}$	v	J	$E_{v,J} \text{ cm}^{-1}$
0		426,075765	0		432,116422
1		1256,10207	1		1261,96543
2		2056,02957	2		2061,70556
3		2822,46073	3		2827,93865
4		3552,19858	4		3557,46724
5		4242,36058	5		4247,40878
6		4890,61115	6		4895,42874
7	0	5495,54623	7	1	5500,12611
8		6057,20699	8		6061,54783
9		6577,54018	9		6581,64888
10		7060,42064	10		7064,31243
11		7510,9144	11		7514,60932
12		7934,00227	12		7937,51955
13		8333,45588	13		8336,80931
14		8711,29115	14		8714,48677

Tabela 3 – Energias rovibracionais para o nanotubo dopado interagindo com a molécula de H₂.

Podemos, então, obter as energias das transições, dadas na tabela 4.

Com esses dados podemos confirmar que a molécula de H₂ é adsorvida pelo BNNT, pois a energia rovibracional encontrada entra no espectro do infravermelho (400 - 4000 cm⁻¹), que caracteriza uma frequência de um sistema diatômico ligado.

Ao analisarmos as energias vibracionais e rovibracionais vemos que a diferença é muito pequena, por volta de 6 cm⁻¹. Esse sistema apresenta 27 níveis ligados, mostrando que o sistema está ligado fortemente.

v	Transições	$BNNT@C_{oN}-H_2$
0	1 \rightarrow 0	829,849009 cm^{-1}
1	2 \rightarrow 1	799,740124 cm^{-1}
2	3 \rightarrow 2	766,233098 cm^{-1}
3	4 \rightarrow 3	648,019963 cm^{-1}
4	5 \rightarrow 4	604,697373 cm^{-1}
5	6 \rightarrow 5	561,421721 cm^{-1}
6	7 \rightarrow 6	520,101043 cm^{-1}
7	8 \rightarrow 7	482,663553 cm^{-1}
8	9 \rightarrow 8	450,296896 cm^{-1}
9	10 \rightarrow 9	422,910227 cm^{-1}
10	11 \rightarrow 10	399,289762 cm^{-1}
11	12 \rightarrow 11	377,677455 cm^{-1}
13	13 \rightarrow 12	356,171238 cm^{-1}
14	14 \rightarrow 13	332,659793 cm^{-1}

Tabela 4 – Espectro rovibracional do nanotubo dopado interagindo com a molécula de H_2 .

Sistema	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
$BNNT - H_2$	856,869155	12,5012496	-,566255808	,0835971913	-,00252112997

Tabela 5 – Constantes espectroscópicas, em cm^{-1} , do nanotubo dopado interagindo com a molécula de H_2

4.1.6 Nanotubos funcionalizados na presença das moléculas de CO_2

Inicialmente o $BNNT(10,0)@C_{oN}$ foi otimizado interagindo com a molécula de CO_2 . O CO_2 otimizado tem comprimento de ligação de 1,175 Å e geometria linear. Fizemos a distância entre o nanotubo e a molécula variar livremente, com posição inicial de 3,4 Å em busca da configuração de menor energia.

A configuração de menor energia foi encontrada onde a distância entre o átomo de carbono da molécula e o átomo de cobalto do nanotubo é de 1,924 Å. Podemos observar mudanças estruturais, tanto na molécula quanto no tubo.

No tubo o comprimento de ligação Co-B variou 0,2 Å, radialmente para fora do tubo, essa ligação também sofreu uma alteração angular de 4,4°. Em relação a molécula, o comprimento de ligação passou a ser 1,187 Å e com um ângulo O-C-O de 156,4° (veja figura 24). Essas modificações estruturais se dão devido a presença da molécula perto do nanotubo, evidenciando uma interação forte o suficiente para mudar a a estrutura deles. Esses resultados estão muito próximos aos mostrados no trabalho [8].

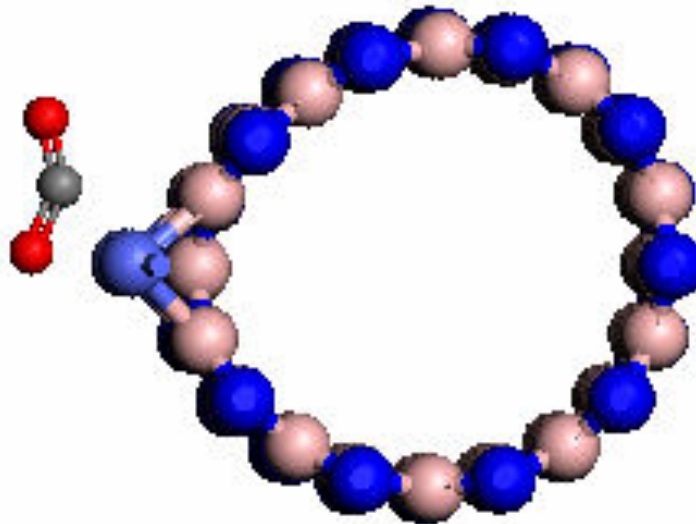


Figura 24 – Configuração de menor energia de interação entre o nanotubo dopado e a molécula de CO_2 . O nitrogênio, boro, cobalto, carbono e oxigênio representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, azul clara, cinza e vermelha.

