



**Universidade de Brasília**  
Faculdade UnB Planaltina  
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

# Encapsulamento de $\beta$ -caroteno em Nanotubos de Nitreto de Boro de Parede Simples: Um Estudo Teórico

Charles de Assis Oliveira Rocha

Brasília  
2015



**Universidade de Brasília**  
Faculdade UnB Planaltina  
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

# Encapsulamento de $\beta$ -caroteno em Nanotubos de Nitreto de Boro de Parede Simples: Um Estudo Teórico

Charles de Assis Oliveira Rocha

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para conclusão do Mestrado em Ciência de Materiais

Orientador

Prof. Dr. Antonio Luciano de Almeida Fonseca

Coorientador

Prof. Dr. David Lima Azevedo

Brasília  
2015

Universidade de Brasília — UnB  
Faculdade UnB Planaltina  
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais  
Mestrado em Ciência de Materiais

Coordenador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

Banca examinadora composta por:

Prof. Dr. David Lima Azevedo (Coorientador) — IF/UnB

Prof. Dr. Fábio Ferreira Monteiro — IF/UnB

Prof. Dr. Luiz Antonio Ribeiro Júnior — IF/UnB

### **CIP — Catalogação Internacional na Publicação**

Rocha, Charles de Assis Oliveira.

Encapsulamento de  $\beta$ -caroteno em Nanotubos de Nitreto de Boro de Parede Simples: Um Estudo Teórico / Charles de Assis Oliveira Rocha.

Brasília : UnB, 2015.

145 p. : il. ; 29,5 cm.

Dissertação (Mestrado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

1. Modelagem Molecular, 2. nitreto de boro, 3. encapsulamento

CDU 530

Endereço: Universidade de Brasília  
Campus Universitário Darcy Ribeiro — Asa Norte  
CEP 70910-900  
Brasília-DF — Brasil

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE UnB PLANALTINA  
MESTRADO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**Termo de Aprovação**

**“Encapsulamento de  $\beta$ -caroteno em Nanotubos de Nitreto de Boro de Parede Simples: Um Estudo Teórico”.**

***Charles de Assis de Oliveira Rocha***

Banca Examinadora

---

Prof. Dr. David Lima Azevedo  
Presidente (FIS/UnB)

---

Prof. Dr. Fábio Ferreira Monteiro  
Membro Não Vinculado ao Programa (FIS/UnB)

---

Prof. Dr. Luis Antonio Ribeiro Jr.  
Membro Externo não vinculado ao Programa (Linkoping University)

# Dedicatória

Aos meus pais Francisco A. Rocha e Idalina O. S. Rocha, e aos meus sogros Alcides A. Barbosa e Maria do Carmo Barbosa, com carinho e amor.

# Agradecimentos

À Deus, meu Senhor, por permitir que eu aprendesse um pouco mais e por me dar força para enfrentar mais esse desafio.

Aos meus pais, Francisco de Assis Rocha e Idalina O. S. Rocha, que têm em mim motivo de orgulho.

À minha esposa Janaína A. B. Rocha e aos meus dois filhos, Tiago B. Rocha e Daniel B. Rocha, que de alguma forma, enfrentaram comigo este desafio.

Ao experiente professor, Antônio Luciano, pela orientação, amizade e por acreditar que eu poderia realizar esse feito.

Ao professor David L. Azevedo, pela co-orientação, pelos conselhos, pela paciência e pela amizade.

À todos os meus amigos de Pós-Graduação, em especial: Wilson D. S. A. Miranda, Éder Carlos Silva e Lindomar José Rocha.

Aos professores da FUP-UnB: Bernhard G. E. Neto, Paulo E. Brito e Alex F.C. Campos, que me acolheram no PPG-CIMA.

À professora Renata A. S. Souza, coordenadora do PPG-CIMA durante o curso, pelas muitas contribuições.

Aos funcionários da secretaria Aristides Álvares e Jorivê Sardinha, que se tornaram meus grandes amigos.

Aos professores da Banca examinadora pela atenção e pelas contribuições.

Ao Instituto Federal do Norte de Minas Gerais - Campus Arinos por ter aceitado e apoiado a minha condição de servidor estudante.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À TODOS, MUITO OBRIGADO!

# Resumo

O presente trabalho foi motivado pelo sucesso de pesquisas atuais relacionadas à adição de corantes orgânicos nanocristalinos como sensibilizadores em células fotovoltaicas. Sabe-se que o  $\beta$ -caroteno é um corante orgânico natural que, ao absorver luz, exibe o fenômeno da fotoluminescência. Sendo assim, é de interesse investigar se tal molécula funciona como bom sensor óptico para indicar funcionalização química de nanotubos, em geral. Seguindo essa tendência, esse trabalho aplica Modelagem Molecular e apresenta simulações de dinâmica molecular e resultados baseados no funcional densidade Tight-Binding para descrever o encapsulamento do  $\beta$ -caroteno em nanotubos de nitreto de boro de camada única (SWBNNT). Os resultados dessas dinâmicas mostram que as moléculas de  $\beta$ -caroteno sofrem deformações geométricas quando encapsuladas, com mudanças significativas em sua estrutura eletrônica. Num segundo momento, investigam-se possíveis mudanças ocorridas na densidade de estados (DOS) após o processo de encapsulamento. Finalmente, comparam-se os resultados obtidos a partir das técnicas aqui empregadas com os resultados de investigações anteriores para nanotubos de carbono.

**Palavras-chave:** Modelagem Molecular, nitreto de boro, encapsulamento

# Abstract

This work was motivated by the success of current research related to the addition of organic dyes as sensitizers in nanocrystalline photovoltaic cells. It is known that  $\beta$ -beta-carotene is a natural organic dye, the light absorbing displays the photoluminescence phenomenon. It is therefore of interest to investigate whether this molecule function as an optical sensor to indicate chemical functionalization of nanotubes in general. Following this trend, this work applies Molecular Modeling and presents molecular dynamics simulations and results based on functional Tight-Binding density to describe the encapsulation of  $\beta$ -carotene in single-layer boron nitride nanotubes (SWBNNT). The results of these dynamics show that the molecules of  $\beta$ -carotene suffer geometric deformations when encapsulated, with significant changes in its electronic structure. Secondly, we investigate possible changes in the density of states (DOS) after the encapsulation process. Finally, if we compare the results obtained from the techniques employed herein with the results of previous investigations to carbon nanotubes.

**Keywords:** Molecular Modeling, boron nitride nanotubes, encapsulation



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Nanotubos de Nitreto de Boro</b>	<b>4</b>
2.1	Nanociência e Nanotecnologia . . . . .	4
2.2	Nanotubos de carbono . . . . .	5
2.3	Classificação dos Nanotubos de carbono . . . . .	8
2.4	O Nitreto de Boro . . . . .	11
2.5	Nanotubos de BN e suas Propriedades Especiais . . . . .	13
2.6	Síntese de Nanotubos de Nitreto de Boro . . . . .	17
2.6.1	Descarga por Arco voltáico . . . . .	17
2.6.2	Ablação por Laser . . . . .	18
2.6.3	Deposição Química de Vapor . . . . .	18
2.7	A molécula de $\beta$ -caroteno . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>21</b>
3.1	Introdução . . . . .	21
3.2	Solução da equação de Schroedinger para sistemas Multieletrônicos . . . . .	21
3.3	Mecânica Molecular . . . . .	23
3.4	Termos do Campo de Força . . . . .	26
3.4.1	Deformação da Ligação . . . . .	26
3.4.2	Deformação do ângulo de Ligação . . . . .	27
3.4.3	Potencial Torcional ou Potencial Diedral Próprio . . . . .	28
3.4.4	Tensão Fora-do-plano ou Potencial Diedral Impróprio . . . . .	30
3.4.5	Termos Cruzados . . . . .	30
3.4.6	Interações de Van der Walls . . . . .	30
3.4.7	Potencial Eletrostático . . . . .	32
3.5	Otimização de Geometria . . . . .	33
3.5.1	Método do Gradiente Conjugado (CG) . . . . .	35
3.5.2	Método das Descidas Íngremes (SD) . . . . .	36
3.6	Dinâmica Molecular . . . . .	37
3.6.1	O Hamiltoniano e as Equações de Movimento . . . . .	37
3.6.2	Método das Diferenças Finitas . . . . .	39
3.6.3	Método de Verlet . . . . .	40
3.6.4	Método de leap-frog . . . . .	40
3.6.5	Limitações da Dinâmica Molecular . . . . .	40
3.7	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	41

3.7.1	Aproximação da Densidade Local (LDA) . . . . .	43
3.7.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) . . . . .	44
3.8	Método Tight-Binding baseado na Teoria do funcional da Densidade . . . .	45
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>47</b>
4.1	Introdução . . . . .	47
4.2	Metodologia . . . . .	47
4.3	Análise dos Resultados . . . . .	53
4.3.1	Análise da Densidade de Estado (DOS) . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>57</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>59</b>

# Lista de Figuras

2.1	Esquema representativo dos alótropos do carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno, d) SWNT; e) MWNT f) grafeno. Adaptado de ZARBIN [55].	6
2.2	Em perspectiva, imagens representativas de: (a) um nanotubo de carbono de camada simples; (b) um nanotubo de carbono com duas camadas e (c) um nanotubo de carbono com quatro camadas.	7
2.3	Vista frontal e longitudinal dos três tipos de nanotubos. Na sequência, da direita para a esquerda, nanotubo Quiral, nanotubo Zigzag e nanotubo Armchair. Percebe-se, através das ilustrações frontais, que apenas o nanotubo Quiral apresenta a sua estrutura retorcida.	8
2.4	Representação da folha de grafeno onde se identificam os vetores $\vec{C}h$ e $\vec{T}$ . No processo de enrolamento, o diâmetro do tubo será o comprimento de $\vec{C}h$ enquanto $\vec{T}$ coincidirá com o eixo do tubo.	9
2.5	Representação de um CNT em que se observa o par de índices (n,m). Extraído de GOLBERG [21].	11
2.6	Esquema mostrando a configuração eletrônica de B, de N e da ligação BN. Adaptado de YAP, 2009.	12
2.7	Ilustração das estruturas de BN com hibridizações $sp^2$ : (a) h-BN (b) r-BN, e com hibridizações $sp^3$ : (c) w-BN e (d) c-BN. Extraído de MIRKARINI [38].	13
2.8	Ilustração dos três tipos de SWBNNT, obtidos conforme o enrolamento da folha de BN. Nesta, os átomos de B estão colorido de azul e os átomos de N estão coloridos de rosa.	14
2.9	Análise termogravimétrica de BNNT e CNT. Adaptado de GOLBERG [21].	15
2.10	(a) Imagem de TEM de um MWBNNT; (b) padrão de difração de um BNNT; (c) imagem de TEM da estrutura hexagonal no centro do BNNT; (d) em destaque a estrutura interplanar e a distância entre as franjas da rede, através de TEM. Adaptado de MA, 2004 [34].	16
2.11	Ilustração de um esquema envolvendo síntese por CVD. Extraído de DUPUIS [14]	18
2.12	Ilustração de um esquema envolvendo síntese por CVD. Extraído de DUPUIS [14]	19
2.13	A molécula de caroteno e seus derivados. Extraído de LEHNINGER [12].	20
3.1	Ilustração de um sistema de coordenadas moleculares. Adaptado de SZABO [47].	22
3.2	O gráfico ilustra o comportamento de uma SEP. Adaptado de SZABO [47].	24
3.3	Esquema em que se pode comparar o comportamento do potencial harmônico ideal com o potencial realístico.	26

3.4	O gráfico permite comparação de uma curva de Morse com o potencial harmônico. . . . .	27
3.5	Comportamento gráfico do potencial representativo da deformação do ângulo de ligação. . . . .	28
3.6	Ilustração representativa de torção em uma molécula. . . . .	29
3.7	O gráfico simula o Potencial Torcional para dois diferentes valores de cada um dos parâmetros $v_n, n$ e $\gamma$ . [20] . . . . .	29
3.8	Esquema da tensão fora-do-plano sobre uma molécula. . . . .	30
3.9	A tabela traz uma coleção de alguns dos termos cruzados mais utilizados na composição de potenciais que atuam simultaneamente. Acompanhando cada ilustração, seguem as correspondentes funções representativas dos correspondentes potenciais: Estiramento-estiramento de ligações, interação ângulo-ligação, interação ângulo-ângulo e interação fora do plano-interação fora do plano, nesta ordem. . . . .	31
3.10	Potencial de L-J descrevendo a interação de dois átomos de gases inertes, com o valor mínimo ocorrendo em $R/\sigma \cong 1,12$ . [30] . . . . .	32
3.11	Potencial coulombiano para as interações de $C...C$ e $O...H$ usando os parâmetros parciais de carga CHARM (em unidades esu) de 0,1800 (Arg Carbon), -0,8340 (water oxygen) e 0,4170 (water hydrogen) . Extraído de TAMAR [46]. . . . .	33
3.12	Exemplo de superfície equipotencial (SEP). Adaptado de FUENO [19]. . .	34
3.13	Exemplo de um gráfico em que se identificam mínimos e máximos relativos, dentro do intervalo representado [41]. . . . .	35
3.14	Ilustração gráfica do processo de minimização através do método CG. [31] .	36
3.15	Ilustração gráfica do processo de minimização através do método SD. [31] .	37
3.16	Fluxograma típico de cálculo auto-consistente DFT. . . . .	43
4.1	Frames sequenciais mostrando o encapsulamento de BC no SWBNNT(13,5): (a) uma das extremidades da molécula se encontra a 3,5 Å de uma das extremidades do tubo, estando a primeira alinhada com o eixo do segundo; (b) a molécula começa a penetrar por uma das aberturas do tubo; (c) a molécula se encontra inteiramente dentro do tubo; (d) a molécula se encontra na posição equivalente à metade do diâmetro do tubo. . . . .	49
4.2	Frames sequenciais mostrando o encapsulamento de BC no SWBNNT(9,9): (a) uma das extremidades da molécula se encontra a 3,5 Å de uma das extremidades do tubo, estando a primeira alinhada com o eixo do segundo; (b) a molécula começa a penetrar por uma das aberturas do tubo; (c) a molécula se encontra inteiramente dentro do tubo; (d) a molécula se encontra na posição equivalente à metade do diâmetro do tubo. . . . .	50

4.3	Frames em que se observam detalhes da simulação: (a) a molécula tem o seu centroide aproximado do centroide do nanotubo SWBNNT (13,5). (b) a molécula tem o seu centroide aproximado do centroide do nanotubo SWBNNT (9,9). O conjunto de linhas na cor verde determina o centroide da molécula e do nanotubo. É a partir do passo representado nas imagens (a) e (b) que se aplica o DFTB+. Também é a partir desse passo que se retira a molécula do nanotubo para cálculo de sua energia total a partir da qual se infere a sua energia elástica. . . . .	51
4.4	O frame mostra, respectivamente, a molécula de BC isolada: a) e livre; b) e encapsulada no SWBNNT(13,5); c) e encapsulada no SWBNNT(9,9). . .	52
4.5	Em a) é mostrada a imagem do SWBNNT(13,5) em vista frontal e, em b), é mostrada a correspondente imagem para o SWBNNT(9,9). Em ambas pode-se notar que a molécula encapsulada pouco se desloca em relação ao eixo do nanotubo. . . . .	53
4.6	O gráfico permite relacionar a DOS dos sistemas BC, SWBNNT(13,5) e SWBNNT(13,5) + BC. . . . .	55
4.7	O gráfico permite relacionar a DOS dos sistemas BC, SWBNNT(9,9) e SWBNNT(9,9) + BC. . . . .	56

# Lista de Tabelas

4.1	Informações Iniciais sobre o BC Otimizado . . . . .	48
4.2	Informações iniciais sobre o SWBNNT (13,5) Otimizado . . . . .	48
4.3	Informações iniciais sobre o SWBNNT (9,9) Otimizado . . . . .	48
4.4	Energia de Estabilização do complexo SWBNNT (13,5)+BC . . . . .	51
4.5	Energia de Estabilização do complexo SWBNNT (9,9)+BC . . . . .	51
4.6	Diferença entre o valor da energia da molécula isolada após encapsulamento e o valor da energia da molécula livre . . . . .	52

# Capítulo 1

## Introdução

O desenvolvimento da capacidade e habilidade de manipular a matéria, a nível atômico e molecular, é um acontecimento notório no momento, diga-se pelo recente mas emergente progresso da nanociência e da nanotecnologia. Esse é, talvez, o exemplo atual mais convincente de como o conhecimento científico vem crescendo em complexidade, ao passo que transforma o mundo tecnológico. Por isso, a nanotecnologia se transformou em um negócio bilionário. E é nessa medida que o cenário favorece o surgimento de novas técnicas de estudo teórico e experimental.

Antes do advento do Microscópio Eletrônico por Sonda, os cientistas, para compreender a Física e Química de Materiais, estudavam inicialmente as estruturas grandes e complexas para então investigar os "blocos construtivos" fundamentais dessas estruturas, que são muito menores e mais simples; abordagem esta conhecida como "Ciência de Cima para Baixo" [7]. Hoje, a microscopia eletrônica permite a observação de átomos e moléculas individuais, sendo possível deslocá-las de suas posições de modo a constituírem novas estruturas. Trata-se da abordagem conhecida como "Ciência de Baixo para Cima" [7].

A Engenharia e as Ciências dos Materiais costumam apresentar classificações dos materiais em categorias. No entanto, qualquer classificação falha, quando se trata de novos materiais. Seria mais pertinente que as ciências tratassem toda a matéria como um material em potencial [2].

É fato também que, o uso dos computadores modernos em pesquisas científicas acelerou o progresso a que nos referimos. Em Física teórica, por exemplo, o emprego de computadores tem sido cada vez mais utilizado para descrever sistemas físicos, químicos e biológicos. Nestes casos recorrem-se às técnicas de modelagem e simulação computacionais para descrever sistemas moleculares, sobretudo em Física do Estado Sólido. Modelar um sistema ou mesmo simular processos reais requer habilidade pois não basta saber programar e ter domínio matemático. Há antes disso, de se considerar os aspectos fenomenológicos e a imposição das condições de contorno afim de se construir um modelo computacional capaz de reproduzir situações reais, bem como de fazer previsões. Os computadores modernos e o nível de sofisticação de algoritmos e softwares já desenvolvidos fornecem dados com precisão admirável, mesmo nos problemas mais complexos de Física e Química. Destaca-se que a nanotecnologia e a nanociência são as que mais se beneficiaram de técnicas computacionais. Também, as Ciências e a Engenharia da Computação se beneficiaram, assim como outras áreas do conhecimento, da nanotecnologia, seja por

exemplo, pelo desenvolvimento de semicondutores, seja pela aplicação em dispositivos eletrônicos em geral.

Dois dos "carros chefes" da nanotecnologia foram as pesquisas com grafeno e com nanotubos de carbono. O grafeno, considerado como uma unidade básica estrutural cujo empilhamento origina o grafite [55], era até então tido como algo impossível de ser isolado. O sucesso com o carbono, no entanto, foi tão grande que estimulou o interesse pela fabricação de nanotubos originários de outras substâncias como nitreto de boro, óxido de zinco, etc. Este primeiro têm revelado características e propriedades físicas e químicas muito interessantes e diferenciadas [35]. Muitas dessas propriedades se identificam com as do nanotubo de carbono.

Os nanotubos de nitreto de boro são semelhantes aos nanotubos de carbono em vários aspectos, mas, também possuem diferenças marcantes. A respeito dessas diferenças, todos os nanotubos de nitreto de boro são semicondutores enquanto nanotubos de carbono podem ser condutores ou semicondutores. Esses são detalhes que ampliam enormemente a aplicabilidade desses materiais nos mais diferentes dispositivos, ferramentas e produtos de consumo. À título de exemplo, a indústria de cosméticos já se beneficia da ação lubrificante de compostos de nitreto de boro, adicionando-os às formulações de seus produtos. Objetiva-se também, a exploração de propriedades semicondutoras dessas estruturas na produção de sensores eletrônicos. A potencialidade dos chamados materiais nanoestruturados traz extraordinária empolgação, não só em vista do que já se conhece a respeito, como também do que ainda há de se descobrir. É natural esperar que aconteça, como de fato aconteceu, o surgimento de novos métodos de síntese e fabricação de nanotubos, ou mesmo, de aprimoramento das técnicas já utilizadas. Controlar propriedades físicas e químicas de materiais é, por mais incrível que pareça, algo ainda mais fascinante. Combinar nanotubos com outras moléculas podem apresentar resultados promissores. A funcionalização química de nanotubos é apenas uma dessas técnicas comumente usadas, com meta de alterar ou controlar algumas de suas características.