A figura 25 mostra a DOS do $\text{BNNT}(10,0)@\text{Co}_N\text{-CO}_2$.

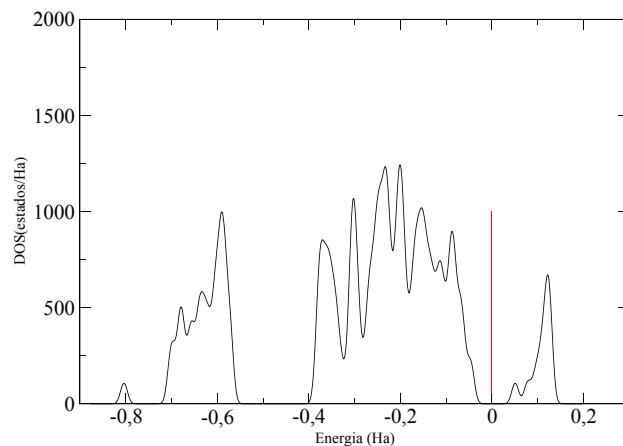


Figura 25 – DOS para o nanotubo dopado na presença da molécula de CO_2 .

Podemos ver desta figura que a presença da molécula altera o valor do GAP para 2,58 eV. Nota-se que a molécula de CO_2 causa uma degenerescência na banda de valência aumentando assim a quantidade de níveis por energia.

A configuração de menor energia mostra que a molécula de CO_2 não está alinhada perfeitamente em relação ao tubo, essa torção que ela sofre entorno do átomo de carbono,

aproximando um dos átomos de oxigênio ao átomo de Co. É relatado na literatura dois tipos de ligação possíveis na adsorção do CO_2 por nanotubos de nitreto de boro, a do tipo coordenada pelo carbono (do inglês carbon coordination) que é uma ligação fraca. Esta ligação ocorre entre o sítio de adsorção e o átomo de carbono da molécula, ou seja, existe apenas compartilhamento de carga entre o carbono e o sítio de adsorção. A outra ligação é a *side-on* [28], é uma ligação mais forte e mais estável. Esse tipo de ligação ocorre quando não apenas o átomo de carbono compartilha carga com o sítio, mas também um dos átomos de oxigênio, que permite maior interação entre os átomos envolvidos. Logo, a molécula passa pelo processo de adsorção química pelo nanotubo.

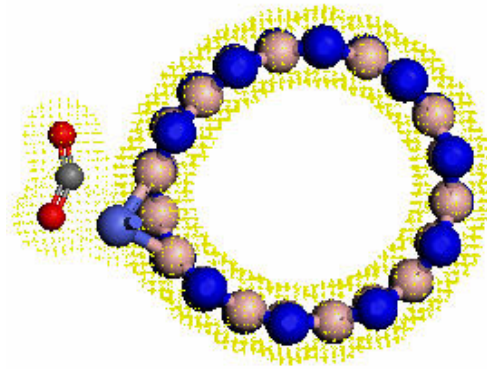


Figura 26 – Densidade eletrônica para o nanotubo $\text{BNNT}(10,0)@Co_N$ dopado na presença da molécula de CO_2 . O nitrogênio, boro, cobalto, carbono e oxigênio representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, azul clara, cinza e vermelha.

Assim como evidenciado na densidade eletrônica, podemos entender que houve uma ligação do tipo coordenada *side-on*. Essa ligação tem valor $E_b = 2,29$ eV, valor muito próximo ao encontrado na literatura teórica [8].

4.1.7 Resultados da parte nuclear

O procedimento feito para a parte nuclear para o sistema BNNT e H_2 é o mesmo a ser adotado nessa seção. Da mesma forma, foram calculadas energias eletrônicas single-point para obtermos a forma analítica do potencial.

A tabela 6 mostra os coeficientes ajustados, a partir das energias eletrônicas, para a forma analítica da nossa curva de energia potencial, mostrada na figura 27.

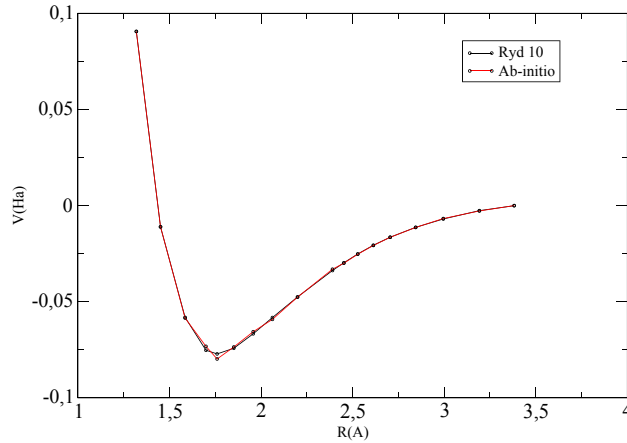


Figura 27 – CEP ajustada do sistema $BNNT(10,0)@Co_N - CO_2$

c1	$0,496692495233 \times 10^1 \text{ \AA}^{-1}$
c2	$0,714547365046 \times 10^1 \text{ \AA}^{-2}$
c3	$-0,857517686215 \times 10^1 \text{ \AA}^{-3}$
c4	$-0,217495808385 \times 10^2 \text{ \AA}^{-4}$
c5	$0,837049908226 \times 10^2 \text{ \AA}^{-5}$
c6	$0,741487121018 \times 10^2 \text{ \AA}^{-6}$
c7	$-0,263135270208 \times 10^3 \text{ \AA}^{-7}$
c8	$-0,127900393235 \times 10^2 \text{ \AA}^{-8}$
c9	$0,305585848094 \times 10^3 \text{ \AA}^{-9}$
c10	$-0,147681546593 \times 10^3 \text{ \AA}^{-10}$

Tabela 6 – Coeficientes para o ajuste da CEP para o $BNNT(10,0)@Co_N$ dopado integrando com a molécula de CO_2 .

A tabela 7 mostra as energias rovibracionais obtidas através da CEP ajustada.

As tabelas 8 e 9 mostram o espectro vibracional e as constantes rovibracionais do sistema $BNNT(10,0)@Co_N - CO_2$.

Observando a tabela 7, podemos concluir que as energias vibracionais são muito maiores, e isso acontece pois o centro de massa é quase o centro do próprio nanotubo, assim o movimento de rotação é muito pequeno. Podemos analisar que a transição do primeiro nível está também dentro da faixa do infravermelho. Os cálculos mostram que existem mais de 20 níveis ligados, mostrando a força da ligação desse sistema.

v	J	$E_{v,J} \text{ cm}^{-1}$	v	J	$E_{v,J} \text{ cm}^{-1}$
0		218,822831	0		219,029442
1		646,348141	1		646,555434
2		1059,92312	2		1060,13044
3		1468,37057	3		1468,57709
4		1874,64847	4		1874,85355
5		2276,98986	5		2277,19305
6		2671,78247	6		2671,98341
7	0	3055,16287	7	1	3055,36124
8		3423,6736	8		3423,8691
9		3774,64257	9		3774,83495
10		4106,47231	10		4106,66136
11		4418,71083	11		4418,89642
12		4711,68722	12		4711,86926
13		4985,69492	13		4985,87324
14		5239,93486	14		5240,10905

Tabela 7 – Energias rovibracionais para o $BNNT(10,0)@Co_N$ dopado interagindo com a molécula de CO_2 .

v	Transições	$BNNT@Co_N - CO_2$
0	1 → 0	427,525992 cm^{-1}
1	2 → 1	413,575008 cm^{-1}
2	3 → 2	408,446652 cm^{-1}
3	4 → 3	406,276451 cm^{-1}
4	5 → 4	402,3395 cm^{-1}
5	6 → 5	394,790364 cm^{-1}
6	7 → 6	383,377831 cm^{-1}
7	8 → 7	350,96585 cm^{-1}
8	9 → 8	331,826411 cm^{-1}
9	10 → 9	312,235062 cm^{-1}
10	11 → 10	292,972837 cm^{-1}
11	12 → 11	274,003981 cm^{-1}
13	13 → 12	254,235811 cm^{-1}
14	14 → 13	231,194936 cm^{-1}

Tabela 8 – Espectro rovibracional do sistema $BNNT(10,0)@Co_N - CO_2$.

Sistema	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
$BNNT - CO_2$	449,930827	13,5922597	1,4704657	-0,000674631512	-0,000164119238

Tabela 9 – Constantes espectroscópicas do $BNNT$ dopado interagindo com a molécula de CO_2 em cm^{-1} .