O presente trabalho propõe um estudo teórico de um tipo de funcionalização química conhecida como encapsulamento, envolvendo a molécula de  $\beta$ -caroteno e um nanotubo de nitreto de boro de parede simples. Nesse tipo de reação química, a molécula penetra o interior do tubo podendo "prender-se" à sua superfície, como consequência de interações existentes. Isto é relevante, por exemplo, no sentido em que se busca conhecer técnicas que permitam identificar uma dada molécula como bom ou mau sensor óptico para indicar funcionalização do nanotubo. O que permite tal distinção é a "fotoluminescência" desses sistemas, fenômeno que pode ser observado através de técnicas práticas de espectroscopia.

Nesse empreendimento, realizou-se simulações computacionais de dinâmica molecular associada ao campo de força universal para investigar a possibilidade de encapsulamento dentro das condições impostas, bem como analisar as mudanças que ocorrerão como consequência desse processo. Serviram de estímulo para essa pesquisa envolvendo nanotubos de nitreto de boro, o experimento pioneiro com o encapsulamento de  $\beta$ -caroteno em nanotubos de carbono desenvolvida por Yanagi et al [53]. Nesse trabalho, foram descritos os encapsulamentos com três nanotubos quirais, SWCNT (11,9), SWCNT (12,7) e SWCNT (13,5) enquanto, na pesquisa aqui descrita, empenhou-se em investigar o Armchair SWBNNT (9,9) e o Quiral (13,5). A escolha nanotubos com tais quiralidades, para



serem usados nas simulações, é decorrente do fato das medidas dos diâmetros desses nanotubos permitirem uma comparação dos resultados aqui obtidos com aqueles assinalados no trabalho referenciado.

Para realizar as otimizações geométricas da molécula e dos nanotubos, aplicou-se o Campo de Força universal (UFF) encontrado entre os Pacotes Computacionais da *Cerius*<sup>2</sup>. Escolher esse campo de força foi uma decisão categórica uma vez que, o processo que se quer reproduzir, à nível de simulação, envolve a interação de um sistema orgânico com um sistema inorgânico. Na condição imposta em que a temperatura é de  $298K$ , o FORCITE realizou a dinâmica de encapsulamento em um ensemble *NVT*, toda ela com qualidade fina. Também impôs-se, para os cálculos das energias totais, uma tolerância de  $10^{-4} Kcal/mol$  como critérios de convergência, além da possibilidade de até 5000 iterações. Essas condições trazem confiança em relação aos resultados obtidos.

Como também ocorreu no caso dos nanotubos de carbono, essas simulações confirmaram que a molécula de  $\beta$ -caroteno realmente se encapsula de forma espontânea no nanotubo de nitreto de boro.

O UFF, no entanto, não é um campo de força reativo de modo que cálculos envolvendo a estrutura eletrônica de bandas requerem formulação quântica. Por isso, optou-se por adotar uma metodologia em que se obtém aproximações por meio da aplicação do Método Tight-Binding baseado na Teoria do funcional da Densidade. Como resultado, esse trabalho revelou mudanças significativas na estrutura eletrônica e na Densidade de Estados (DOS), além de deformações geométricas ocorridas durante o processo de encapsulamento.

# Capítulo 2

## Nanotubos de Nitreto de Boro

### 2.1 Nanociência e Nanotecnologia

Nanotubo é um sistema desenvolvido pela nanociência e pela nanotecnologia. Esses dois ramos da ciência tratam do estudo da matéria em escala nanométrica, o que permite a manipulação da matéria, a nível atômico, e o controle de suas propriedades físicas e químicas. A nanotecnologia se aplica a objetos com dimensões nanométricas. Um nanômetro ( $1\text{ nm}$ ) equivale a um bilionésimo ( $10^{-9}$ ) do metro. Como comparação, o diâmetro de um fio de cabelo é de aproximadamente  $50000\text{ nm}$  enquanto o diâmetro atômico é, mais ou menos,  $0,2\text{ nm}$ . Isso quer dizer que o diâmetro de um fio de cabelo é cerca de  $250\ 000$  vezes maior que o diâmetro atômico [13].

Simbolicamente o ano de 1959 assinala o começo da nanotecnologia, quando o Prêmio Nobel de Física Richard P. Feynman proferiu uma palestra intitulada “There’s Plenty of Room at the Bottom” em um encontro da American Physical Society. Neste discurso, Feynman sugere a possibilidade de manipular a matéria, átomo por átomo, sem que qualquer lei da natureza fosse violada.

A invenção do Microscópio de Varredura de Tunelamento em 1981 e a descoberta dos fulerenos em 1985 deram o impulso inicial ao desenvolvimento das nanociências. Sucessivamente, foram sintetizados os nanotubos de carbono e a folha de grafeno. Assim, desde a década de 1980 ao dias de hoje, foram grandes os avanços, graças às contribuições de diversas áreas da Ciência e Engenharia de Materiais.

Esse sucesso se deve pelo fato de que, na escala nano as propriedades de um material se modificam em comparação com o mesmo material em grandes dimensões. A nanotecnologia, além de manipular e controlar sistemas nanométricos, se preocupa também em projetar, simular, criar e caracterizar materiais com propriedades físicas e químicas inéditas. Já se sabe, por exemplo, que essas propriedades dependem da direção de crescimento do material e de seu tipo de superfície.

A farmácia e a biomedicina se beneficiam com a síntese controlada de macromoléculas para a produção de medicamentos. A indústria também tem grande interesse nos nanomateriais (nanofibras) devido ao desempenho de suas propriedades ópticas, térmicas, químicas, mecânicas, elétricas e magnéticas. Nanofibras apresentam, em geral, elevada elasticidade e resistência mecânica chegando a ser vinte vezes mais rígido do que o aço.

Não menos importante é o interesse da indústria de semicondutores pelas propriedades opto-eletrônicas que muitos desses materiais oferecem. Duas importantes contribuições são a miniaturização e o aumento da capacidade de processamento dos dispositivos eletrônicos, estas já em fase. Enfim, a física, a química e a engenharia oferecem possibilidades de aplicações ainda maiores, sendo este um vasto campo para estudos e pesquisas.

Nos últimos anos o desenvolvimento de nanomateriais tomou um impulso muito grande. Os investimentos nesse setor da ciência e tecnologia são altíssimos. Conforme o Resumo Executivo “Panorama da Nanotecnologia no Mundo e no Brasil”, divulgados pela Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) e pelo Centro de Gestão e estudos estratégicos (CGEE):

“A percepção de que a nanotecnologia e a nanociência (N& N) representam um novo patamar de conhecimento, com imensos e ainda não devidamente mensurados impactos científicos e econômicos, levou os países líderes, como os EUA, o Japão e os da Comunidade Européia, a desenhar iniciativas nacionais ou regionais de incentivo e de financiamento privilegiado para a área, visando novos patamares de competitividade de suas empresas. Com financiamentos mais modestos, vários países em desenvolvimento também descobriram o grande potencial da N& N e, em função disso, constituíram suas iniciativas nacionais que poderão reverter em significativas melhorias da qualidade de vida de suas populações. Como exemplos de bons focos podem ser citados agricultura, energia, preservação ambiental, saúde pública, entre tantos outros.” [[http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl\\_1266607883.pdf](http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl_1266607883.pdf) acessada em 20/09/2014]

## 2.2 Nanotubos de carbono

Nanotubos de BN (BNNTs) são comparáveis aos nanotubos de carbono (Carbon Nanotube-CNT) em muitos aspectos. Antes disso, constatamos que o próprio nitreto de boro (BN) é um material isomorfo do carbono, possuindo em todas as suas formas, características semelhantes à do carbono na sua forma equivalente. O fato é que, muito já se pesquisou sobre as potencialidades dos CNTs. Por isso, propomos neste tópico, um estudo sobre os CNTs, classificando-os, descrevendo os principais métodos de síntese e suas atuais e promissoras aplicações, com o intuito de mais tarde elaborarmos conceitos acerca dos BNNTs.

Inicialmente o diamante e o grafite eram as duas únicas formas alotrópicas do carbono que se conhecia, até que, em 1985, pela primeira vez, Kroto e colaboradores [16] observaram o fulereno  $C_{60}$  (buckball) através da técnica de evaporação do grafite por irradiação a laser [45]. Trata-se de uma estrutura formada por átomos de carbono na forma de um icosaedro, truncado com 12 pentágonos e 20 hexágonos, semelhante a uma bola de futebol [4]. Os nanotubos de carbono foram identificados na sequência, em 1991, por Sumio Iijama [28], através do método de evaporação por arco voltaico, o mesmo usado até então para a síntese de fulerenos. Em 2009, André Geim e colaboradores isolaram o grafeno, uma única folha de grafite, desafiando as previsões teóricas da época. A Figura 2.1 ilustra os cinco alótropos do carbono. Em (a) uma representação do grafite, a forma mais estável de carbono sob temperatura ambiente e pressão atmosférica; em (b) uma representação

do diamante, material de elevada dureza; em (c) o fulereno, cuja representação se assemelha a uma bola de futebol; em (d) uma representação de um nanotubo de carbono de parede simples; em (e) uma representação de um nanotubo de carbono de parede dupla; em (f) representação de uma folha de grafeno, obtidas a partir da separação de folhas de grafite [3].

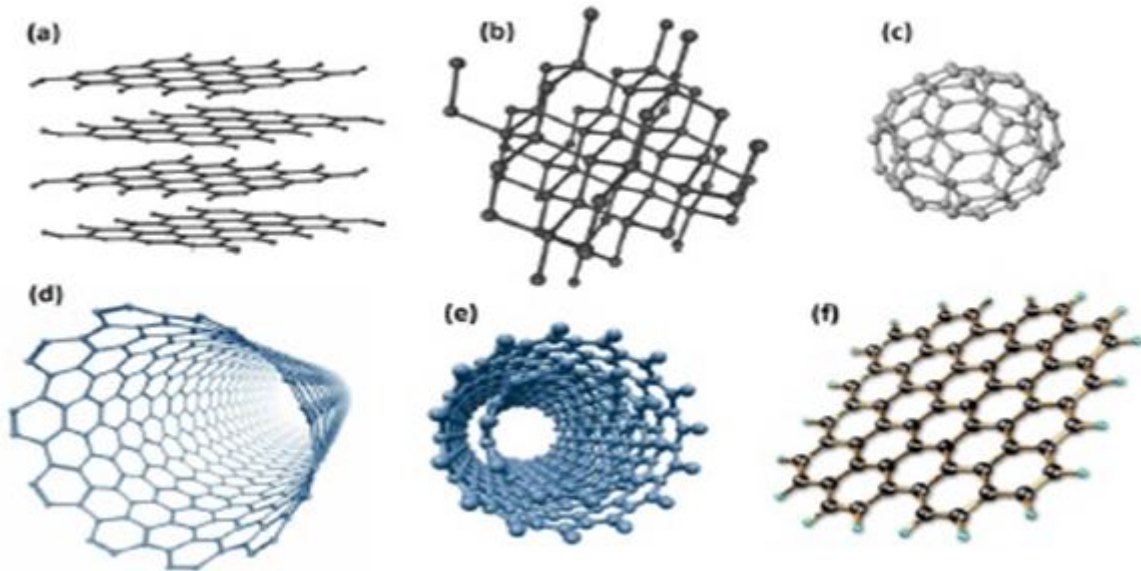


Figura 2.1: Esquema representativo dos alótropos do carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno, d) SWNT; e) MWNT f) grafeno. Adaptado de ZARBIN [55].

Assim, além do grafite e do diamante, ficaram conhecidas mais três formas alotrópicas do carbono, o grafeno, o fulereno e o CNT. No entanto, a folha de grafeno pode ser tratada como uma base para construção dos fulerenos, do grafite e dos CNTs.

As diversas formas alotrópicas dos compostos de carbono podem ser explicadas pelo modelo de hibridização. Sobre esse modelo, o carbono possui um número atômico  $z = 6$ , apresentando, na sua forma mais estável, configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^2$ . O seu primeiro estado excitado apresenta configuração eletrônica  $1s^2 2s^1 2p^3$ . Nesse caso, é possível que os quatro últimos orbitais,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  se combinem de modo a formar orbitais híbridos dos tipos  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Chama a atenção o fato de que o BN, substância que compõe os nanotubos alvos de nossa pesquisa, é também encontrado em estruturas  $sp^2$  e  $sp^3$ . Em particular, as ligações presentes em CNTs são compostas inteiramente por orbitais  $sp^2$ , assim como o grafite. Assim, um orbital  $p$  fica livre para fazer ligações  $\pi$ .

Devido ao seu comportamento diferenciado, e a possibilidade de aplicações nas mais diversas áreas, nanoestruturas de carbono tornaram-se desde então alvos de estudos no mundo inteiro. Em destaque, impressionam as suas notáveis propriedades mecânicas e eletrônicas. De acordo com Zarbin et al [54], os CNTs possuem propriedades muito distintas das usuais podendo ter características metálicas, semicondutoras ou até mesmo supercondutoras, dependendo de alguns parâmetros como, estrutura, diâmetro e quiralidade.

O CNT é um tubo oco de diâmetro que pode variar entre  $2 \text{ nm}$  e  $5 \text{ nm}$ , e comprimentos que atingem vários micrômetros ou seja, um comprimento da ordem de 100.000 vezes o

valor do seu diâmetro. Além do método da evaporação por arco voltaico, são sintetizados atualmente, pelas técnicas de ablação a laser ou por decomposição química por vapor (CVD), dentre outras. Além da quiralidade, o diâmetro do nanotubo também serve como parâmetro para a sua síntese. Muitas das propriedades eletrônicas e mecânicas dos CNTs são inéditas, como por exemplo, a sua alta resistência mecânica que permite a fabricação de materiais sólidos quatro vezes mais leves e pelo menos cinco vezes mais resistente que o aço.

Utilizado-se o número de camadas como critério, podemos distinguir duas categorias de nanotubos: os nanotubos de parede simples (Single-Walled Nanotubes (SWNTs)) e os nanotubos de paredes múltiplas (Multi-Walled Nanotubes (MWNTs)). Os MWNT são formados por duas ou mais folhas de grafeno enroladas coaxialmente na forma de cilindros. Apesar de pertencerem a uma mesma classe, algumas das propriedades de um nanotubo podem ser sensivelmente melhoradas considerando-se o acréscimo de camadas. A Figura 2.2 ilustra três representantes da classe dos nanotubos de carbono: em (a), um nanotubo de carbono de camada simples (SWCNT); em (b) um nanotubo de carbono de parede dupla (DWCNT) e; em (c), um nanotubo de paredes múltiplas (MWCNT). A distância entre camadas em MWCNTs é aproximadamente a mesma distância entre camadas de grafeno no grafite, ou seja,  $3,4\text{\AA}$ .

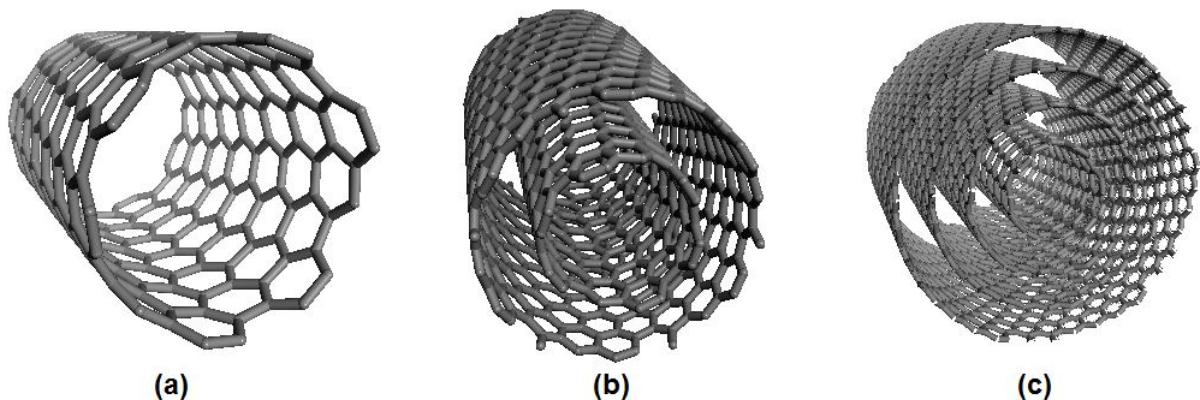


Figura 2.2: Em perspectiva, imagens representativas de: (a) um nanotubo de carbono de camada simples; (b) um nanotubo de carbono com duas camadas e (c) um nanotubo de carbono com quatro camadas.

Particularmente, os DWCNTs, integrante da classe dos MWCNTs são muito visados em pesquisas científicas recentes. Apesar das propriedades físicas dos DWCNTs serem muito próximas às dos SWCNTs, por meio de acréscimo de camada no nanotubo pode-se controlar a sua reatividade química. Essa, por sua vez, é uma característica interessante quando pensamos nas pesquisas envolvendo nanotubos funcionalizados quimicamente. A funcionalização química, ou seja, o acoplamento de funções químicas em nanotubos em geral, é outra importante frente de pesquisa em nanoestruturas carbono que objetiva a modificação ou o acréscimo de propriedades físicas e químicas de interesse.

Paralelamente aos estudos com CNTs, seguem pesquisas com outros tipos de nanotubos como os de silício, óxido de zinco, bismuto e nitreto de boro, entre outros inorgânicos.

## 2.3 Classificação dos Nanotubos de carbono

Nanotubos de Carbono podem ser gerados por meio do enrolamento de grafeno, de modo a compor uma estrutura cilíndrica. A forma como foi feita esse enrolamento determina o que se chama de quiralidade. Em química, o termo quiral diz respeito a uma molécula que não é sobreponível à sua própria imagem em um espelho. Quando essa estrutura é simétrica, diz-se que o nanotubo é aquiral ou que é quiral, no caso de assimetria. Note que, na Figura 2.3, o nanotubo quiral é aquele em que a seção transversal mostra-se como estrutura torcida, ou seja, os primeiro deles é quiral e os outros dois são aquirais. Os nanotubos aquirais podem ser do tipo Armchair ou Zigzag, nomes estes que derivam do formato da seção horizontal do tubo.

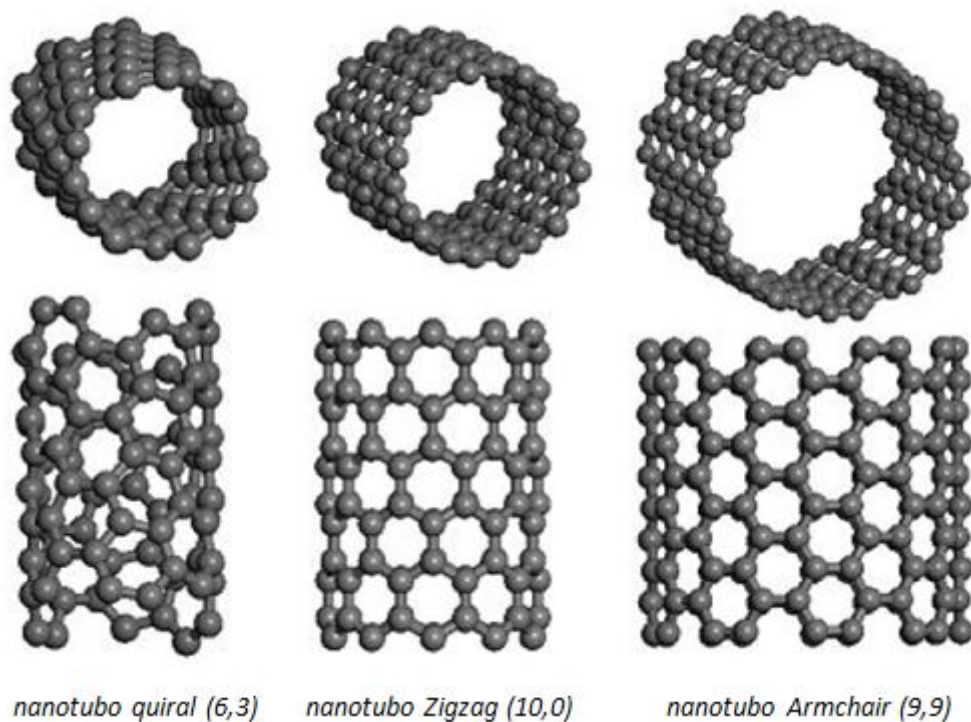


Figura 2.3: Vista frontal e longitudinal dos três tipos de nanotubos. Na sequência, da direita para a esquerda, nanotubo Quiral, nanotubo Zigzag e nanotubo Armchair. Percebe-se, através das ilustrações frontais, que apenas o nanotubo Quiral apresenta a sua estrutura retorcida.

Considere uma folha de grafeno como a da Figura 2.4, um plano de hexágonos semelhante a favos de mel, em que os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são convenientemente escolhidos para defini-lo. Assim, qualquer ponto da rede em que um carbono se encontra, pode ser escrito como combinação linear destes dois vetores. Cada nanotubo é então especificado pelo vetor quiral  $\vec{C}_h$ , que é um segmento de reta orientado, cuja origem está em um dos átomos de carbono e sua outra extremidade está em um outro átomo de carbono da rede. É também conveniente adotar um outro vetor, o vetor translacional  $\vec{T}$ , com propriedades específicas. Este vetor deve ser a menor combinação linear dos dois vetores da base com coeficientes inteiros que ainda seja paralelo ao eixo e perpendicular ao vetor quiral.