4.1.8 Nanotubo funcionalizado na presença da moléculas de CO

A molécula CO otimizada, foi aproximada (inicialmente a 3 Å) do nanotubo otimizado $BNNT(10,0)@Co_N$, até a configuração de menor energia.

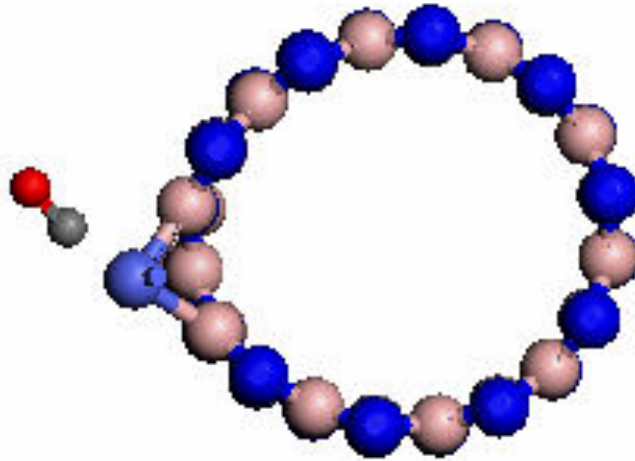


Figura 28 – Configuração de menor energia de interação entre o nanotubo $BNNT(10,0)@Co_N$ e a molécula de CO . O nitrogênio, boro, cobalto, carbono e oxigênio representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, azul clara, cinza e vermelha.

A figura 28 mostra a configuração de menor energia do sistema, onde a distância entre o átomo de carbono e o de cobalto é de $1,76 \text{ \AA}$, que acompanha mudanças estruturais devido à interação. O comprimento da ligação C-O não foi alterado, permanecendo em $1,159 \text{ \AA}$, o comprimento da ligação Co-B variou $0,1 \text{ \AA}$, e o ângulo da ligação variou $2,8^\circ$. As mudanças estruturais mostram que há uma interação forte o suficiente para alterar a estrutura física do tubo.

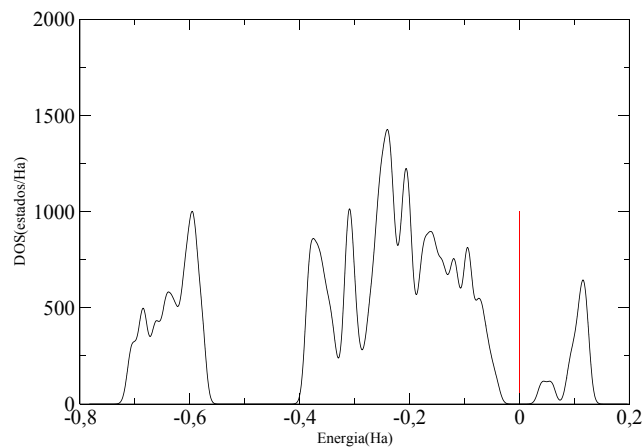


Figura 29 – DOS para o nanotubo $BNNT(10,0)@Co_N$ interagindo com a molécula de CO .

Observando a DOS para essa interação (como mostrado na figura 29), podemos

ver que o valor do GAP passou a ser 2,25 eV. Verificou-se também que, como nos casos anteriores, a presença da molécula quebrou a degenerescência do nanotubo, aumentando a densidade de estados perto da banda de condução. Podemos ver que a posição de menor energia é a que a molécula está com o átomo de carbono próximo ao átomo de cobalto, isso se deve ao oxigênio possuir mais elétrons e ser repelido pela concentração de carga no cobalto. A energia de ligação é $E_b = 2,01$ eV, mostrando que há uma forte ligação entre o tubo e a molécula.

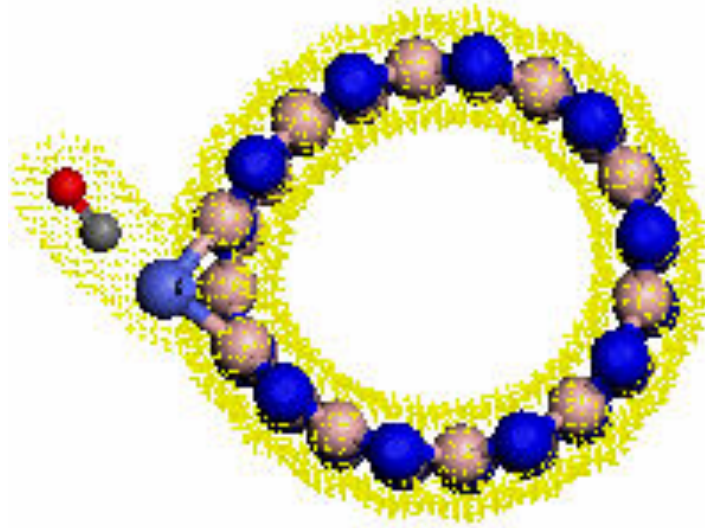


Figura 30 – Densidade eletrônica do nanotubo $BNNT(10,0)@Co_N$ interagindo com a molécula de CO. O nitrogênio, boro, cobalto, carbono e oxigênio representados, respectivamente, pelas cores azul, rosa, azul clara, cinza e vermelha.