Em termos de  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  podem ser analogamente escritos como:

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

onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores de base e  $n$ ,  $m$ ,  $t_1$  e  $t_2$  são números inteiros.

Os índices  $(n, m)$  e os inteiros  $t_1$  e  $t_2$  se relacionam por:

$$t_1 = \frac{2 \cdot m + n}{d_R} \quad (2.2)$$

e

$$t_2 = \frac{2 \cdot n + m}{d_R} \quad (2.3)$$

onde  $d_R$  é o Máximo Divisor comum ou *MDC* de  $2m + n$  e  $2n + m$ . Assim, o módulo do vetor  $\vec{T}$  é determinado por:

$$T = \frac{\sqrt{3} \cdot L}{d_R} \quad (2.4)$$

sendo  $L$ , a medida do comprimento da circunferência do tubo.

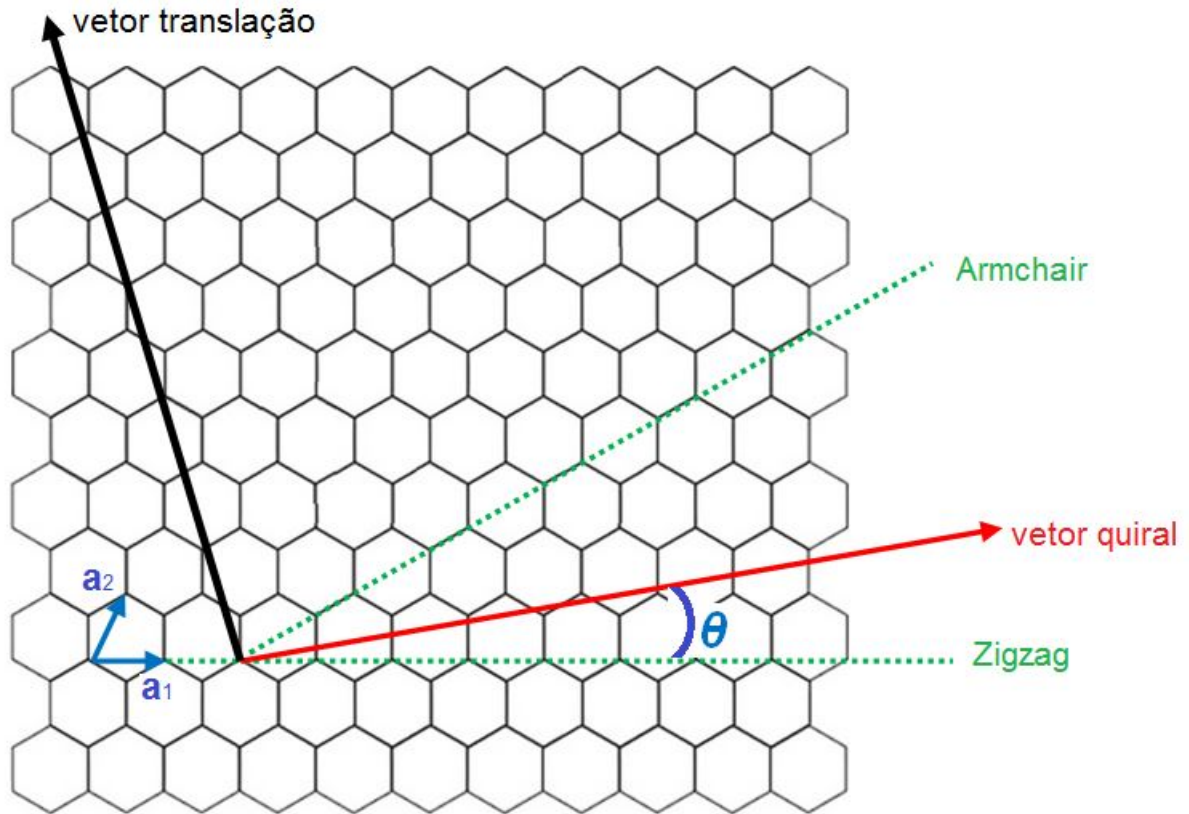


Figura 2.4: Representação da folha de grafeno onde se identificam os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$ . No processo de enrolamento, o diâmetro do tubo será o comprimento de  $\vec{C}_h$  enquanto  $\vec{T}$  coincidirá com o eixo do tubo.

Na construção do nanotubo, o vetor quiral será dobrado de modo a ser a circunferência do cilindro. Assim, o módulo de  $\vec{C}_h$  é o perímetro da circunferência do cilindro unitário e o módulo  $\vec{T}$  é a sua altura.

Seja  $\theta$  o ângulo de quiralidade entre o vetor quiral  $\vec{C}_h$  e a direção  $\vec{a}_1$ . Para qualquer  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ , têm-se os denominados nanotubos quirais. Nanotubos aquirais são gerados fazendo-se  $\theta = 0^\circ$  ou  $\theta = 30^\circ$ , correspondentes aos respectivos tipos zigzag e armchair.

O ângulo  $\theta$  é obtido através do produto interno de  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$  como mostrado a seguir:

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

A literatura também costuma adotar a forma  $(n, m)$  para descrever o vetor quiral e identificar o nanotubo. Os índices  $n$  e  $m$  são números inteiros que denotam o número de unidades vetor ao longo de duas direções. Se  $n = 0$  ou  $m = 0$ , o nanotubo originado é o zigzag e, se  $n = m$ , o nanotubo é o armchair. Nanotubos quirais são gerados quando  $n \neq m$  e  $n \cdot m \neq 0$ .

A quiralidade ou ainda, a forma como a folha de grafeno foi enrolada para gerar um nanotubo, resulta em diferentes propriedades, inclusive eletrônicas. Segundo essa teoria, todos os CNTs cujos índices  $(n, m)$  resultam em múltiplos de 3, são metálicos, e portanto, são condutores. Todos os CNTs Armchair são condutores enquanto os demais são semicondutores. Assim, os índices  $n$  e  $m$  auxiliam no reconhecimento das propriedades eletrônicas dos CNTs. A Figura 2.5 ilustra uma folha de grafeno em que se identificam os índices  $(n, m)$ : se o vetor quiral coincidir com a direção em que o índice  $m=0$ , o enrolamento da folha dará origem a um nanotubo Zigzag; se no entanto o vetor quiral coincidir com a direção em que  $n=m$ , o enrolamento dará origem a um nanotubo Armchair.

Quanto ao diâmetro,  $d$ , do nanotubo, este é dado por  $d = L/\pi$ , onde  $L$  é o comprimento de sua circunferência, assim definido:

$$L = |\vec{C}_h| = a(n^2 + m^2 + n \cdot m)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

Os vetores de rede, não ortogonais,  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , se relacionam da seguinte maneira:

$$a_1 \cdot a_1 = a_2 \cdot a_2 = a^2 \quad (2.7)$$

e

$$a_1 \cdot a_2 = a^2 \quad (2.8)$$

em que  $a$  é o parâmetro de rede e os vetores da rede hexagonal são dados por:

$$a_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right) \quad (2.9)$$

e

$$a_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{-a}{2} \right) \quad (2.10)$$

Para o caso do nanotubo de carbono,  $a = 2,49A$ .



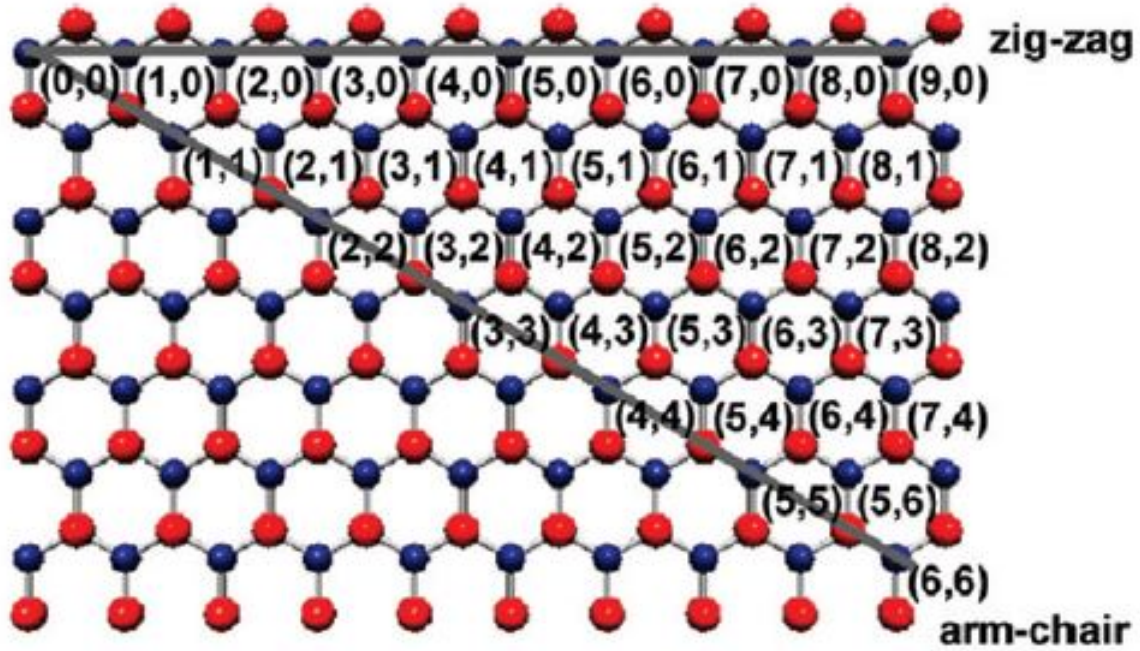


Figura 2.5: Representação de um CNT em que se observa o par de índices  $(n,m)$ . Extraído de GOLBERG [21].

Se por um lado,  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  definem a área de uma célula unitária de grafite,  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  definem a área do nanotubo. Dividindo-se a área da célula unitária do nanotubo,  $|\vec{C}_h X \vec{T}|$ , pela área de um dos hexágonos,  $|\vec{a}_1 X \vec{a}_2|$ , obteremos o número  $N$  de hexágonos por célula unitária, ou seja:

$$N = \frac{|\vec{C}_h X \vec{T}|}{|\vec{a}_1 X \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + m.n)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2.d_R} \quad (2.11)$$

Como cada hexágono possui apenas dois átomos de carbono, cada uma das células unitárias do nanotubo de carbono possuirá  $2N$  átomos de carbono.

## 2.4 O Nitreto de Boro

O nitreto de boro, fórmula molecular BN, é um composto químico binário, apresentando somente ligações covalentes em sua estrutura. Nitrogênio e boro, na tabela periódica, são elementos vizinhos. A Figura 2.6 mostra de forma bem detalhada, um esquema da configuração eletrônica de B, de N e as possíveis configurações eletrônicas para BN: o Boro pertence a família 3A e possui configuração eletrônica,  $1s^2 2s^2 2p^1$ ; o nitrogênio pertence a família 5A, e por sua vez, possui configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Assim sendo, da mesma maneira que o carbono, o BN pode ser encontrado em estruturas com ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ .

BN é uma estrutura isoeletrônica semelhante a uma rede de carbono e, assim, existente em várias formas cristalinas [21]. Assim, os compostos cristalinos de BN podem se apre-

	$\text{B} \frac{\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow}{1s \ 2s \ 2p_x \ 2p_y \ 2p_z}$	$\text{N} \frac{\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow}{1s \ 2s \ 2p_x \ 2p_y \ 2p_z}$
$sp^2$	$\text{B}^* \frac{\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow}{1s \ sp^2 \ sp^2 \ sp^2 \ 2p_z}$	$\text{N}^* \frac{\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow}{1s \ sp^2 \ sp^2 \ sp^2 \ 2p_z}$
$sp^3$	$\text{B}^* \frac{\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow}{1s \ sp^3 \ sp^3 \ sp^3 \ sp^3}$	$\text{N}^* \frac{\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow}{1s \ sp^3 \ sp^3 \ sp^3 \ sp^3}$

Figura 2.6: Esquema mostrando a configuração eletrônica de B, de N e da ligação BN. Adaptado de YAP, 2009.

sentar em quatro fases : a hexagonal (h-BN), a romboédrica (r-BN), a cúbica (c-BN) e a wurtzítica (w-BN); as duas primeiras caracterizadas por ligações  $sp^2$  e, as duas últimas, por ligações  $sp^3$ . Veja a ilustração dessas formas cristalinas na Figura 2.8. Isto ocorre visto que o BN se comporta como o carbono na capacidade de formar redes moleculares através de ligações covalentes estáveis. O BN pode ser encontrado, apesar de pouco comum, em outras duas fases: a amorfa (aBN) e a turbostrática (tBN) sendo, esta última, uma espécie de hBN distorcido [38].

Muitas das propriedades físicas e químicas do BN se identificam com as propriedades dos compostos de carbono a que correspondem, o que explica o enorme interesse de cientistas por esse composto. O hBN, também conhecido como grafite branco, é o polimorfo do BN mais estável dentre os quatro. Trata-se de um material cerâmico que possui estrutura em camadas o que de fato o assemelha ao grafite. As camadas adjacentes são unidas por ligações de Van der Waals; o que explica o fácil deslizamento de uma sobre as outras. O nitreto de boro hexagonal (hBN) e o grafite, são similares em muitas propriedades como a inércia química, alta resistência à corrosão, alto ponto de fusão e baixa densidade. Além disso, ambos são bons condutores de calor. Apesar de ser um condutor térmico à temperatura ambiente, o BN é um isolante elétrico. O hBN, também de maneira semelhante ao grafite, possui propriedade lubrificante o que vem despertando enorme interesse por parte da indústria de cosméticos. Ainda sobre o hBN, destacam-se a sua passividade em reações com ácidos e o seu baixo coeficiente de atrito [21].

O caso que desperta maior interesse é a forma cúbica do nitreto de boro (c-BN), em decorrência de suas impressionantes propriedades. Para exemplificar, nessa fase, a dureza do BN só é superada pela do diamante, porém, com resistência térmica e reatividade maior. A sua alta estabilidade térmica é uma vantagem importante que deve ser melhor explorada. O c-BN é também mais resistente à oxidação do que o carbono. Somam-se a essas propriedades já citadas, o fato do BN ser um material isolante elétrico, com gap

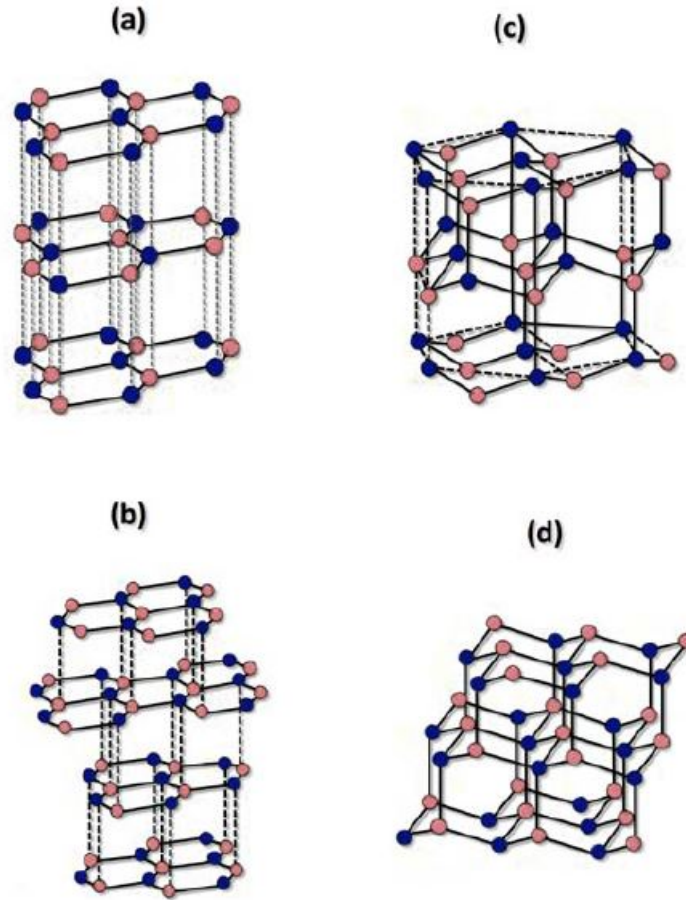


Figura 2.7: Ilustração das estruturas de BN com hibridizações  $sp^2$ : (a) h-BN (b) r-BN, e com hibridizações  $sp^3$ : (c) w-BN e (d) c-BN. Extraído de MIRKARINI [38].

de  $6,4eV$ , de apresentar alta condutividade térmica, alto ponto de fusão e, por não ser tóxico; todas estas, características de enorme interesse prático.

O foco de nosso interesse, no entanto, é o nitreto de boro hexagonal (h-BN) devido à sua capacidade de crescer nanoestruturas, propriedade esta que o assemelha ao carbono. Em outras palavras, o h-BN é, de todas as fases cristalinas e polimórficas do BN, a que mais propicia o crescimento de nanotubos.

O BN é produto sintético e, tantas propriedades interessantes, naturalmente intensificaram pesquisas em todo o mundo, objetivando principalmente, a fabricação de amostras comercializáveis. Lubrificantes automotivos, cosméticos, ferramentas de corte mecânico e sensores ópticos, são alguns produtos comercializáveis que fazem parte de uma lista daqueles que possuem BN em sua composição.

## 2.5 Nanotubos de BN e suas Propriedades Especiais

Os nanotubos de nitreto de boro (BNNTs) são análogos estruturais dos CNTs, conforme se vê na Figura 2.8, que simula esse comportamento em função de suas quiralidades nas situações escolhidas. Geralmente, tais nanoestruturas de BN são tomadas como uma

espécie de análogo estrutural de grafeno como aqueles, em que B e N substituem C [5]. Eles também se constituem de uma fina folha, de h-BN neste caso, enrolada de modo a formar um cilindro tão leve e mecanicamente resistente quanto os CNTs. Os BNNTs foram teoricamente previstos pouco tempo após a descoberta dos CNTs, por Rubio e colaboradores, em 1994, e foram fabricados experimentalmente em 1995 [21], por Chopra e colaboradores, através da técnica do arco de descarga. Desde então, a maior parte das pesquisas buscaram o desenvolvimento de novas técnicas de síntese inclusive com o intuito de obter experimentalmente significativas quantidades de BNNTs com elevado grau de pureza. As pesquisas em BNNTs estão atrasadas em relação aos CNTs, em decorrência da dificuldade de se produzir quantidades de amostras homogêneas apreciáveis. Apesar disso, o rendimento de BNNTs de paredes múltiplas já atingiu o nível gramas [21].

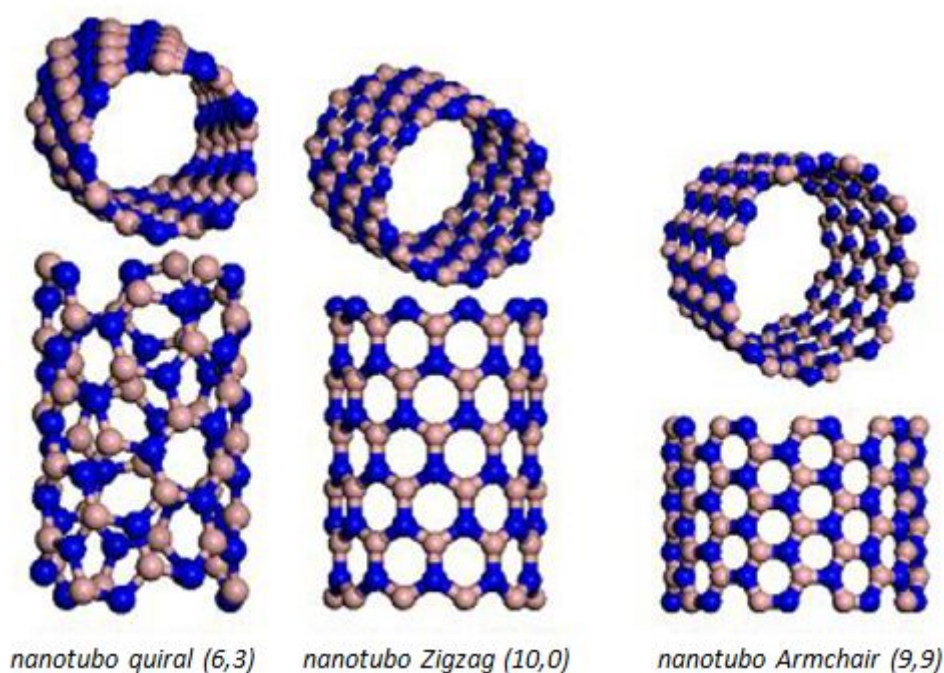


Figura 2.8: Ilustração dos três tipos de SWBNNT, obtidos conforme o enrolamento da folha de BN. Nesta, os átomos de B estão colorido de azul e os átomos de N estão coloridos de rosa.