Pode-se verificar, através da figura 30, que a ligação da molécula CO com o nanotubo $BNNT(10,0)@Co_N$ é do tipo carbon coordination.

4.1.9 Resultados da parte nuclear

O procedimento adotado para o estudo da parte nuclear foi o mesmo das seções anteriores. A tabela 10 mostra os coeficientes obtidos no ajuste da curva de energia potencial (mostrado na figura 31) do sistema nanotubo $BNNT(10,0)@Co_N$ - CO.

Podemos obter as energias vibracionais e rovibracionais via método DVR, pois obtivemos a forma analítica do potencial.

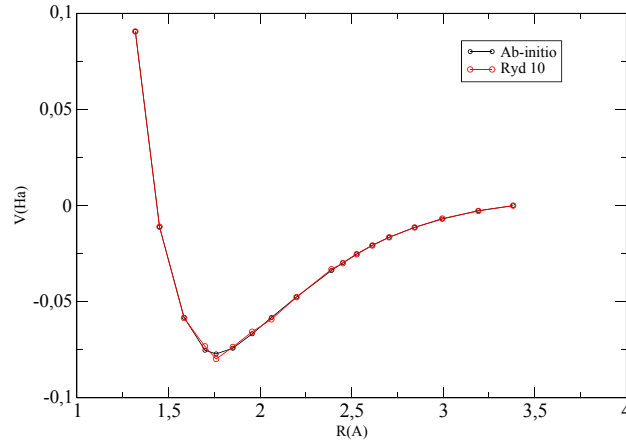


Figura 31 – CEP ajustada para o sistema $BNNT(10,0)@Co_N-CO$

c1	$0,384360971088 \times 10^1 \text{ \AA}^{-1}$
c2	$0179617871781 \times 10^1 \text{ \AA}^{-2}$
c3	$-0,125473270418 \times 10^1 \text{ \AA}^{-3}$
c4	$-0,217495808385 \times 10^2 \text{ \AA}^{-4}$
c5	$0,136298141632 \times 10^2 \text{ \AA}^{-5}$
c6	$-0,831123406321 \times 10^1 \text{ \AA}^{-6}$
c7	$-0,332166744821 \times 10^2 \text{ \AA}^{-7}$
c8	$-0,108415136539 \times 10^2 \text{ \AA}^{-8}$
c9	$-0,962800719820 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-9}$
c10	$0,397503798261 \times 10^1 \text{ \AA}^{-10}$

Tabela 10 – Coeficientes obtidos no ajuste da curva de energia potencial do sistema $BNNT(10,0)@Co_N$ com a molécula CO .

As tabelas 11, 12 e 13 mostram as energias rovibracionais, as transições e as constantes rovibracionais respectivamente.

Apesar de estar mostrado na tabela 10 somente os 14 primeiros níveis vibracionais, o sistema $BNNT(10,0)@Co_N - CO$ apresenta mais de 20 estados ligados. Por ultimo, podemos ver que a transição do primeiro nível vibracional está dentro do espectro infravermelho, que caracteriza a vibração de moléculas ligadas. Podemos concluir pelos dados obtidos, a molécula passa pelo processo de adsorção química pelo nanotubo funcionalizado.

v	J	$E_{v,J} \text{ cm}^{-1}$	v	J	$E_{v,J} \text{ cm}^{-1}$
0		450,303739	0		450,701227
1		1324,85696	1		1325,25063
2		2160,48138	2		2160,87107
3		2958,85477	3		2959,24033
4		3722,14456	4		3722,52591
5		4452,90377	5		4453,28088
6		5153,89428	6		5154,26717
7	0	5827,87439	7	1	5828,24312
8		6477,40106	8		6477,76572
9		7104,68727	9		7105,04792
10		7711,52895	10		7711,88566
11		8299,29266	11		8299,64546
12		8868,94344	12		8869,29233
13		9421,09293	13		9421,4379
14		9956,05374	14		9956,39473

Tabela 11 – Energias rovibracionais para o nanotubo $BNNT(10,0)@Co_N$ interagindo com a molécula de CO .