BNNT possui caráter eletrônico independente de sua configuração geométrica, o que o difere do CNT [11]. Lembre-se que em um CNT, o caráter eletrônico fica definido pelos índices  $n$  e  $m$ . CNTs, portanto podem ser metálicos ou semicondutores. Estudos teóricos realizados por Blase e colaboradores, envolvendo cálculos quânticos de estrutura de bandas, descrevem o comportamento do BNNT como de um semicondutor com gaps que podem atingir  $5,5eV$ .

No que diz respeito às propriedades, já foi dito que os BNNTs possuem reatividade química mais baixa que os CNTs e menos propenso a rupturas a altas temperaturas. É possível comparar esses parâmetros por meio de uma análise termogravimétrica, como mostra a Figura 2.9. Essa é uma técnica muito utilizada para a caracterização de materiais



nanoestruturados como, por exemplo, para a análise da estabilidade térmica de nanotubos funcionalizados [33].

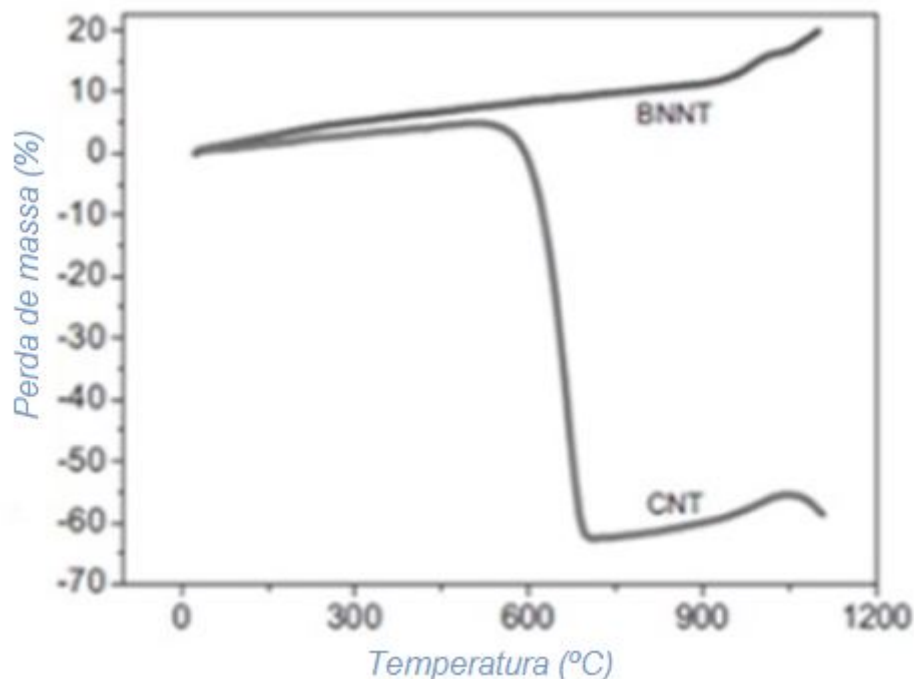


Figura 2.9: Análise termogravimétrica de BNNT e CNT. Adaptado de GOLBERG [21].

Outros métodos comumente utilizados para se analisar o mecanismo de oxidação dos BNNTs são a microscopia de análise de difração de raio X (XRD) e a transmissão de elétrons (TEM). Por meio destas técnicas, observou-se que os BNNTs finos são estáveis, no ar, por exemplo, a  $700^{\circ}\text{C}$  [8]. Os mais finos (diâmetros de  $20\text{nm}$ ) mantêm essa estabilidade até a  $900^{\circ}\text{C}$ . Pode-se atribuir essa resistência à oxidação à herança do hBN, derivada da nanoestrutura cristalina do BN [33].

Sendo assim, nanoestruturas de BN são em muitos aspectos mais atraentes do que estruturas de carbono devido a várias razões como inércia oxidativa e a sua alta resistência mecânica [35] e [8]. O módulo de Young é parâmetro fundamental para a engenharia de materiais, para medir propriedades mecânicas como tensão de ruptura, tensão de escoamento e rigidez de materiais. A literatura estima o módulo de Young do BNNT da ordem de  $1,22\text{TPa}$  e, para o CNT, um valor da ordem de  $1,33\text{TPa}$ . Mais uma vez, esses dados confirmam a semelhança entre as referidas durezas. Pesquisadores esperam que tal rigidez mecânica, aliada a leveza dos BNNTs, incorpore essa novidade na produção de materiais compósitos para construção de aeronaves, por exemplo. Outras aplicações potenciais dos BNNTs incluem absorventes de gás, dispositivos de spintrônica, lasers UV, substratos de alta resistividade, interconexões para eletroeletrônica em nanoescala, e agentes de reforço de metal cerâmica para aeronaves [21].

Além das já citadas técnicas para análise das propriedades físico-químicas dos nanotubos, destacam-se o emprego de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia Mossbauer. Informações como propriedades eletrônicas de materiais são geralmente obtidas

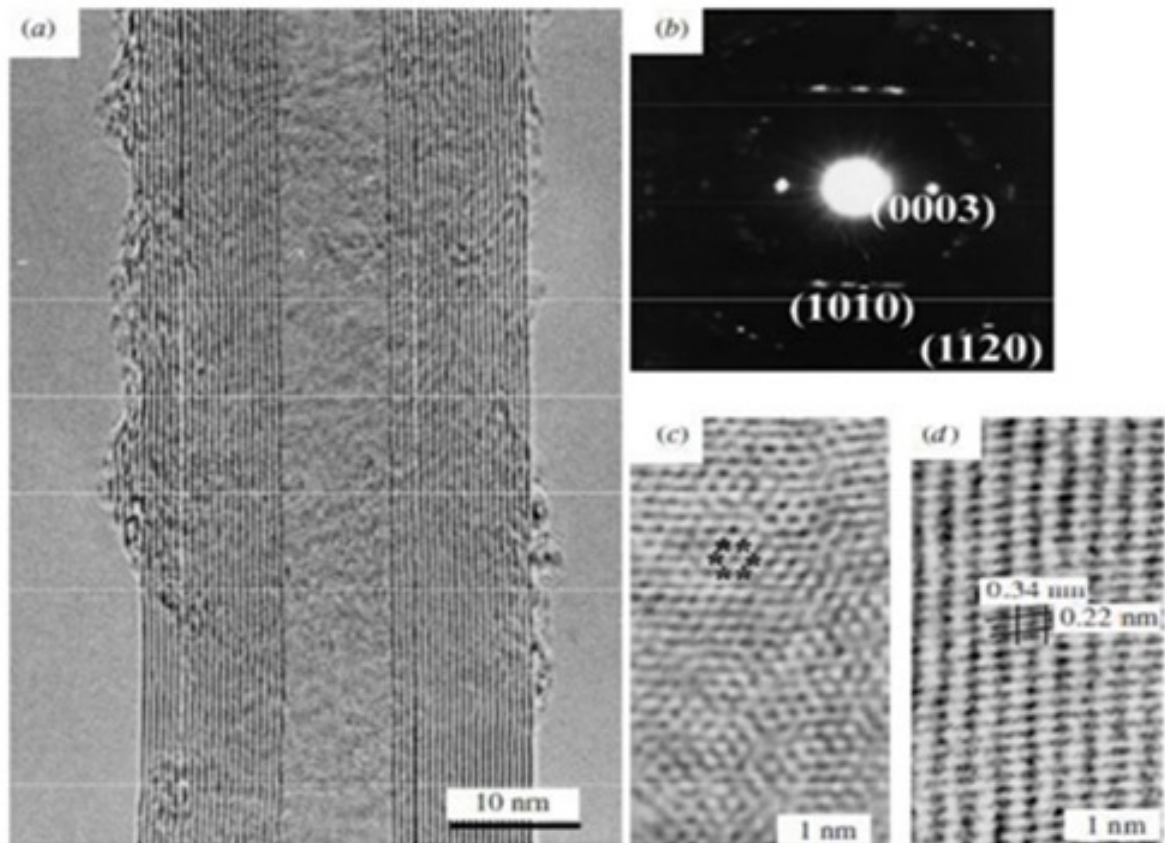


Figura 2.10: (a) Imagem de TEM de um MWBNNT; (b) padrão de difração de um BNNT; (c) imagem de TEM da estrutura hexagonal no centro do BNNT; (d) em destaque a estrutura interplanar e a distância entre as franjas da rede, através de TEM. Adaptado de MA, 2004 [34].

por meio de análise da estrutura de bandas e da densidade de estados. Os BNNTs também possuem propriedades elétricas mais consistentes do que os CTNs.

Propriedades semicondutoras particularmente despertam muito interesse devido ao fato de seu comportamento ser a base de vários dispositivos eletrônicos práticos, como por exemplo os transistores. Um semicondutor é um sólido covalente que pode ser considerado isolante uma vez que a sua banda de valência está cheia e a sua banda de condução totalmente vazia, no zero absoluto, porém tem uma banda proibida ou intervalo de energia entre as bandas de condução e de valência, inferior a  $2 \text{ eV}$  [42]. Enquanto apenas alguns CTNs possuem propriedades semicondutoras, todos os BNNTs são semicondutores. Estudos teóricos e dados experimentais apontam um amplo gap de energia da ordem de  $5,5 \text{ eV}$  [6], independentemente do raio e da helicidade do BNNT. Trata-se portanto o BNNT como um "semicondutor de bandgap largo". De fato, alta ionicidade e alto gap de energia dá maior uniformidade às propriedades eletrônicas dos materiais. Isso torna os BNNTs extremamente importantes no campo da eletrônica.

A Figura 2.10(a) revela a imagem de um nanotubo de paredes múltiplas por meio microscopia eletrônica de Transmissão (TEM) e a Figura 2.10(b) evidencia a sua estrutura em zigzag. Já com a Figura 2.10(c), obtida também através do TEM, observa-se a

estrutura hexagonal do BN. Finalmente, na Figura 2.11(d), também por meio do TEM, mede-se 0,34 nm para o espaçamento interplanar e 0,22 nm para a distância entre as suas franjas de rede.

Finalmente, vale destacar que estabilidade térmica e a inércia química são propriedades potencialmente interessantes em aplicações no campo da biomedicina e no da engenharia de biomateriais. Nessa linha destaca-se a síntese de nanotubos funcionalizados quimicamente com o intuito de modificar muitas dessas propriedades ou até mesmo, potencializá-las. Infelizmente, nota-se que as aplicações de BNNTs e de outros materiais de BN para domínios biológicos permanecem em grande parte inexplorado [51].

No presente trabalho, propõe-se uma análise teórica do encapsulamento da molécula de Beta-caroteno no interior de um nanotubo de nitreto de boro de parede simples, uma forma de funcionalização, em que se utilizará os métodos da simulação computacional e da modelagem molecular como, campo de força clássico e dinâmica molecular com resultados baseados no funcional densidade Tight-Binding. Finalmente, pretende-se comparar os resultados de nossas simulações com aqueles obtidos para o encapsulamento de nanotubos de carbono de paredes simples.

## 2.6 Síntese de Nanotubos de Nitreto de Boro

Como já descrito, os métodos utilizados para síntese de BNNTs são basicamente os mesmos métodos utilizados para a síntese de CNTs. No primeiro caso, e, do ponto de vista experimental, o maior desafio atual é produzir quantidades apreciáveis desse material, sobretudo, quantidades com alto índice de pureza.

“A síntese desses materiais pode ser realizada por meio de métodos químicos e físicos. Em preparações químicas, como abordadas nesse estudo, as rotas são de difícil execução. Diversos parâmetros influenciam a taxa de reação em rotas de síntese químicas de materiais nanoestruturados e, por isso, deve-se estar atento a fatores como concentração dos reagentes, tipo de catalisador, temperatura, pressão e fluxo de gás. Além disso, podem existir muitas impurezas e ocorrer aglomerações no final dessas preparações” [27]

Descreveremos a seguir as principais técnicas utilizadas, ablação por laser, deposição química de vapor e, descarga por arco. Além dessas, são utilizadas várias outras como moinhos de bolas, redução carbotermal e crescimento hidrotermal.

### 2.6.1 Descarga por Arco voltáico

A descarga por arco é uma descarga elétrica contínua entre dois eletrodos, sob atmosfera de gás inerte e baixa pressão, que gera grande aumento de temperatura. Uma corrente elétrica muito alta atravessa os eletrodos, produzindo um plasma ao redor destes, devido à sublimação de seus átomos constituintes. Uma representação da síntese através desse método é esquematizada na Figura 2.11(a). É ainda, a técnica mais utilizada desde a descoberta dos fulerenos, pois, apesar do baixo rendimento, é de simples aplicação.

“Em 1995, Chopra et al. relatou a produção de BNNTs de paredes múltiplas usando a técnica de arco de descarga envolvendo um eletrodo de tungstênio cheio de h-BN em pó (ânodo) e um eletrodo de cobre (cátodo). Estes tubos contêm sempre uma partícula de metal em suas pontas e exibem uma separação intercalar de 3.3 Å, o que é consistente com a distância interplanar de volume h-BN. Posteriormente, um grupo liderado pelo francês Loiseau informou a produção de BNNTs por eletrodos  $HfB_2$  em uma atmosfera inerte. Esta técnica leva à formação de BNNTs de paredes simples e de paredes duplas” [48].

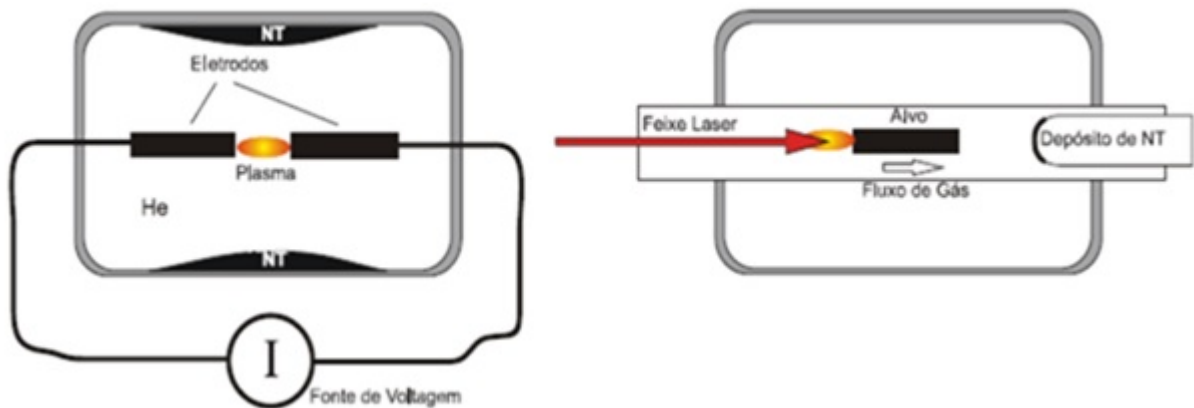


Figura 2.11: Ilustração de um esquema envolvendo síntese por CVD. Extraído de DUPUIS [14]

## 2.6.2 Ablação por Laser

No processo de ablação por laser ilustrado na Figura 2.11(b), um cristal de c-BN é aquecido através de laser durante  $1min.$ ; em uma célula de diamante, sob atmosfera de gás nitrogênio e sob pressão de  $5 - 15GPa$ . Esse método foi o que se empregou inicialmente para gerar fulerenos na fase gasosa [16]. Uma desvantagem dessa técnica é que o rendimento não é alto, e a amostra contém uma quantidade considerável de material não tubular [27].

## 2.6.3 Deposição Química de Vapor

Em escala industrial, a técnica mais utilizada na fabricação de nanotubos é a síntese por deposição química de vapor (CVD), cujo esquema é ilustrado na Figura 2.12. Neste método, ocorrerá a decomposição de vapor ou de um gás fonte contendo átomos de BN, na presença de um material catalisador em atmosfera inerte. O catalisador será devidamente aquecido enquanto os nanotubos crescem aleatoriamente a seu lado. Esse método pode ser melhorado utilizando-se plasma recorrente da aplicação de um campo elétrico intenso. Nesse caso, o nanotubo cresce na direção do campo elétrico.

As técnicas CVD produzem nanotubos de alta pureza e muito mais bem elaborados que as outras técnicas descritas [39].



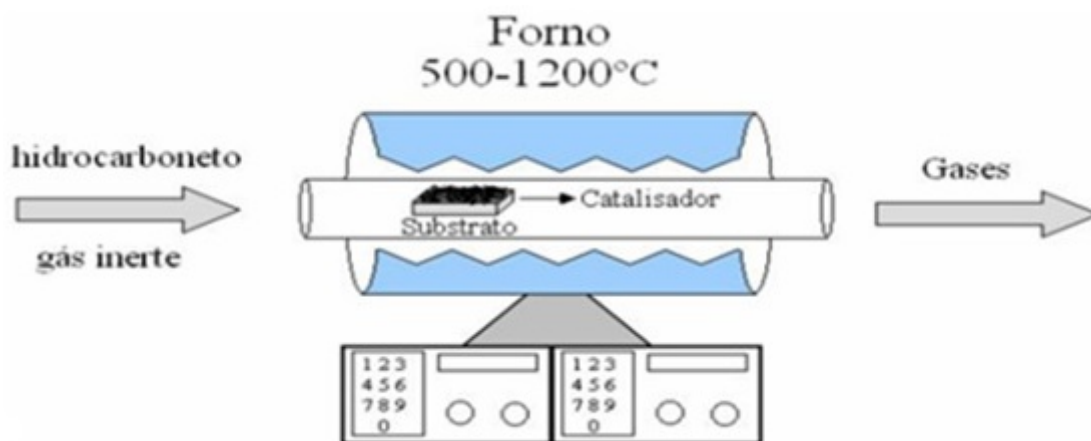


Figura 2.12: Ilustração de um esquema envolvendo síntese por CVD. Extraído de DUPUIS [14]

## 2.7 A molécula de $\beta$ -caroteno

O termo carotenoide se refere a um grupo de lipídeos que atuam como pigmentos acessórios da fotossíntese em vegetais. A literatura aponta duas classes de carotenoides: os carotenos, que tem o  $\beta$ -caroteno (BC) como um de seus integrantes, e as xantofilas. As xantofilas são mais polares já que possuem átomos de oxigênio em sua estrutura e os carotenos são hidrocarbonetos puros, sem oxigênio. Os carotenos são muito importantes na nossa alimentação, sendo precursores do retinol (vitamina A) [50]. A Figura 2.13 (a) e a Figura 2.13 (b) mostram que a clivagem da molécula de BC produz duas moléculas de vitamina  $A_1$ , que, por oxidação, se convertem nos aldeídos mostrados na Figura 2.13 (c) e Figura 2.13 (e)

BC é um pigmento alaranjado que possui fórmula molecular  $C_{40}H_{56}$ , ou seja, trata-se de uma única molécula constituída de 96 átomos, incluindo 11 ligações duplas e 2 cicloalcênicos nas extremidades. Dado que as ligações duplas absorvem parte do espectro luminoso incidente [26], pode-se assim explicar a sua coloração característica. Encontra-se presente em vegetais e frutas verdes, amarelos e alaranjados como batata doce, cenoura, damasco, manga, dentre outros. Os animais não podem sintetizá-lo. O BC é um agente antioxidante já que inibe a formação de radicais livres e previne o envelhecimento. Estudos recentes afirmam que BC intensifica o brilho dos cabelos, dá elasticidade a pele e evita a cegueira noturna. O caroteno se encontra armazenado no tecido adiposo subcutâneo, contribuindo juntamente com a melanina, com a cor da pele. Além disso, é importante no mecanismo de renovação das células da epiderme humana, e por esse motivo, o ácido retinoico, apontado na Figura 4.1(d), tem sido utilizado pela indústria farmacêutica na fabricação de medicamentos com essa finalidade.

O estudo dos óleos vegetais vem se intensificando há alguns anos, graças às diversas possibilidades de aplicações. Em geral esses óleos apresentam composição química demasiadamente complexa o que os tornam de difícil entendimento. Por sua vez, sabe-se que o BC exhibe o fenômeno de fotoluminescência, que permite investigações do seu estado eletrônico discreto, através de espectroscopia. Essa capacidade de absorver comprimentos de

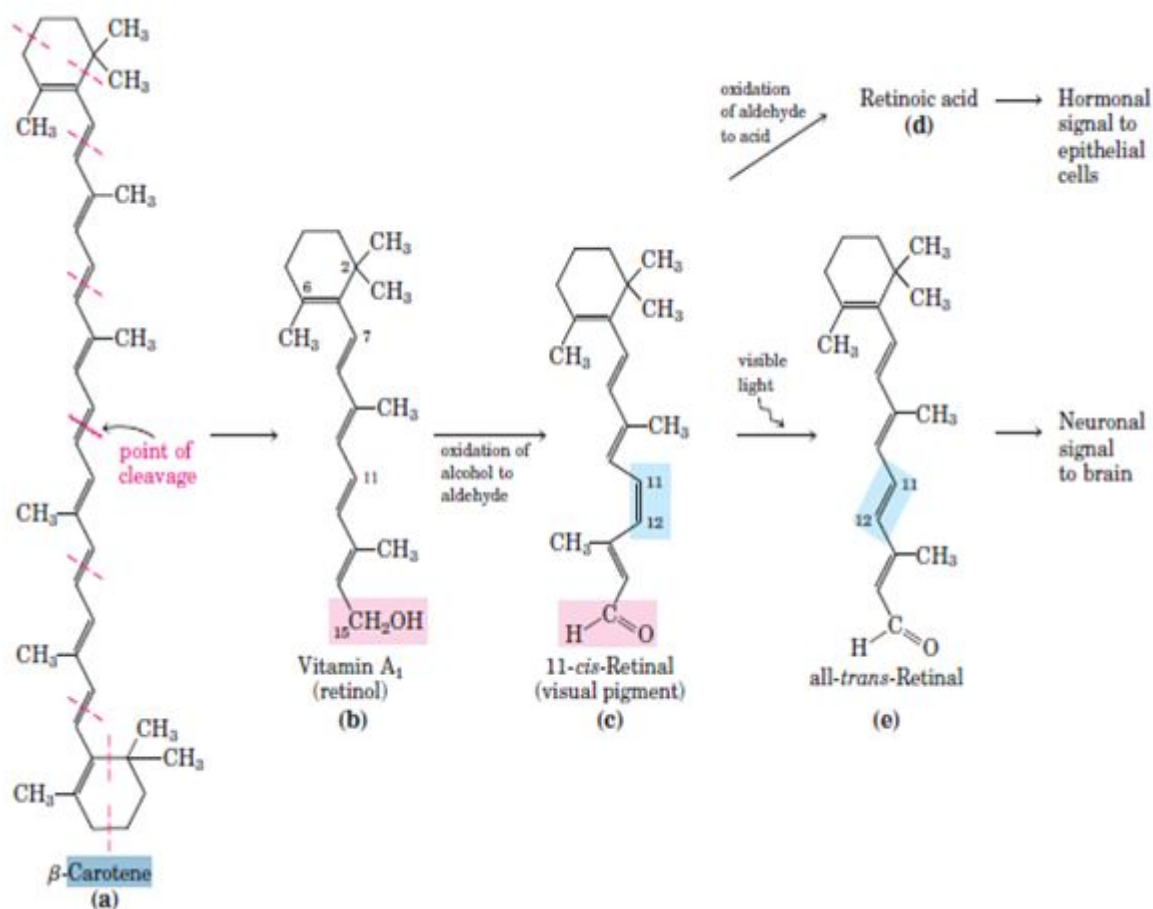


Figura 2.13: A molécula de caroteno e seus derivados. Extraído de LEHNINGER [12].

onda é influenciada pelo número de ligações duplas da molécula: quanto maior o número de ligações duplas, mais largos são os comprimentos de ondas absorvidos [49].

Com respeito ao encapsulamento de BC em nanotubos de carbono, são normalmente estudadas a influência do número de paredes, a quiralidade, o raio e a temperatura, sobre as interações entre as moléculas biológicas e os CNTs [52]. A partir do experimento de Yanagi [53] conclui-se que:

- o encapsulamento ocorre em três das situações abordadas, em que se verificou o alinhamento da molécula de BC em relação ao eixo do CNT;
- verificou-se um desvio no espectro de absorção (fotoluminescência) do BC, após encapsulamento. Tal efeito foi justificado pela interação de excitação.

Assim, o presente trabalho pretende comparar esses resultados já obtidos com o CNT com aqueles obtidos com o BNNT, mostrando por meio de simulações de Dinâmica Molecular e DFTB+, nesta ordem, as prováveis deformações dos elementos envolvidos e investigando as alterações na densidade de estados desses sistemas.

# Capítulo 3

## Metodologia

### 3.1 Introdução

O presente capítulo apresenta uma discussão sobre as ferramentas matemáticas empregadas neste trabalho. Trata-se de métodos teóricos, Mecânica Molecular e Dinâmica Molecular, que aplicam o conceito de campo de força; além de uma discussão sobre as técnicas comumente usadas para determinar propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas moleculares, com destaque para o DFT e o DFTB. Os algoritmos e demais ferramentas aqui apresentados encontram-se no ambiente computacional do Materials Studio, um pacote de software do grupo accelrys.

### 3.2 Solução da equação de Schroedinger para sistemas Multieletrônicos

As funções de onda e as energias de sistemas atômicos e moleculares devem ser obtidas através da equação de Schroedinger. A equação de Schroedinger não-relativística e independente do tempo tem a forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

em que  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano aplicado sobre a função de onda  $\psi$  para se obter o valor esperado  $E$ , da energia.

No entanto, a equação (3.1) só apresenta solução analítica para sistemas simples como átomos monoelétrônicos, partícula numa caixa, rotor rígido e oscilador harmônico [32]. A solução da equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio, por exemplo, só é possível devido ao método de separação de variáveis. No caso de um átomo multieletrônico ou no caso de um sistema molecular, a solução por esse meio é inexecutável.

Para um sistema constituído de  $n$  elétrons e  $N$  núcleos, ver Figura 3.1, em que se desconsideram a interação spin-órbita e outras interações relativísticas, o hamiltoniano seria assim escrito:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - R_i|} - \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.2)$$

ou simplesmente,

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_{Ne} \quad (3.3)$$

O primeiro termo da equação (3.2),  $\hat{T}_N$ , é o operador de energia cinética dos núcleos,  $\hat{T}_e$  é o operador de energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{NN}$  é o operador de energia potencial repulsiva entre núcleos,  $\hat{V}_{ee}$  é o operador de energia potencial repulsiva entre os elétrons e,  $\hat{T}_{Ne}$  é o operador de energia potencial atrativa entre o núcleo e o elétron. Na equação (2),  $\alpha$  e  $\beta$  correspondem aos núcleos com os respectivos números atômicos  $Z_{\alpha}$  e  $Z_{\beta}$  e,  $i$  e  $j$  correspondem aos elétrons. Assim,  $m_{\alpha}$  e  $m_e$  são as respectivas massas do núcleo e do elétron,  $|R_{\alpha} - R_{\beta}|$  é a distância entre os núcleos  $\alpha$  e  $\beta$ , e  $\hat{r}_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

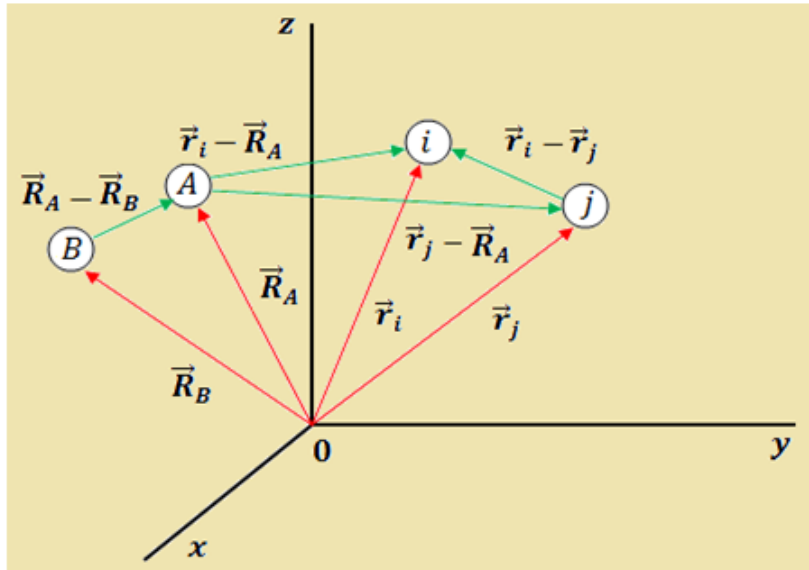


Figura 3.1: Ilustração de um sistema de coordenadas moleculares. Adaptado de SZABO [47].

Percebe-se que a contribuição  $\hat{V}_{ee}$  não possui uma forma central devido ao fato de que o núcleo e os elétrons estão acoplados. Esse acoplamento complica demasiadamente a resolução da equação de Schroedinger, via separação de variáveis, para sistemas descritos por um hamiltoniano desse tipo. Nesse caso, o problema somente é resolvido por aproximação ou simplificação.

Na aproximação de Hartree-Fock, as interações repulsivas  $\hat{V}_{ee}$  dos elétrons são ignoradas de maneira que, a função de onda  $\Psi$  e os autovalores  $E_n$  são encontrados, numa primeira aproximação, através da técnica de separação de variáveis. Na prática, esse método trata cada elétron de maneira independente quando os desacopla uns dos outros.

Os físicos Born e Oppenheimer sugeriram em 1927 que o movimento dos elétrons e dos núcleos pudessem ser desacoplados, devendo-se considerar que movimentos dos elétrons ocorresse num campo nuclear fixo. Isso é possível uma vez que, como o núcleo é muito mais pesado do que um elétron, o primeiro possui uma velocidade muito menor que o segundo. Nessa aproximação, os elétrons são os responsáveis pela energia cinética do sistema, estando ainda sujeitos às energias potenciais devidas à interação elétron-elétron e à interação elétron-núcleo. Esse procedimento, conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer, permite desacoplar os movimentos dos elétrons e do núcleo e, por conseguinte, separar a equação de Schroedinger em duas partes.

Assim, podemos escrever a função de onda como:

$$\Psi(r; R) = \Theta_e(r; R)\phi_N(R) \quad (3.4)$$

sendo que  $\Theta_e(r; R)$  corresponde à contribuição da função de onda eletrônica e  $\phi_N(R)$  corresponde à contribuição da função de onda associada ao movimento nuclear.

A aplicação do operador  $\hat{H}$  descrito na equação (3.3) sobre a função  $\Psi$ , descrita na equação (3.4), nos permite separar  $\Theta_e(r; R)$  e  $\phi_N(R)$  na equação de Schroedinger. O movimento nuclear ocorre em uma única superfície conhecida como superfície de energia potencial (SEP), graficamente ilustrada na Figura 3.2.

A Superfície de Energia Potencial é, na verdade, um conjunto de energias que descreve a interação entre os núcleos atômicos para qualquer configuração molecular, sendo relevante no estudo de sua dinâmica. Ela apresenta mínimos locais em relação a uma ou a algumas conformações moleculares estáveis. A estrutura investigada será descrita em termos do mínimo global.

Ambos os métodos, mecânica molecular e mecânica quântica, fazem uso da aproximação B-O para definir a Superfície de Energia Potencial. Uma Superfície de Energia Potencial é, na maioria das vezes, muito complexa, o que significa que uma dinâmica molecular pode conduzir o investigador a um número muito grande de mínimos e de conformações. Apesar dos bons resultados obtidos por esse método, ele falha quando duas ou mais equações apresentam energias potenciais de magnitudes aproximadamente iguais. Trata-se do caso em que os estados eletrônicos não são puros.

### 3.3 Mecânica Molecular

Uma simulação a nível atômico e molecular necessita aplicar os conceitos da mecânica quântica. No entanto, mesmo usando modelagem molecular, muitos dos cálculos necessários para se resolver um problema ficam computacionalmente caros quando o tratamos quanticamente. A mecânica quântica lida com elétrons de um sistema gerando enorme quantidade de dados a serem computados e, quanto maior o número de elétrons, maior é o custo computacional. Por isso, a aplicação da mecânica quântica só é viável para pequenos sistemas que contenham entre 10 e 100 átomos ou para moléculas pequenas [1].

Mecânica Molecular é um método clássico e simplificado que usa as equações da mecânica newtoniana para descrever a superfície de energia potencial e as propriedades físicas

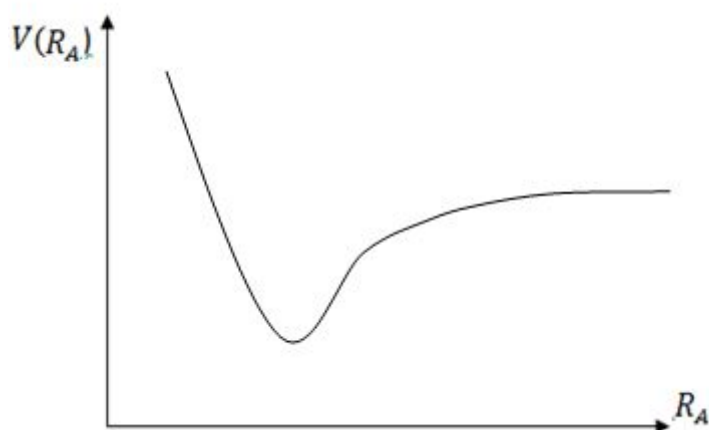


Figura 3.2: O gráfico ilustra o comportamento de uma SEP. Adaptado de SZABO [47].

de moléculas, através do cálculo de conformação e energia. Em MM não se usa a função de onda nem tampouco a densidade eletrônica para caracterizar a molécula. O modelo é simples e utiliza esferas conectadas umas as outras por meio de molas. Neste modelo, o sistema é descrito por um conjunto de funções de energias clássicas, denominado Campo de Força, cujos parâmetros são obtidos experimentalmente, por espectroscopia, ou teoricamente, por meio de cálculos *ab initio*. Segundo Martinez [15], a parametrização de um campo de força consiste em um dos maiores desafios para a realização de simulações de dinâmica já que, nem sempre, o ajuste de curvas de energia potencial obtidas por cálculos de estrutura eletrônica de pequenos grupos de moléculas é satisfatório. O processo de obtenção desses parâmetros já é demasiadamente trabalhoso para moléculas simples, e bastante mais trabalhoso no caso de moléculas complexas, como é o caso das proteínas [15].

A finalidade de um campo de força é descrever a superfície de energia potencial (SEP) de categorias inteiras de moléculas com uma precisão razoável [1], tendo como metodologia a aproximação de Born-Oppenheimer.

A forma funcional do Campo de Força depende do software escolhido para simular o sistema em estudo. Podemos encontrar vários tipos de campos de forças como, por exemplo, *MM2*, *MM3*, *MM4*, *AMBER*, *COMPASS*, *CHARMM* e *UFF*. A escolha de qual deles utilizar é uma decisão de extrema importância numa simulação, pois, aquele que simula deve observar qual tipo de campo de força melhor se ajusta à estrutura em investigação. Isso porque, cada sistema é definido em função das diversas interações atômicas que o caracteriza. De acordo com a conveniência de cada um deles, o campo de força seria constituído de termos que envolvem estiramento de ligações químicas, variações de ângulos de ligações, ângulos diedros, ligações de Van der Waals, etc. Quanto maior o número desses termos, mais sofisticado é o campo de força.

“Tal como o nome sugere, o campo de força dá uma indicação da natureza e das propriedades de uma dada partícula dentro de uma simulação. Se a simulação é atômica então o principal determinante do tipo de campo de força é o elemento ao qual o átomo pertence. O tipo de campo de força, também dá uma indicação da natureza do ambiente microquímico local de um átomo (ou, mais geralmente, das partículas).” Extraído de [1]

O campo de força que simulará o encapsulamento do  $\beta$ -Caroteno em BNNT é o Campo de força Universal (Universal Forcefield-UFF), desenvolvido por Rappé e seus colaboradores. Percebe-se que os termos que representam as contribuições energéticas do campo de força podem ser muito simples, como a Lei de Hooke por exemplo. Apesar disso, esse campo produz resultados aceitáveis, em primeira aproximação. A energia de um molécula é dada pela soma de todos estes termos envolvidos na definição do Campo de força.

Em geral, um Campo de Força Universal como aquele que se utilizou nas simulações do presente trabalho é do tipo:

$$\begin{aligned}
V(R) = & \sum_b D_b [1 - e^{-a(b-b_0)}]^2 + \sum_\theta H_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_\Phi [1 - s \cdot \cos(n\Phi)] + \sum_x H_x \chi^2 \\
& + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
& + \sum_b \sum_\theta F_{b\theta} (b - b_0)(\theta - \theta_0) + \sum_\Phi F_{\Phi\theta\theta'} \cos(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
& + \sum_x \sum_{x'} F_{xx'} \chi \chi' + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N [4\epsilon_{ij} \left( \left[ \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right]^6 \right) + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{ij}}] \quad (3.5)
\end{aligned}$$

em que, a energia potencial  $V(\vec{R})$  é função da coordenada  $\vec{R}$  de  $N$  partículas.

Os três primeiros termos da equação são conhecidos como Campo de Força de Urey-Bradley. O primeiro destes representa o potencial harmônico de Morse que modela o estiramento  $b$  das ligações. O segundo termo também é harmônico e reflete o somatório sobre todos os ângulos de valência,  $\theta$ , da molécula. O terceiro termo, por sua vez, modela um potencial torcional que simula a variação da energia em função da variação dos ângulos diedrais  $\phi$ . Note que os próximos cinco termos são termos cruzados, conhecidos como Campo de Força de Valência Geral, que representam as interações entre os quatro tipos de coordenadas internas: estiramento quadrático, interação ângulo-ângulo quadrática, interação ligação-ângulo quadrática, torção ângulo-ângulo e, interações do tipo tensão fora de plano com tensão fora de plano, respectivamente. Por fim, o último desses termos, conhecido como Campo de Força Central, diz respeito às interações entre átomos não ligados  $i$  e  $j$ , um somatório dos potenciais atrativos e repulsivos de Lennard-Jones, e de Coulomb.

É importante lembrar que o campo de força define a forma funcional de cada termo da equação (3.5) e parâmetros como  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $D_b$ ,  $a$  e  $b_0$ , dentre outros. Ele também define coordenadas internas como função das coordenadas cartesianas atômicas, apesar dessa última observação não ser expressa na referida equação [1].

Mas não há uma única forma para o Campo de Força, nem tampouco, regras rígidas quanto ao número ou tipos de funções a serem empregados [39] [9]. Ele é empírico e a sua forma funcional a ser escolhida deve ser aquela que convenientemente gera resultados mais próximos da realidade. A literatura coleciona uma grande quantidade de funções de energia potencial para construção do CF empírico, mostrando que a escolha mais sensata é uma espécie de “estado da arte” da Mecânica Molecular [9].

Na determinação de propriedades estruturais, os resultados obtidos via campo de Força podem ser tão precisos quanto os resultados obtidos via mecânica quântica. Eles ainda podem ser usados para estudo de outras propriedades como, espectros moleculares do tipo vibracional/rotacional [31], porém com pouca precisão [39]. O prejuízo é justamente o fato de métodos clássicos como esse não prever resultados que dependam da distribuição de carga do sistema. É o caso em que se recorre a um dos métodos quânticos.

## 3.4 Termos do Campo de Força

### 3.4.1 Deformação da Ligação

A Lei de Hooke é uma função simples e adequada para representar o comprimento de ligações, considerando-se as suas limitações. É claro que o limite elástico das vibrações impõe limites à aplicação dessa lei. A Lei de Hooke é matematicamente descrita como:

$$V = - \int F(x)dx = -\frac{1}{2}k(b - b_o)^2 \quad (3.6)$$

onde  $k$  é a constante elástica do oscilador harmônico.

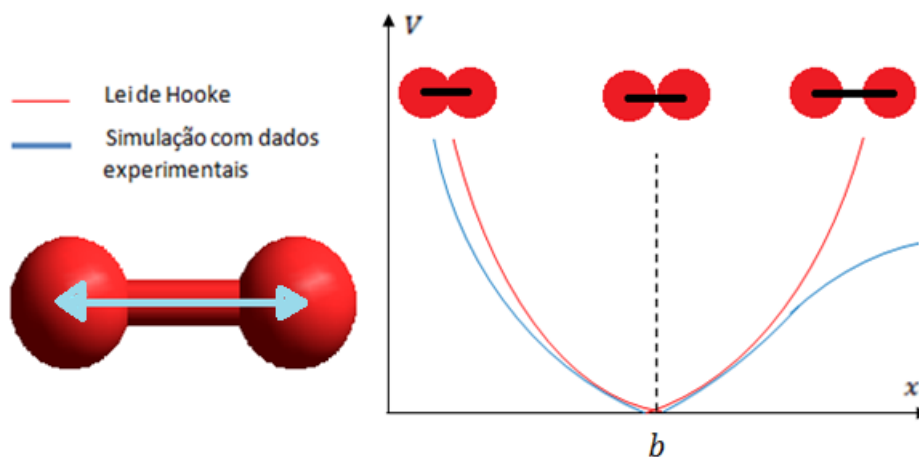


Figura 3.3: Esquema em que se pode comparar o comportamento do potencial harmônico ideal com o potencial realístico.

A curva de energia potencial definida pela Lei de Hooke é mostrada na Figura 3.3: percebe-se que o potencial harmônico da Lei de Hooke consegue descrever razoavelmente o potencial real apenas na região próxima ao ponto de mínimo da curva. Isso quer dizer que, esse potencial é consistente com vibrações de baixa energia ou, em outras palavras, com números atômicos pequenos. A equação (3.7) sugere a inclusão de termos superiores ao de segunda ordem na Lei de Hooke:

$$V = -\frac{1}{2}k(b - b_o)^2(1 - k_1(b - b_o) - k_2(b - b_o)^2 - k_3(b - b_o)^3 - \dots) \quad (3.7)$$

Onde os parâmetros  $k$ ,  $k'$ ,  $k''$  e  $k'''$  são as constantes de força elástica.