v	Transições	$BNNT@Co_N-CO$
0	1 \rightarrow 0	874,549405 cm^{-1}
1	2 \rightarrow 1	835,620436 cm^{-1}
2	3 \rightarrow 2	798,36926 cm^{-1}
3	4 \rightarrow 3	763,28558 cm^{-1}
4	5 \rightarrow 4	730,754969 cm^{-1}
5	6 \rightarrow 5	700,986297 cm^{-1}
6	7 \rightarrow 6	673,975951 cm^{-1}
7	8 \rightarrow 7	649,522594 cm^{-1}
8	9 \rightarrow 8	627,2822 cm^{-1}
9	10 \rightarrow 9	606,837738 cm^{-1}
10	11 \rightarrow 10	587,759802 cm^{-1}
11	12 \rightarrow 11	569,646876 cm^{-1}
13	13 \rightarrow 12	552,145566 cm^{-1}
14	14 \rightarrow 13	534,956829 cm^{-1}

Tabela 12 – Espectro vibracional do $BNNT(10,0)@Co_N$ interagindo com a molécula de CO .

Sistema	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
$BNNT - CO$	915,089877	20,7227088	0,279625089	0,00183096659	-4,40821249E-5

Tabela 13 – Constantes espectroscópicas do $BNNT(10,0)@Co_N$ interagindo com a molécula de CO em cm^{-1} .

4.1.10 Análise comparativa

Podemos então comparar a interação entre o nanotubo $BNNT(10,0)@Co_N$ e as moléculas H_2 , CO_2 e CO . Em relação ao nanotubo puro, as três moléculas tem efeitos parecidos no nanotubo, todas têm baixa energia de ligação, variam o valor do GAP da estrutura e causam degenerescências nas bandas de condução e a não há sobreposição das densidades de carga, evidenciando a fraca interação entre o nanotubo e as moléculas, o que mostra que a interação está no regime de adsorção física.

Ao analisarmos a interação do nanotubo funcionalizado com as moléculas, observamos as diferentes energias de ligação, do H_2 , CO e CO_2 , em ordem crescente. O fato da energia de ligação do CO_2 ser maior é devido a ligação do tipo *side – on* coordination, onde o átomo de oxigênio também interage com o cobalto, tornando a ligação mais forte do que uma ligação do tipo carbon coordination. Apesar do CO também ter átomo de carbono e oxigênio, acreditamos que não há interação do tipo *side – on* coordination (não tem sobreposição de densidade de cargas entre o oxigênio e o cobalto) e em pela posição do oxigênio durante a interação, que se encontra afastado do sítio de adsorção, diferentemente do caso do CO_2 , por isso a energia de ligação do dióxido de carbono é mais forte do que a do monóxido de carbono. Em relação ao H_2 , faz a ligação mais fraca pela pequena quantidade de elétrons que reagem com o cobalto.

Em relação a parte nuclear, vemos que todas as interações tem energia vibracional muito maior que a rotacional, isso se dá pelo fato do centro de massa ser aproximadamente dentro do tubo. Vemos que todas as interações têm o espectro de transição rovibracional dentro do infravermelho, que caracteriza ligação moléculas diatômicas.

As tabelas 14 e 15 mostram os dados de cada sistema molécula-nanotubo. Assim, podemos observar as comparações citadas a cima.

-	$\Delta\text{BN}(\text{Å})$	$\Delta\text{Mol.}(\text{Å})$	Distância de equilíbrio (Å)	GAP (eV)	E_b (eV)
H ₂	-	0,11	3,147	3,98	-0,012
CO	-	0,04	3,053	3,90	-0,154
CO ₂	-	0,06	2,880	4,02	-0,188

Tabela 14 – Tabela comparativa da interação das moléculas com o nanotubo (10,0) puro.

-	$\Delta\text{BN}(\text{Å})$	$\Delta\text{Mol.}(\text{Å})$	Distância de equilíbrio (Å)	GAP (eV)	E_b (eV)
H ₂	0,02	0,11	1,65	2,55	-1,75
CO	-	0,10	1,76	2,25	-2,01
CO ₂	0,12	0,20	1,92	2,58	-2,29

Tabela 15 – Tabela comparativa da interação das moléculas H₂, CO e CO₂ com o BNNT(10,0)@Co_N.

5 *Conclusões e perspectivas*

O presente trabalho teve como objetivos a determinação de propriedades eletrônicas e vibracionais de nanotubos de nitreto de boro de parede única, dopados e na presença de moléculas de H₂, CO e CO₂. Para atingir esses objetivos, realizamos cálculos DFT usando o pacote DMol3 do programa de química quântica MaterialStudios. A análise da possibilidade de usar nanotubos como materiais adsorvedores foi o principal objetivo do presente trabalho.