Fisicamente, isso equivale a considerar efeitos anarmônicos no oscilador. A forma mais usual (3.8) é truncar a equação (3.7) após os termos de terceira ordem:



$$V = \frac{1}{2}k(b - b_o)^2 - k_1(b - b_o)^3 \quad (3.8)$$

Ainda assim, a equação (3.7) somente se ajusta a comprimentos pouco maiores, relativamente falando, que aqueles demarcados pela Lei de Hooke. Para ligações de comprimentos maiores, é possível substituir os potenciais anteriormente apresentados pelo Potencial de Morse que está representado na curva da Figura 3.4: nesta, pode-se também comparar a curva obtida pelo potencial de Morse e o potencial harmônico.

Matematicamente definimos o Potencial de Morse na forma:

$$V(R) = D_b[1 - e^{-a(b-b_o)}]^2 \quad (3.9)$$

onde  $D_b$  é a energia potencial de interação entre os átomos quando  $b = b_o$ ; O parâmetro adicional  $a = w\sqrt{\mu/2D_b}$  relaciona-se com a frequência vibracional,  $w$ , da molécula diatômica;  $\mu$  é a massa reduzida e  $b_o$  é o comprimento de referência.

O valor de referência  $b_o$  não deve ser confundido com o comprimento de equilíbrio [39]. Como se sabe, comprimento de equilíbrio é o valor assumido por  $b$  no mínimo de energia da estrutura. Por outro lado,  $b_o$  é o comprimento da ligação na condição em que todos os outros termos do campo de força são nulos.

Apesar de melhor reproduzir os espectros vibracionais, aproximação dada pelo potencial de Morse é pouco comum em mecânica molecular porque possui custo computacional bastante alto, devido a sua complexidade. Como já citado, a abordagem mais utilizada é realmente aquela definida pela equação (3.8).

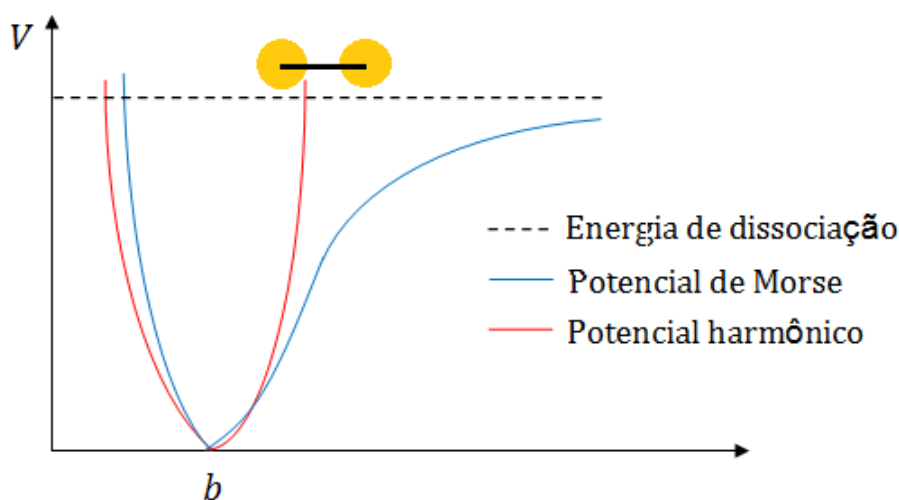


Figura 3.4: O gráfico permite comparação de uma curva de Morse com o potencial harmônico.

### 3.4.2 Deformação do ângulo de Ligação

Também já foi mencionado que a deformação do ângulo de ligação, pode ser descrita em termos de um potencial harmônico:

$$V(\theta) = H_\theta(\theta - \theta_o)^2 \quad (3.10)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre duas ligações consecutivas e  $H_\theta$  é a constante de Força.

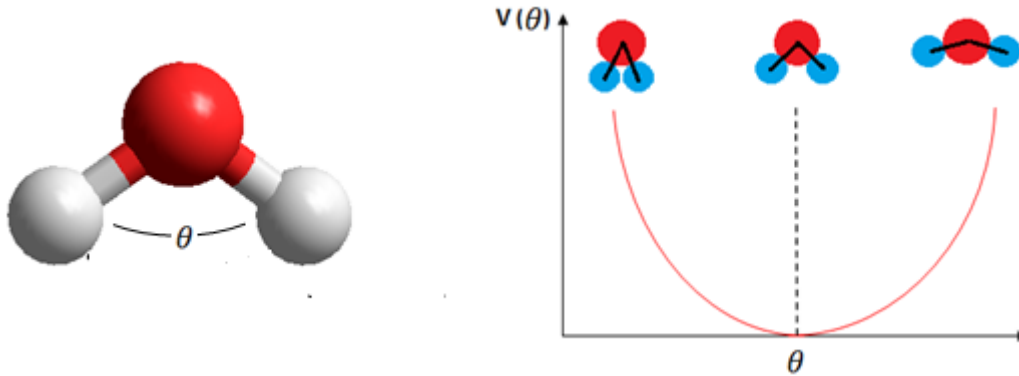


Figura 3.5: Comportamento gráfico do potencial representativo da deformação do ângulo de ligação.

De maneira análoga ao que ocorre com a Lei de Hooke, uma aproximação mais consistente é obtida quando se expande a equação (3.10), incluindo termos de terceira ordem ou maiores, levando a equação (3.11).

$$V(\theta) = H_\theta(b - b_o)^2 - H_1(b - b_o)^3 \quad (3.11)$$

### 3.4.3 Potencial Torcional ou Potencial Diedral Próprio

A exemplo das duas aproximações comentadas anteriormente, a expressão harmônica baseada na Lei de Hooke para a energia potencial torcional, equação (3.12), é comumente substituída pela função periódica (3.13):

$$V = \frac{1}{2}V_n(\theta - \theta_o)^2 \quad (3.12)$$

$$V = \frac{1}{2}V_n(1 + (\cos n\theta - \gamma)) \quad (3.13)$$

onde  $n$  é o número de máximos e mínimos de energia em uma torção completa,  $\theta$  é o ângulo diedro,  $\gamma$  é o fator de fase que determina onde o ângulo de torção passa pelo mínimo e  $V_n$  é a barreira de energia potencial torcional.

O potencial torcional pode ser expandido em série de Taylor, e então truncado a partir de termos de terceira ordem.

$$V(\phi) = \sum \left[ \frac{1}{2}V_1(1 + \cos\Phi) + \frac{1}{2}V_2(1 + \cos 2\Phi) \right] + \frac{1}{2}V_3(1 + \cos 3\Phi) + \dots \quad (3.14)$$

Onde  $V_1, V_2, V_3, \dots$  são parâmetros ajustados experimentalmente.

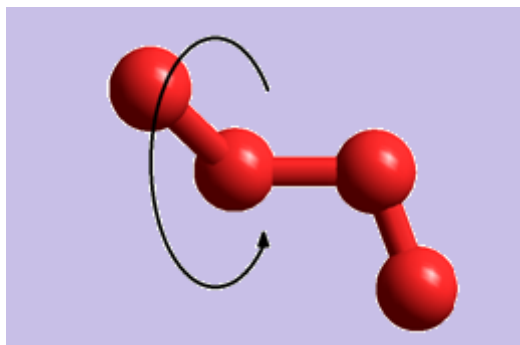


Figura 3.6: Ilustração representativa de torção em uma molécula.

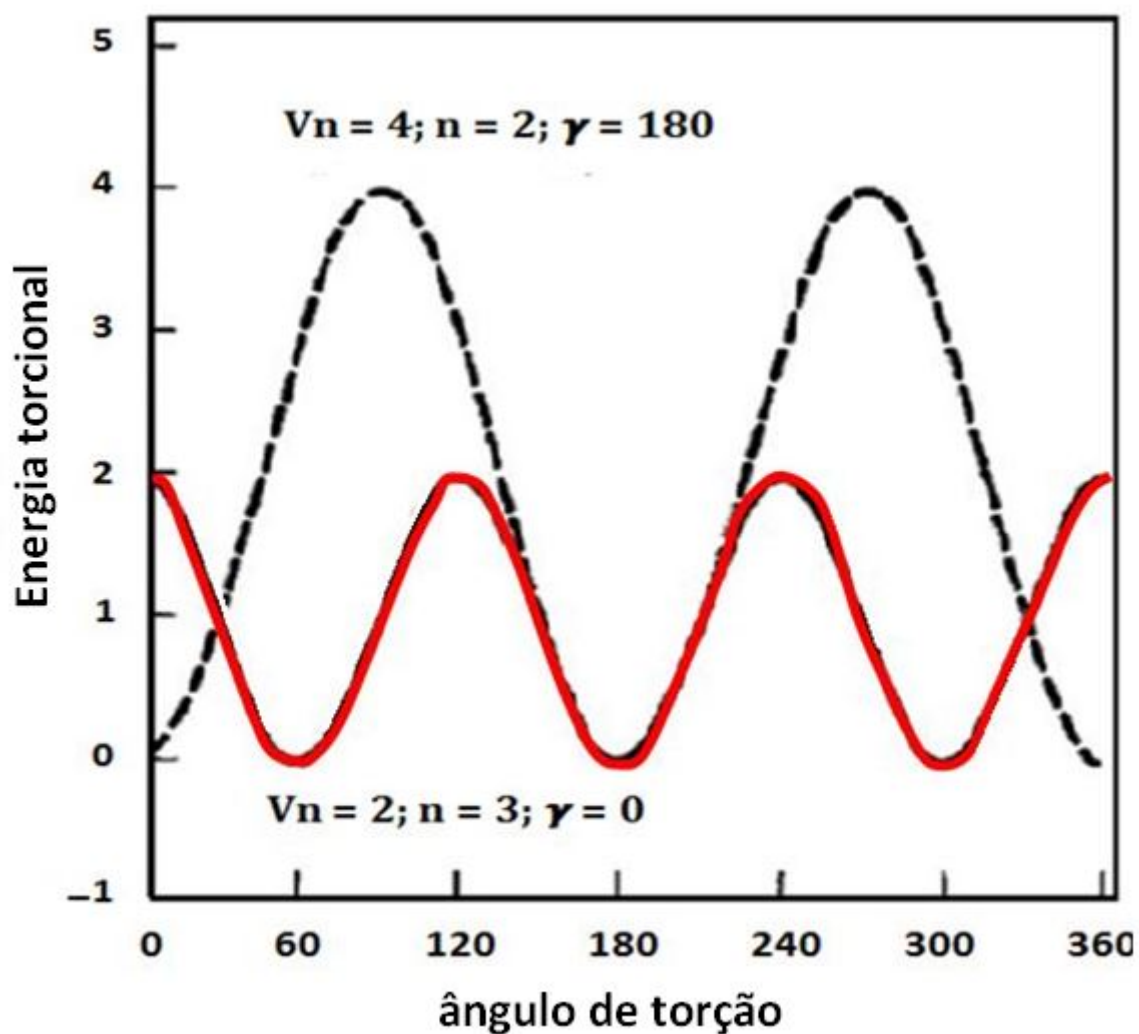


Figura 3.7: O gráfico simula o Potencial Torcional para dois diferentes valores de cada um dos parâmetros  $v_n, n$  e  $\gamma$ . [20]

### 3.4.4 Tensão Fora-do-plano ou Potencial Diedral Impróprio

Esse é também um termo harmônico que costumeiramente se inclui nos campos de força para manter a estrutura tridimensional em um grupo de quatro átomos  $i$ ,  $j$ ,  $k$  e  $l$ , descrevendo as suas vibrações. O átomo central,  $i$ , oscila numa direção perpendicular ao plano formado pelos átomos  $j$ ,  $k$  e  $l$ .

$$V(\chi) = \sum_x H_x \cdot \chi^2 \quad (3.15)$$

Onde  $\chi$  é ângulo entre o plano formado pelos  $i$ ,  $j$  e  $k$ , e o plano formado pelos átomos  $j$ ,  $k$  e  $l$ .  $H_x$  é a constante que interliga o ângulo de equilíbrio entre esses dois planos.

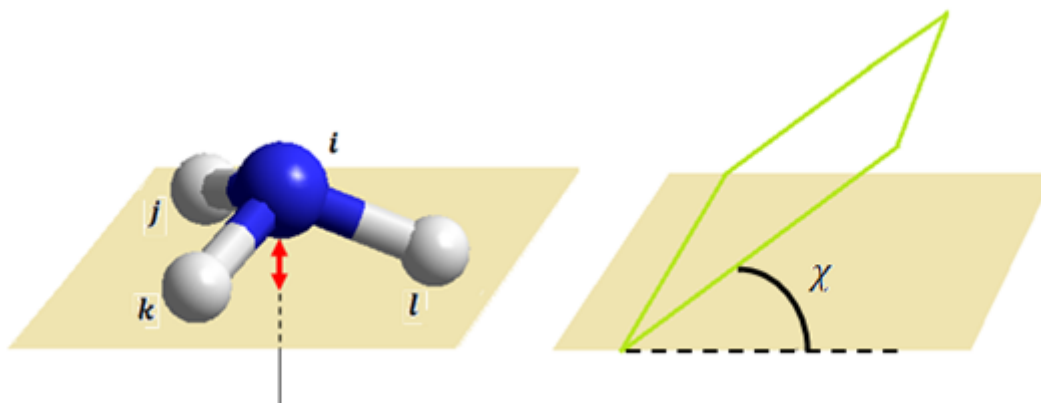


Figura 3.8: Esquema da tensão fora-do-plano sobre uma molécula.

### 3.4.5 Termos Cruzados

Termos Cruzados referem-se às energias potenciais devidas às forças de diferentes naturezas e que atuam simultaneamente. Em geral, trata-se de um “cruzamento” de dois potenciais já discutidos anteriormente. A Figura 3.9 resume os termos cruzados de um campo de força modernamente usados em modelagens moleculares. Na sequência da figura, de cima para baixo, vê-se o potencial que descreve o estiramento quadrático médio de ligações, a interação ângulo-ligação quadrática, a interação ângulo-ângulo quadrática e a interação do tipo tensão fora-do-plano quadrática.

### 3.4.6 Interações de Van der Waals

As interações de Van der Waals resultam das forças atrativas ou repulsivas, que não sejam devidas a ligações covalentes entre átomos. Trata-se portanto, de ligações físicas intermoleculares devidas à polarização de moléculas, sendo fracas em comparação às ligações químicas; as energias de ligação são tipicamente da ordem de apenas 10 KJ / mol (0,1 eV / átomo) [7]. O primeiro a relatar essa interação foi o físico holandês Johannes D. Van der Waals.

Uma molécula ou um par de átomos neutros está sujeito às interações de curto alcance e às interações de longo alcance. A primeira contribuição, forças de curto alcance, são forças

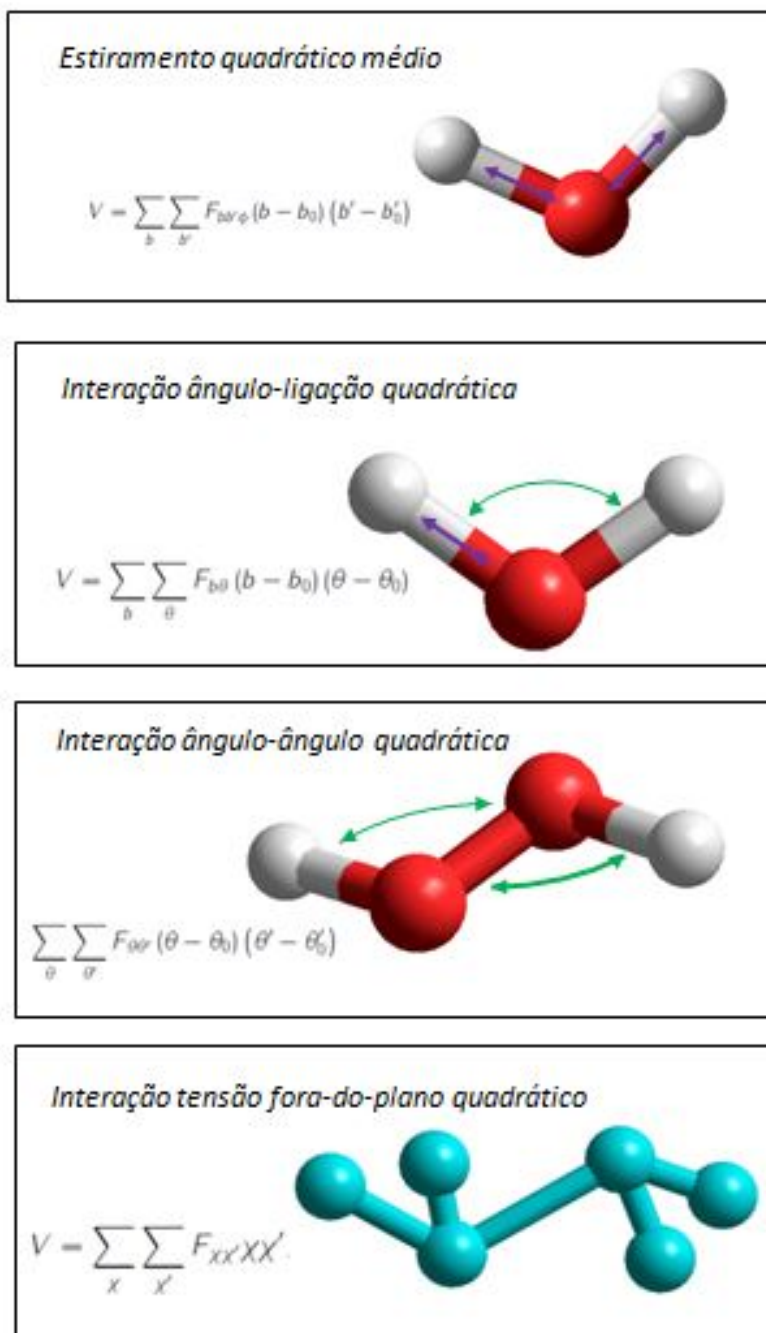


Figura 3.9: A tabela traz uma coleção de alguns dos termos cruzados mais utilizados na composição de potenciais que atuam simultaneamente. Acompanhando cada ilustração, seguem as correspondentes funções representativas dos correspondentes potenciais: Estiramento-estiramento de ligações, interação ângulo-ligação, interação ângulo-ângulo e interação fora do plano-interação fora do plano, nesta ordem.

repulsivas de troca resultantes da sobreposição de orbitais eletrônicos. A força de troca está relacionada com o Princípio da Exclusão de Pauli que proíbe que dois férmions (como dois elétrons) ocupem o mesmo estado quântico. Já a segunda contribuição, também

conhecida como Dispersão de London, é atrativa.

É necessário incluir um termo em nosso campo de Força para representar as interações de Van der Waals. O mais usual é usar a Aproximação de Lennard-Jones (L-J) que possui a forma empírica da equação (3.16):

$$V(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (3.16)$$

em que  $\epsilon$  é a profundidade do poço e  $\sigma$  é o alcance finito no qual o potencial entre as partículas se anula ou, diâmetro da colisão. Os parâmetros  $\epsilon$  e  $\sigma$  são ajustados para reproduzir informações experimentais. O primeiro termo,  $(\frac{1}{R})^{12}$ , é o fator repulsivo e o segundo,  $(\frac{1}{R})^6$ , é o fator atrativo.

Na prática, a força repulsiva cai exponencialmente com a distância  $R$ , mas, substituir essa exponencial por um termo  $R^{12}$  é uma escolha que facilita em muito os cálculos. A Figura 3.10 ilustra a curva obtida por L-J para a interação de dois átomos de gases inertes.

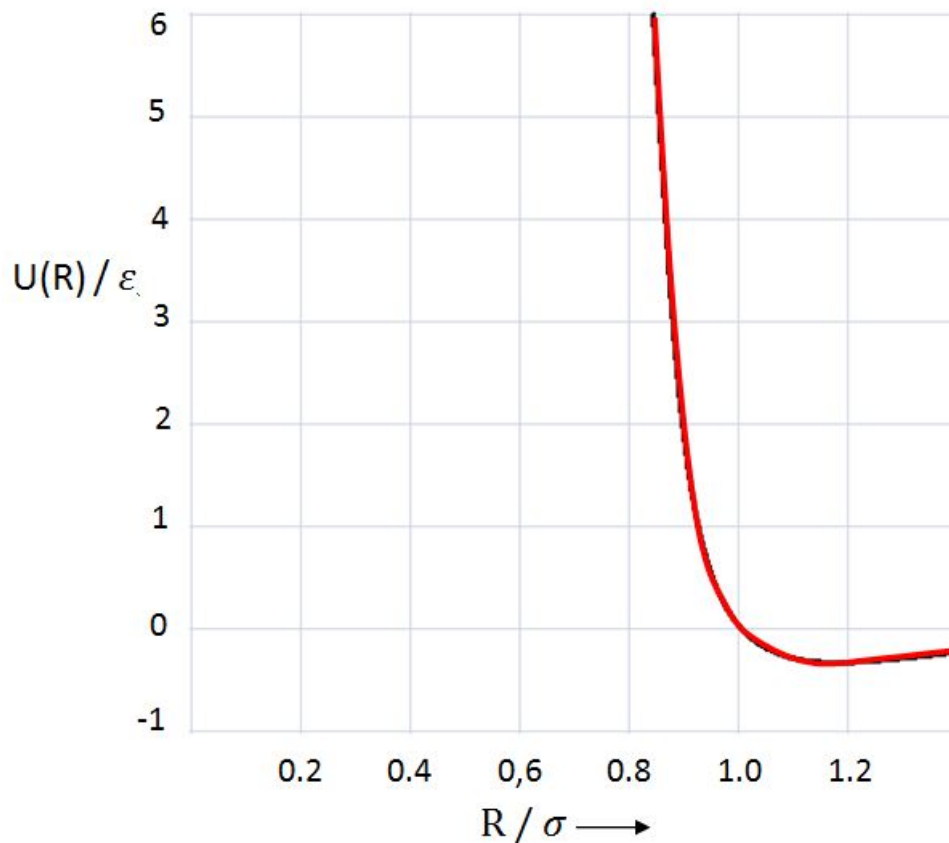


Figura 3.10: Potencial de L-J descrevendo a interação de dois átomos de gases inertes, com o valor mínimo ocorrendo em  $R/\sigma \cong 1,12$ . [30]

### 3.4.7 Potencial Eletrostático

A maioria das ligações covalentes são minúsculos dipolos elétricos, pois é possível considerar as moléculas como fontes de cargas pontuais. Quando dois átomos diferentes

se ligam covalentemente, os elétrons que formam a ligação tendem a se deslocalizar, ficando mais próximo do átomo mais eletronegativo. O termo que representa o potencial eletrostático devido a duas moléculas A e B, é então derivado da Lei de Coulomb:

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.17)$$

em que  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do meio,  $N_A$  e  $N_B$  são os números de cargas pontuais nas respectivas moléculas A e B e,  $q_i$  e  $q_j$  são cargas residuais dos átomos que estão separados de uma distância  $r_{ij}$ .

O potencial de Coulomb varia com o inverso da distância entre os átomos e, portanto, trata-se de uma interação de longo alcance. A equação (3.17) é uma expansão multipolar central. Para descrever completamente uma distribuição de carga de uma molécula, é necessário que se incluam todos os momentos: monopolo elétrico, dipolo elétrico, quadrupolo elétrico e octopolo elétrico. Na Figura 3.11, as curvas representam as interações atrativa e repulsiva entre as partículas consideradas.

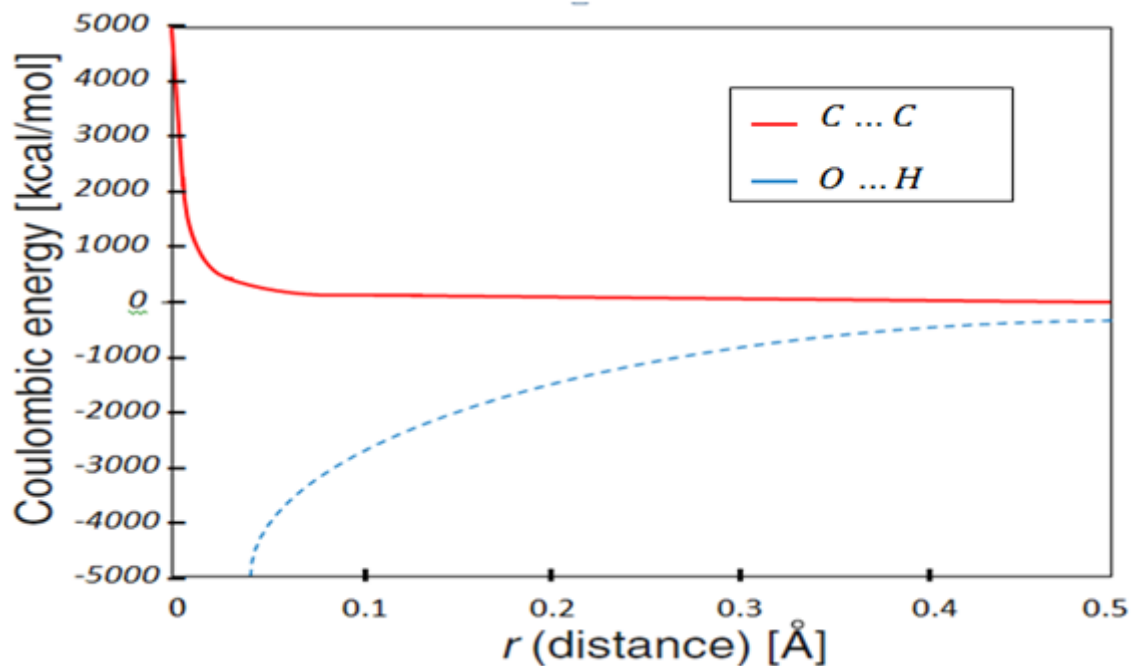


Figura 3.11: Potencial coulombiano para as interações de  $C...C$  e  $O...H$  usando os parâmetros parciais de carga CHARM (em unidades esu) de 0,1800 (Arg Carbon), -0,8340 (water oxigen) e 0,4170 (water hidrogen) . Extraído de TAMAR [46].

### 3.5 Otimização de Geometria

Em geral, a energia e a geometria da molécula são otimizadas à temperatura de zero kelvin. O processo computacional de otimização da geometria aplica o Princípio de Minimização da Energia como critério de convergência. Esse princípio físico garante que a forma mais estável de um sistema qualquer, é aquela em que a sua energia é a menor

possível. Dessa forma, o que se quer encontrar na Mecânica Molecular é a conformação mais estável de uma molécula. Aqui reconhecemos a relevância de se considerar a aproximação de B-O. Essa aproximação modela o núcleo do átomo como uma superfície, a SEP, em que é possível identificar um conjunto de pontos estacionários com gradientes de energia nulos. O problema é que sistemas moleculares, em geral, apresentam um grande número de graus de liberdade, o que torna a investigação desses pontos, uma tarefa árdua. Qualquer processo de otimização deve conduzir o investigador a um mínimo local, que apesar de ser o mais próximo da conformação inicial, pode estar muito distante do mínimo absoluto de energia. Em outras palavras, cada um desses pontos é um mínimo local que representa um dos possíveis isômeros, mas a maior dificuldade está em localizar o mínimo global que representa o isômero mais estável. O que investigamos, na verdade é uma hiper-superfície de energia potencial. A dificuldade é maior ainda nos chamados pontos de sela, uma vez que estes representam estados de transição. A localização de estados de transição é importante para compreender vários mecanismos de reação química. Uma ideia dessa problemática pode visualmente ser percebida através da Figura 3.12. A varredura completa da SEP de uma molécula é denominada análise conformacional. É para auxiliar nessa busca pelo mínimo global de energia, que tantas técnicas de otimização de moléculas foram desenvolvidas.

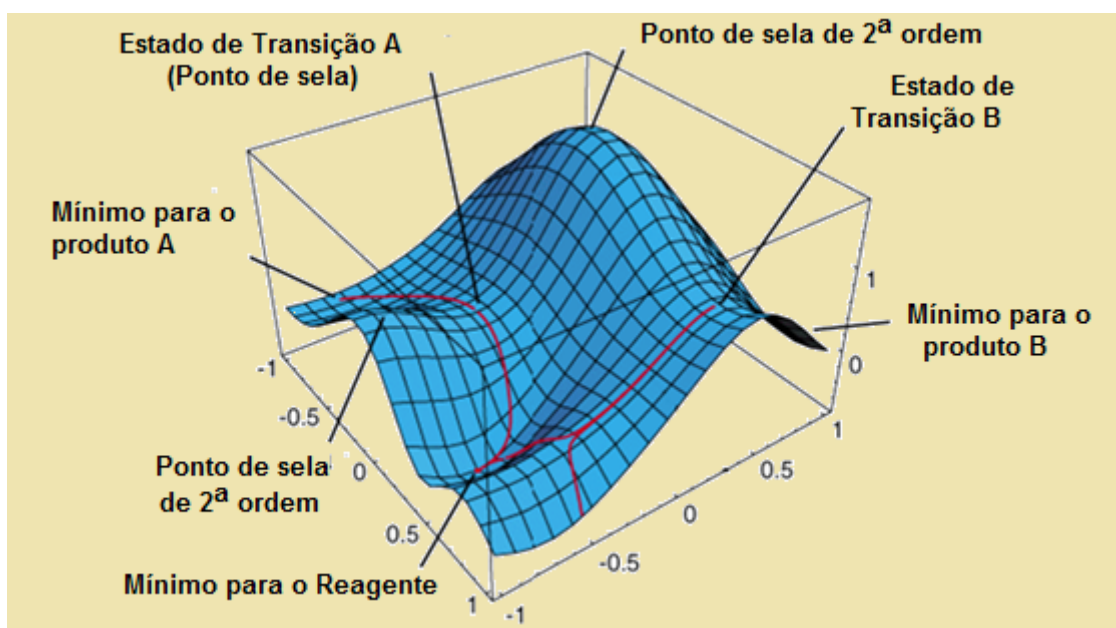


Figura 3.12: Exemplo de superfície equipotencial (SEP). Adaptado de FUENO [19].

Cada passo da otimização está relacionado a um pequeno deslocamento do átomo, em direção ao ponto de equilíbrio, devido ao potencial. Do ponto de vista matemático, esse processo envolve a localização de um mínimo local de energia potencial ou, para ser ainda mais específico, envolve a localização do valor da coordenada  $x$  que é ponto de mínimo da função  $f(x)$  em questão. Essa em geral, não é uma tarefa fácil pois, uma função definida num intervalo pode admitir vários pontos extremos relativos [18], sendo que, buscamos o menor deles. A Figura 3.13 ilustra essa situação. O cálculo diferencial e integral apresenta os seguintes métodos para determinação de máximos e mínimo [9]:

- 1) Métodos de primeira ordem: utilizam a derivada primeira da função  $f(x)$ ;



2) Métodos de segunda ordem: utilizam a derivada segunda da função  $f(x)$ .

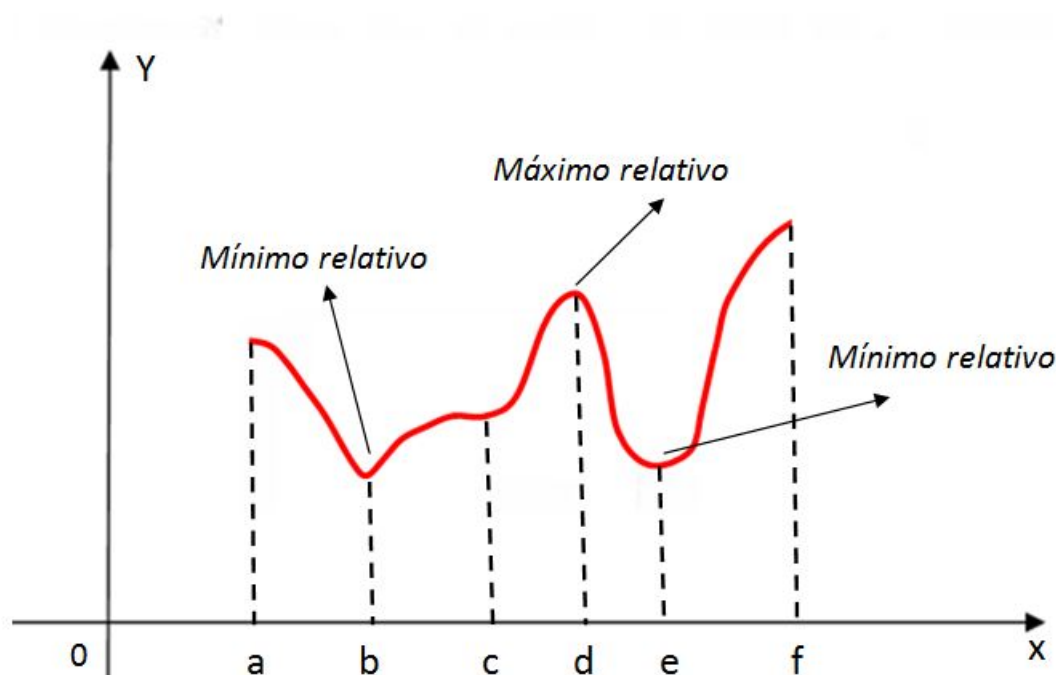


Figura 3.13: Exemplo de um gráfico em que se identificam mínimos e máximos relativos, dentro do intervalo representado [41].

Muitos são os algoritmos computacionais empregados na otimização geométrica de sistemas moleculares. O recurso encontrado nos módulos do Materials Studio para esse fim é o Forcite Geometry. O Forcite Geometry é uma coleção de ferramentas computacionais que inclui os seguintes métodos: Smart, Descidas Íngremes, Quasi-Newton, Gradiente conjugado e ABNR [1].

A escolha do algoritmo que executará a otimização deve ser criteriosa pois cada um deles oferece vantagens e desvantagens. Todos os métodos de Newton, por exemplo, requerem o cálculo e o armazenamento da derivada segunda da função, sendo computacionalmente caros. O cálculo da segunda derivada e a manipulação de sua matriz deve ser algo demorado para grandes sistemas, o que implica em convergência rápida, mas longo tempo de computação. Newton Raphson deve ser usado para sistema constituídos por um pequeno número de átomos, geralmente, menos de 200 [1]. Para modelos maiores, é vantajoso empregar o Gradiente conjugado. A seguir, será feita uma breve descrição dos dois principais métodos de otimização geométrica: O Gradiente Conjugado e o Descidas Íngremes.

### 3.5.1 Método do Gradiente Conjugado (CG)

O Gradiente Conjugado é um método iterativo de primeira ordem, que converge em apenas  $N$  passos, sendo  $N$  o número de graus de liberdade. Cada um dos vetores de direção,  $h_{i+1}$ , no ponto  $i + 1$ , é calculado adicionando o gradiente no ponto  $i + 1$ ,  $g_{i+1}$ , para a direção anterior  $h_i$  escalado por um  $\gamma_i$  constante [1], ou seja:

$$h_{i+1} = g_{i+1} + \gamma_i h_i \quad (3.18)$$

A Figura 3.14 ilustra a aplicação do CG sobre a função  $x^2 + 2y^2$ : gradientes em cada ponto são ortogonais mas as direções são conjugadas. A desvantagem do CG é a sua instabilidade quando a conformação está muito distante de um mínimo local da SEP. Neste caso, o Descidas Íngremes (também é método de primeira ordem) pode ser usado nos primeiros 10 – 100 passos da otimização [1].

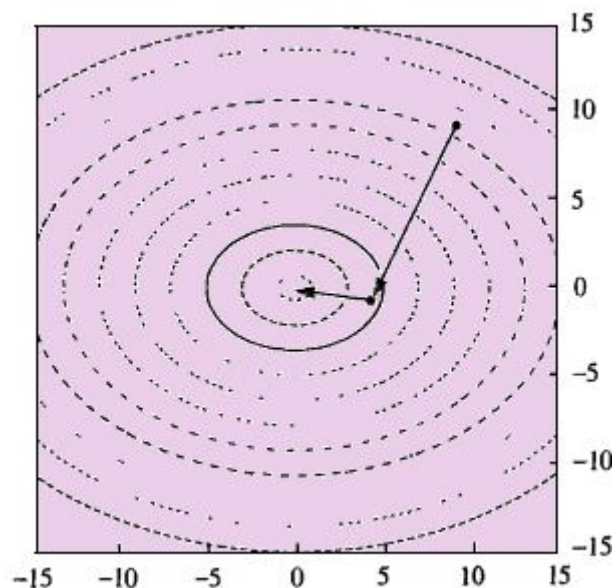


Figura 3.14: Ilustração gráfica do processo de minimização através do método CG. [31]

### 3.5.2 Método das Descidas Íngremes (SD)

De fato, o método das Descidas Íngremes (ou Steepest Descent) deve ser usado quando os gradientes são muito grandes e as configurações se distanciam muito do mínimo; normalmente para dados cristalográficos mal refinados, ou para a construção gráfica de moléculas [1]. Esse método consiste basicamente em minimizar a função paramétrica:

$$f : R \rightarrow R \quad (3.19)$$

$$f(t) = (x_0, y_0) + t \nabla \vec{F}(x_0, y_0) \quad (3.20)$$

A função  $\vec{F}$  é minimizada ao longo de uma reta determinada pelo gradiente inicial. A Figura 3.15 ilustra a aplicação desse método sobre a função  $x^2 + 2y^2$ : note que SD se movimenta em linha reta nos declives descritos no gráfico. Fisicamente, isso equivale a dizer que o SD se movimenta na direção paralela à força resultante. O ponto de partida da próxima iteração será o ponto de mínimo.

Descidas Íngremes é o método mais provável para a convergência de qualquer função por ser muito robusto, no entanto, essa convergência é abrandada quando o gradiente se

aproxima de zero. O Gradiente Conjugado é ainda mais lento porém, mais eficiente. A prática que tem sido mais comum é uma combinação desses dois métodos.

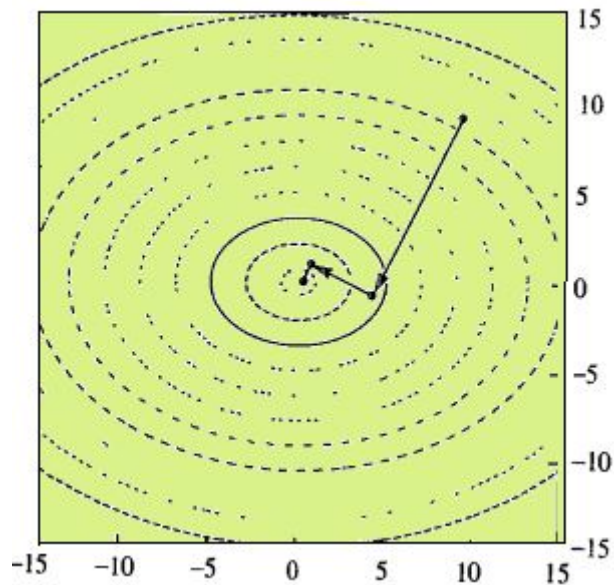


Figura 3.15: Ilustração gráfica do processo de minimização através do método SD. [31]

## 3.6 Dinâmica Molecular

### 3.6.1 O Hamiltoniano e as Equações de Movimento

Em poucas palavras, a Dinâmica Molecular (DM) é um método que prevê a evolução temporal dos sistemas moleculares por meio da integração numérica das equações de movimento de Newton. A DM representa uma abordagem computadorizada para Mecânica Estatística [46] e incorpora os resultados produzidos pelos grandes nomes da Mecânica Analítica-Euler, Lagrange, Hamilton e Newton [43].

As Leis de Newton podem ser aplicadas em problemas que envolvem as seguintes situações [31]:

- 1) Não há força atuando na partícula entre colisões, ou seja, ela se movimenta com velocidade constante no intervalo entre duas colisões.
- 2) A partícula está sujeita a uma força constante. Um exemplo interessante é aquele em que uma partícula eletrizada se encontra numa região de um campo elétrico uniforme.
- 3) A partícula está sujeita a uma força que varia em função da posição relativa entre as outras.

No estudo de sistemas atômico-moleculares os efeitos da temperatura não podem ser desconsiderados, por isso, a aplicação da Dinâmica Molecular é interessante em sistemas

físicos, químicos e biológicos constituídos por um grande conjunto de átomos ou moléculas (aproximadamente  $10^{23}$  partículas), cujas propriedades são governadas por processos que envolvem energias da ordem de  $K_B T$ , onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta [15].

A Dinâmica molecular é uma contrapartida à ciência experimental uma vez que é usada para estimar propriedades dinâmicas de sistemas complexos, que não podem ser calculadas analiticamente [46]. Apesar de simples, as equações da DM são adequadas à modelagem de muitos tipos de sistemas. A DM é considerada uma das mais versáteis técnicas para o estudo de macromoléculas biológicas [24] como proteínas e biomoléculas. Também é frequentemente usada em ciência de materiais.

Para descrever através de uma simulação, as posições e os momentos das partículas a cada instante é necessário seguir algumas etapas que incluem [15]:

- 1) geração da configuração inicial das moléculas;
- 2) cálculos das forças exercidas sobre cada partícula, devido às interações intermoleculares;
- 3) movimentação das partículas;
- 4) ensembles e controles de simulação;
- 5) análise e armazenamento de configurações (trajetórias).

Posições e velocidades iniciais de todos os átomos devem ser especificadas para que se resolvam as equações de movimento. A velocidade pode ser estabelecida de várias maneiras, seja, por exemplo, por meio de uma distribuição de Maxwell-Boltzmann em que a energia cinética depende da temperatura especificada, ou impondo uma velocidade inicial que evoluirá a partir do repouso.