Inicialmente foram feitos calculos com o proposito de analisar qual dentre os tubos (4,0),(5,0),(6,0),(7,0),(8,0),(9,0),(10,0) tem maior energia de formação, pois, maior energia de formação indica maior estabilidade, já que a ligação é mais difícil de ser quebrada. Mostrou-se que o nanotubo (10,0) é bom candidato, mas o nanotubo puro na presença das moleculas gasosas testada mostrou-se ineficiente quanto a adsorção química, ele é capaz apenas de realizar adsorção física, regido por forças de van der Waals. Por isso a dopagem substitucional desses nanotubos é um bom método a ser seguido, para o estudo da adsorção.

A dopagem em BNNT tem sido muito estudada, e tem revelado resultados interessantes, aumentando a capacidade de adsorção do mesmo. Estudos mostraram que o átomo de cobalto é o melhor candidato. Como o nanotubo tem dois átomos diferentes, foi feito uma analise em relação à substituição, levando em conta a estabilidade do tubo. A substituição no lugar do átomo de nitrogênio mostrou-se a mais estável, além de aumentar a capacidade do sítio de adsorção se comparada a substituição do átomo de boro. Pois, como os átomos de boro são menos eletronegativos que os de nitrogênio, na substituição pelo nitrogênio há um acúmulo maior de carga no cobalto.

A substituição dos átomos gera mudanças estruturais e eletrônicas profundas no tubo. Em relação a estrutura, o átomo de cobalto não fica perfeitamente encaixado como o átomo de nitrogênio estava, ele sofre um deslocamento radial, devido ao seu tamanho e a nova hibridização gerada por seus orbitais 4s e 3d, onde antes dominava a hibridização

do tipo sp^2 . Em relação a parte eletrônica percebe-se o aparecimento de bandas de energia entre as bandas de valência e de condução próximos ao nível de Fermi, gerando uma grande mudança no gap, e mudando o caráter do nanotubo de semi-condutor para semi-metal. Isso se dá pela presença do átomo de cobalto e da hibridização que ele induz.

A presença da molécula de H_2 perto do sítio de adsorção no nanotubo funcionalizado gera mudanças estruturais no nanotubo funcionalizado e na molécula, junto com o fato da energia de ligação ser suficientemente grande, isso mostra que existe uma forte interação entre eles. Ao analisarmos a densidade de estados vemos que também ocorre uma mudança nos estados que surgiram perto do nível de Fermi, alterando o GAP, que é de extrema importância, já que ao medirmos o GAP podemos identificar qual molécula foi adsorvida. Os cálculos das propriedades rovibracionais mostram que o sistema está ligado, pois o espectro de transição das energias vibracionais está dentro do espectro infravermelho, que identifica ligações químicas de sistemas diatômicos.

Para a interação da molécula de CO_2 com o nanotubo houve uma mudança estrutural em ambas as espécies, o que evidencia uma interação forte, adicionando o fato da variação do GAP do nanotubo e da quebra de degenerescência da banda de valência. Ao analisarmos a estrutura eletrônica, percebemos que o deslocamento do oxigênio para perto do sítio de adsorção, ocorrendo uma ligação do tipo side-on coordination, a qual é mais forte do que a ligação do tipo carbon coordination. Este fato evidencia uma adsorção química entre o nanotubo $BNNT(10,0) - Co_N$ e a molécula de CO_2 . A dinâmica, calculada via DVR, nos mostrou que o sistema está ligado e a energia vibracional é muito maior que a rotacional devido a grande massa do nanotubo.

Finalmente para a interação do nanotubo $BNNT(10,0) - Co_N$ com a molécula de monóxido de carbono, ocorreu também uma mudança estrutural e eletrônica, onde a presença do CO quebrou a degenerescência da banda de valência do nanotubo, e mudou também o GAP do mesmo. Pela análise da densidade eletrônica de carga e pela posição do átomo de oxigênio, foi possível concluir que a ligação do $BNNT(10,0) - Co_N$ e a molécula CO_2 que é do tipo é do tipo side on coordination (adsorção química). A análise da parte nuclear nos mostrou que a molécula está ligada ao nanotubo, devido ao espectro rovibracional, que está dentro do espectro que caracteriza ligação química. Assim, podemos afirmar que houve adsorção do CO pelo nanotubo funcionalizado.

Como perspectivas futuras avaliaremos quais são os efeitos das mudanças de quiralidade do nanotubo na presença das moléculas de H_2 , CO_2 e CO. Daremos continuidade desse trabalho com o estudo da interação de nanotubos de nitreto de boro e de carbono com

outras moléculas. Por fim, estudaremos os efeitos de solventes na interação de nanotubos, com diferentes quiralidade e tamanhos, com vários sistemas moleculares.

APÊNDICE A - Fatores de Conversão

Massa

Unidade de medida	u.a	u.m.a	Kg
u.a	1	$5,485804 \times 10^{-4}$	$9,109397 \times 10^{-31}$
u.m.a	1822,887	1	$1.6605402 \times 10^{-27}$
Kg	$1,09776746 \times 10^{30}$	$6,0221367 \times 10^{26}$	1

u.a = unidade atômica, u.m.a = unidade de massa atômica e Kg = quilograma

Comprimento

Unidade de medida	a_0	Å	M
a_0	1	0,529172249	$5,2917097 \times 10^{-11}$
Å	1,88974384	1	10^{-10}
M	$1,88974384 \times 10^{10}$	10^{10}	1

a_0 = raio de Bohr, Å = angstrom e M = metro

Energia

Unidade de medida	eV	J	cm^{-1}
eV	1	$1,6022 \times 10^{-19}$	8065,48
J	$6,2415 \times 10^{18}$	1	$5,0340 \times 10^{22}$
cm^{-1}	$1,23985 \times 10^{-4}$	$1,9865 \times 10^{-23}$	1

Referências

- [1] SIRIWARDANE, R.; M.S., S. *Energy fuels*. v. 15, p. 279, 2001.
- [2] N.HIYOUSHI; K., Y.; T., Y. *Microporous Mesoporous Materials*, v. 84, p. 357, 2005.
- [3] D.AARON; DEVER; C.TSOURIS. *Separation Science and Technology*, v. 40, p. 321, 2005.
- [4] MUKHOPADHYAY, S.; S., G.; SCHEICHER, R. Theoretical study of physisorption of nucleobases on boron nitride nanotubes: a new class of hybrid nano-biomaterials. v. 21, 2010.
- [5] CAPELLE, K. *Brazilian journal of physics*. v. 36, p. 1318, 2006.
- [6] L, Y. W. et al. *Journal of Chemical Physics*, v. 120, p. 5377, 2004.
- [7] PANDEY, P.; R.S, C. *Progress in Polymer Science*, v. 26, p. 853, 2001.
- [8] PAURA, E. N. C. *Estudo da interação de nanotubos de carbono e nitreto de boro funcionalizados com a molécula de CO₂*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2014.
- [9] X.BLASE et al. Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes. v. 25, 1994.
- [10] Y.CHEN et al. Theoretical studies of transition-metal-doped single-walled carbon nanotubes. v. 115, 2011.
- [11] T.HUSSAIN; A., S.; A., R. Strain induced lithium functionalized graphene as high capacity hydrogen storage material.
- [12] H.YANG et al. *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, p. 14, 2008.
- [13] L.GAO; J., L. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 86, p. 1982, 2003.
- [14] RUBIO, A.; J.L., C.; M.L., C. *Physical review B*, v. 49, p. 5081, 1993.
- [15] BLASE, X. et al. *Europhysics Letters*, v. 28, p. 335, 1994.
- [16] CHOPTRA, N. et al. *Science*, v. 269, p. 966, 1995.
- [17] VIANNA, J. D. M. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional*. [S.l.]: Livraria da Física, 2004.
- [18] MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. *Química Nova*, v. 18, n. 1, p. 44–55, 1995.

- [19] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de Química teórica e Modelagem Molecular*. [S.l.]: Morgon & Coutinho, 2007.
- [20] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- [21] N, M. J. et al. *Molecular Potential Energy Functions*. 1 edition. ed. [S.l.: s.n.], 1984.
- [22] POWELL, M. J. D. An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *Computer Journal*, v. 7, p. 155–162, 1964.
- [23] B.DELLEY. *Journal of Chemical Physics*, v. 113, p. 7756, 2000.
- [24] DMOL3 is available from Accelrys, inc. [http:// www.accelrys.com](http://www.accelrys.com).
- [25] MATERIALS Studio is available from Accelrys inc. <http:// www.accelrys.com>.
- [26] ZHI, D.; C., Z. Boron nitride nanotubes. v. 19, p. 19, 2007.
- [27] GARCIA-LASTRA, J. et al. Computational design of nanosensors: Metal doped carbon nanotubes. p. 5, 2010.
- [28] MOROKUMA, K. et al. Ab initio mo study of nickel complexes: stereochemistry of $ni(ph_3)_2l$ and comparison of coordinate bonds of various ligands. v. 84, p. 104–108, 1983.