Pode ocorrer de numa determinada simulação necessitarmos manter constante alguns parâmetros macroscópicos. No ensemble NVE, por exemplo, o volume, o número de partículas e a energia total do sistema são mantidos constantes. Já no ensemble NVT mantêm-se constantes a temperatura, o volume e o número de moléculas.

As equações de movimento de Newton serão derivadas do Hamiltoniano  $H$  para o sistema microscópico clássico estudado. O estado do sistema será aqui especificado em termos das posições e dos momentos das partículas constituintes. Para um sistema com  $N_i$  átomos, a Hamiltoniana deve ser escrita como:

$$H(q_i, P_i) = T(P_i) + V(q_i) \quad (3.21)$$

em que  $T$  é a energia cinética,  $V$  é a energia potencial do sistema.  $q_i = q_1, q_2, \dots, q_N$  e  $p_i = p_1, p_2, \dots, p_N$ , são as coordenadas generalizadas e os momentos generalizados, nesta ordem .

Podemos também escrever a energia cinética  $T$ , como:

$$T(P_i) = \sum_{i=1}^{N_{at}} \frac{P_i^2}{2m_i} \quad (3.22)$$

em que  $m_i$  é a massa do átomo  $i$ .

Já a energia potencial contém os termos que representam as forças de curto e de longo alcance, e pode ser substituída pela função  $V(r_i)$  de tal maneira que  $q_i$  sejam as coordenadas  $r_i$  e  $p_i$ . Mas  $V(r_i)$  é independente das velocidades e do tempo então  $H$  é a energia total de modo que as equações de Hamilton:

$$q_i = \frac{\partial H}{\partial P_i} \quad (3.23)$$

$$P_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (3.24)$$

Conduzirão exatamente às equações de Newton:

$$\dot{r}_i = \frac{P_i}{m_i} = v_i \quad (3.25)$$

$$\dot{P}_i = m_i \ddot{r}_i = -\frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} = \vec{F}_i \quad (3.26)$$

em que  $\dot{r}_i$  e  $\ddot{r}_i$  são, respectivamente, a velocidade e a aceleração do átomo  $i$ .  $\vec{F}_i$  é a força resultante sobre o átomo  $i$ . O problema enfrentado pela DM é integrar as equações de movimento acima, com o objetivo de determinar as energias e as trajetórias de cada um dos átomos, bem como a energia e trajetória do sistema como um todo. No próximo tópico discutiremos alguns métodos para a resolução dessas integrais.

### 3.6.2 Método das Diferenças Finitas

O Método das Diferenças Finitas (MDF) é um método numérico para obter a derivada de um conjunto de pontos sem necessariamente conhecer a função que passa por esses pontos. O método apresenta-se em três formas:

- 1) Diferenças Progressivas;
- 2) Diferenças Regressivas;
- 3) Diferenças Centrais;

Podemos expandir a função  $r(t + dt)$  por uma série de Taylor e obter as expressões para a posição, a velocidade e a aceleração:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) + \dots \quad (3.27)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \delta t \vec{a}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{b}(t) + \dots \quad (3.28)$$

$$\vec{a}(t + \delta t) = \vec{a}(t) + \delta t \vec{c}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{d}(t) + \dots \quad (3.29)$$

onde o incremento de tempo  $\delta t$  representa o passo da aproximação.

### 3.6.3 Método de Verlet

É provavelmente o algoritmo mais usado em DM, para integrar as equações de movimento. É um método que reduz os erros no cálculo da nova posição, a partir da posição anterior, sem o uso da velocidade. A cada passo, as novas posições são obtidas somando-se a equação das posições no tempo  $t$ , e a equação da posição num tempo anterior, como se segue:

$$\begin{aligned} \vec{r}(t + \delta t) &= \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) + \dots \\ \vec{r}(t - \delta t) &= \vec{r}(t) - \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) + \dots \end{aligned}$$

$$\vec{r}(t + \delta t) + \vec{r}(t - \delta t) = 2\vec{r}(t) + 0 + \delta t^2 \vec{a}(t) \quad (3.30)$$

ou,

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{a}(t) \quad (3.31)$$

Apesar das velocidades não aparecerem na equação acima, elas podem ser obtidas, dividindo-se a diferença das posições no intervalo  $t + dt$  e  $t - dt$ , pelo intervalo  $2\delta t$ , da seguinte maneira:

$$\vec{v}(t) = \frac{[\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)]}{2\delta t} \quad (3.32)$$

### 3.6.4 Método de leap-frog

Trata-se de uma modificação do algoritmo de Verlet, o que garante maior precisão. Neste caso, as velocidades serão atualizadas em tempos intermediários àqueles em que se calculam as posições. Tal procedimento faz deste, um método de simples implementação. No entanto, o método tem problema quando a força depende da velocidade. Neste caso, aconselha-se utilizar um outro método mais sofisticado, como por exemplo, o Runge-Kutta.

### 3.6.5 Limitações da Dinâmica Molecular

Com relação a limitações físicas, é oportuno lembrar mais uma vez que a descrição completa de um sistema envolve efeitos quânticos e relativísticos. Assim, quando a DM for aplicada para modelar a evolução de galáxias, por exemplo, devemos incluir efeitos relativísticos e, quando for usada para simular reações químicas envolvendo efeito de tunelamento, devemos empregar correções quânticas [29]. Obviamente, esta metodologia requer grande nível de sofisticação; não sendo este, o objetivo de nosso trabalho.

Do ponto de vista computacional, a simulação de cada nanosegundo de dinâmica, requer um enorme número de passos. Para ter uma ideia, mesmo os melhores computadores, utilizando os métodos mais eficientes de integração das equações de movimento, podem levar horas de processamento para simular um nanosegundo de dinâmica de uma macromolécula simples.

## 3.7 Teoria do Funcional da Densidade

Conforme descrito no início desse capítulo, a equação de Schroedinger foi o marco inicial da Mecânica Quântica. O papel dessa equação na Mecânica Quântica é semelhante ao papel desempenhado pela Segunda Lei de Newton, na Mecânica clássica. Com a Segunda Lei de Newton conseguimos prever matematicamente a evolução temporal de um sistema clássico e com a equação de Schroedinger podemos analogamente descrever as mudanças no estado quântico do sistema, em função do tempo. O maior problema é que a equação de Schroedinger não é uma equação algébrica simples, mas, uma equação diferencial parcial linear e por isso, apresenta solução analítica para um número muito reduzido de sistemas quânticos. Como agravante, não é raro encontrarmos situações em que, mesmo uma solução numérica fica computacionalmente inviável. O grande desafio dos físicos e químicos do século XX foi criar teorias e modelos que produzissem resultados reais com baixos custos computacionais [44] e, a ideia de se usar funcionais da densidade eletrônica para obter propriedades de sistemas veio como alternativa aos métodos tradicionais.

Thomas e Fermi foram os primeiros a desenvolver um modelo com base no funcional da densidade, em 1927, para descrever propriedades de um sistema. Apesar do fracasso em suas previsões, esse método serviu de base para o que hoje chamamos de Teoria do Funcional da densidade - DFT (Density Functional Theory).

Em 1964, os físicos Hohenberg e Kohn fundamentaram essa abordagem, apresentando um artigo em que se estabeleciam dois teoremas:

**1º Teorema:** A densidade de carga  $\rho_0(\vec{r})$  do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, através do potencial externo  $V_{ext}(r)$ .

**2º Teorema:** A energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia  $E_0[\rho_0(\vec{r})]$  obtido a partir da densidade exata do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

Qualquer densidade diferente de  $\rho_0(\vec{r})$  conduzirá a uma energia maior do que a energia do estado fundamental. Este é o equivalente do princípio variacional de Rayleigh-Ritz.

De modo geral, o DFT sugere que a energia de um sistema de  $N$  elétrons seja expressa em termos da densidade eletrônica pois enquanto são necessárias  $3.N_e$  variáveis para descrever a função de onda de cada elétron, a densidade eletrônica é uma função real de três variáveis.

A densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  do sistema mede a probabilidade de se encontrar um elétron no ponto de coordenada  $r$  e é definida como o quadrado do módulo da função de onda, ou seja,

$$\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2 \quad (3.33)$$

Estes dois teoremas, no entanto não explicam como encontrar a forma analítica desse funcional, problema que só em 1965 é resolvido pelo próprio Kohn e Sham. A equação de Kohn-Sham corresponde à equação de Schroedinger de um sistema fictício composto de partículas não interagentes que produzem a mesma densidade de um sistema real, composto de partículas interagentes. Esta condição é satisfeita quando essas partículas

(possivelmente elétrons fictícios não interagentes) estão mergulhadas e em movimento num potencial efetivo  $v_{eff}$  adequado (conhecido como Potencial de Kohn-Sham).

$$\hat{H}_{KS}\Psi_i(\vec{r}) = [-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\Psi_i(\vec{r})] \quad (3.34)$$

onde as funções  $\Psi_i$  são as autofunções da equação de Kohn-Sham.

O Potencial de Kohn-Sham,  $v_{eff}$ , é um funcional da densidade, que pode ser escrito na forma:

$$v_{eff} = v(r) + \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|}dr + v_{XC}(r) \quad (3.35)$$

Em que o termo  $v(r)$  representa o potencial externo, que numa molécula é gerado pelos núcleos dos átomos. O segundo termo, representado pela integral, é o potencial de Hartree e o terceiro termo,  $v_{XC}$ , é o chamado Potencial de Troca e correlação.

$$v_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (3.36)$$

A expressão da energia total correspondente é dada por:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' \quad (3.37)$$

Onde  $T(\rho)$  representa a energia cinética de Kohn-Sham.

A energia total está relacionada com as energias orbitais  $\epsilon_i$  (ou seja,  $\epsilon_i$  são os autovalores da energia), da seguinte forma:

$$E[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' - \int \rho(r)v_{XC}(r)dr + E_{XC}[\rho(r)] \quad (3.38)$$

Assim como o método de Hartree-Fock, DFT é um método auto-consistente: calcula-se o potencial efetivo assumindo um valor para a densidade eletrônica, e resolve-se a equação de Kohn-Sham. A partir daí gera-se um novo valor para  $\rho(r)$  que será usado para obter um valor atualizado para  $v_{eff}$  e para a resolução da equação de Kohn-Sham. A auto-consistência será alcançada quando ocorrer concordância satisfatória entre os dados de entrada e de saída de  $\rho(r)$ . Um esquema desse processo pode ser visto através do fluxograma da Figura 3.16.

Como descrito, com o DFT objetiva-se encontrar a solução do problema do estado fundamental de um sistema de  $N$  elétrons, sujeito a um potencial externo [10]. Em resumo, a energia total é um observável físico e podemos escrevê-la em termos da densidade de carga, isto é,  $E = E(\rho)$ . Se minimizarmos esse funcional  $E(\rho)$ , encontramos o estado fundamental do sistema (isto equivale ao Princípio Variacional de Rayleigh-Ritz) e a sua correspondente densidade. Essa densidade será utilizada para descobrir outras propriedades de interesse.

Os limites da DFT são claramente, os limites das aproximações existentes para o potencial de troca e correlação. A energia de troca e correlação só pode ser obtida por



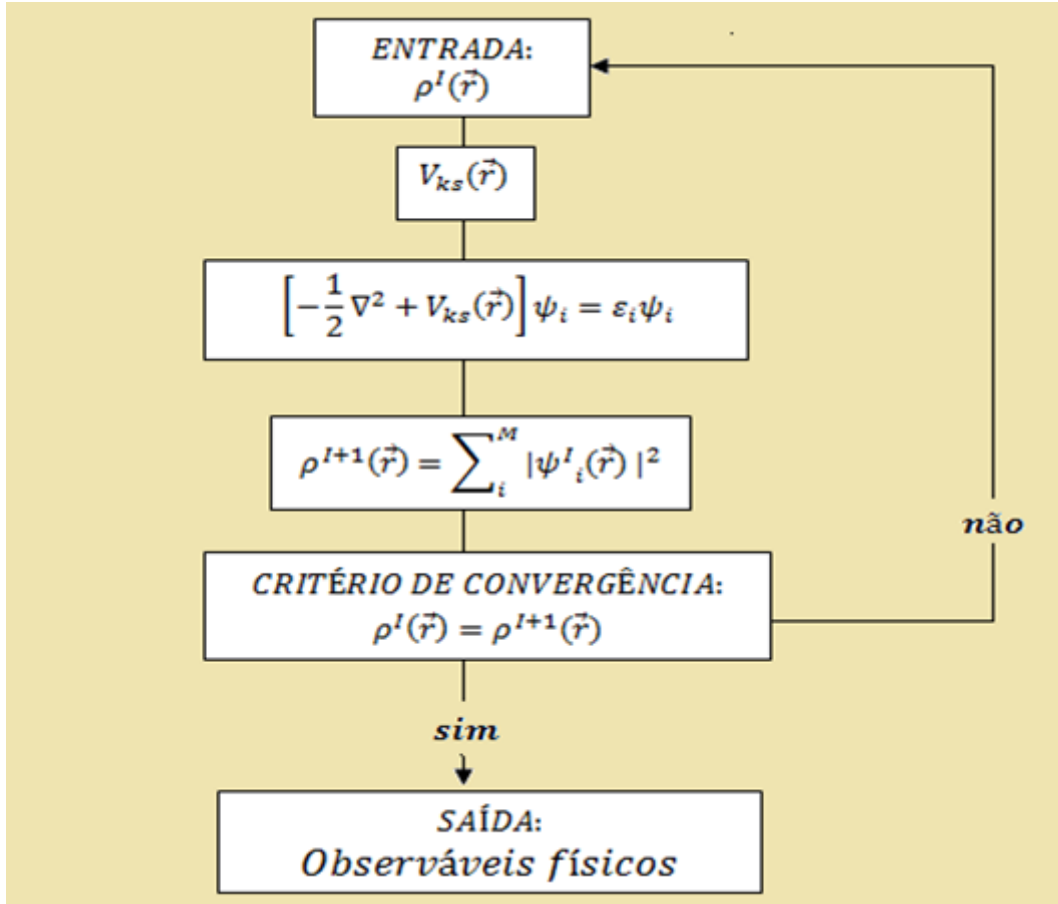


Figura 3.16: Fluxograma típico de cálculo auto-consistente DFT.

aproximação [36]. Além disso, o DFT encontra dificuldades em descrever interações intermoleculares, principalmente, aquelas que incluem estados de transições, excitação de trocas de cargas e interações de Van der Walls. De um modo geral, alguns sistemas se encontram fora do domínio do DFT e neste universo se encontram sistemas magnéticos, supercondutores e condensados de Bose-Einstein, dentre outros [36]. Por isso, muitos pesquisadores se dedicam ao desenvolvimento de novos funcionais de troca-correlação. Também têm surgido métodos aproximados que se baseiam em DFT, chamados de DFTB (Density Functional-Tight Binding), que podem tratar problemas maiores, com maiores precisões, pois incluem efeitos de correlação eletrônica [15].

Para determinar o potencial de troca e correlação são mais utilizados a Aproximação da Densidade Local (LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA); ambos descritos na sequência.

### 3.7.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A LDA foi proposta no próprio artigo escrito por Kohn e Sham e está baseada no paradigma conhecido como gás homogêneo de elétrons [36]. Em Física do Estado Sólido, o gás de elétrons é um sistema idealizado em que os núcleos atômicos são substituídos por

uma carga positiva contínua e constante [36]. Na LDA, a energia de troca e correlação para um gás de elétrons homogêneo é escrita da seguinte forma:

$$E_{XC}[\rho](r) = \int \rho(r) e_{XC}[\rho(r)] dr \quad (3.39)$$

e

$$e_{xc} = e_x + e_c \quad (3.40)$$

onde  $e_{xc}$  é a energia de troca e correlação por partícula do gás com densidade  $\rho$ ,  $e_x$  é a energia de troca e  $e_c$  é a energia de correlação.

O termo de troca é dado pelo funcional de energia de troca de Dirac:

$$e_x(\rho) = -\frac{0,458}{r_S} \quad (3.41)$$

O termo de correlação foi parametrizado por Perdew e Zunger com base em resultados obtidos por Ceperley e Alder:

$$e_c(\rho) = -\frac{0,44}{r_S + 7,8} \quad (3.42)$$

sendo  $r_S$  o raio da esfera cujo volume é igual ao volume por elétron de condução:

$$r_S = \left[\frac{4\pi}{3}\rho\right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.43)$$

O funcional LDA não pode ser diretamente aplicado sobre sistemas reais, mas apenas para aqueles sistemas cuja densidade eletrônica é uniforme. Na descrição de átomos e moléculas (sistemas finitos), a precisão é equivalente à do método de Hartree-Fock [36]. Os resultados são excelentes quando aplicados na descrição de sólidos.

### 3.7.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A energia de troca e correlação no método GGA é dada por:

$$E_{XC}[\rho](r) = \int e_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (3.44)$$

onde se nota que além da densidade eletrônica  $\rho$ , também foi utilizado o gradiente da densidade eletrônica no ponto  $r$  em que a energia está sendo calculada. Por isso, é um pouco mais complexa que a LDA.

A GGA é usada em sistemas não homogêneos em que a densidade varia lentamente. Muitas parametrizações de  $e_{xc}$  foram desenvolvidas para serem usadas no funcional de troca e correlação GGA.

### 3.8 Método Tight-Binding baseado na Teoria do funcional da Densidade

Esse trabalho analisa o encapsulamento da molécula de  $\beta$ -caroteno em nanotubo de nitreto de boro de parede simples. Durante o processo de encapsulamento pode ter ocorrido mudanças na Densidade de Estados (DOS). Nestas circunstâncias, é imprescindível o critério na escolha das parametrizações envolvidas. A abordagem escolhida por nós foi aquela implementada no código DFTB+ do Materials Studio.

DFTB+ (Método Tight-Binding baseado em DFT - Parametrizado) é uma versão atualizada e melhorada do DFTB, que não requer grandes quantidades de parâmetros empíricos, mas contém quase todas as suas extensões úteis. O método é auto-consistente e baseado na ideia de átomos descritos na aproximação LDA.

Usando esse pacote, é possível realizar simulações de mecânica quântica como se realiza com um pacote DFT ab initio básico, todavia, com economia de tempo de processamento. De fato, ele mantém aproximadamente a mesma precisão de um DFT padrão, porém com custo computacional menor [17], e por isso, é simples e confiável. No caso desse trabalho, por exemplo, é possível que não atingiríamos esses mesmos resultados em dois anos de pesquisa, se estivéssemos executando cálculos ab initio convencionais.

Sobre o modelo Tight-Binding (TB), é uma abordagem que descreve as propriedades dos elétrons fortemente ligados em sólidos. Trata-se de uma "aproximação de primeiros vizinhos" para o cálculo de estrutura eletrônica de bandas. Em simples palavras, TB constitui-se em uma maneira de se analisar o aparecimento de bandas de elétrons e gaps de energia em um sólido. Essa abordagem pode ser usada como base para obter uma solução auto-consistente de equações de partícula independente [37].

O modelo Tight-Binding foi associado com o modelo DFT, para produzir melhoria de desempenho. Nesse sentido, DFTB amplia a energia total da representação do DFT para a segunda ordem em flutuações da densidade de carga e de centrifugação de densidade (Elstner et al., 1998). Além do método DFTB+, há várias outras implementações de DFTB.

Por essas e outras razões, o DFTB+ tornou-se um pacote de simulação de Mecânica Quântica muito versátil e eficiente. Com ele, é possível, por exemplo, otimizar a estrutura das moléculas e sólidos, extrair espectros de um elétron, realizar cálculos de estruturas de banda. Abaixo, destacamos alguns dos principais recursos oferecidos pelo pacote que tornam possível a execução das tarefas acima mencionadas:

- 1) Otimizações da Geometria dos Sistemas por meio de Mecânica Molecular;
- 2) Cálculos não-auto-consistentes e cálculos auto-consistentes de carga;
- 3) Cálculo de spin polarizado;
- 4) Otimização de energia;
- 5) Dinâmica molecular;

- 6) Cálculos de temperatura finita;
- 7) Correção de dispersão.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

### 4.1 Introdução

A pesquisa teórica envolvendo o encapsulamento de  $\beta$ -caroteno em nanotubos de carbono de parede simples executada por Moreira et al [40] buscaram reproduzir os resultados experimentais já então obtidos por Yanagi et al [53]. O sucesso desses dois trabalhos é, sem dúvidas, elemento motivador para a elaboração de uma segunda linha de pesquisa, agora envolvendo os nanotubos de nitreto de boro de parede simples. Escolher nanotubos de nitreto de boro é algo perfeitamente compreensível quando se reporta à relevância de suas características e propriedades. Este capítulo, apresenta os resultados obtidos na simulação do encapsulamento da molécula de  $\beta$ -caroteno em nanotubos de nitreto de boro para dois casos específicos, o SWBNNT Quiral (13,5) e o SWBNNT Armchair (9,9) .

### 4.2 Metodologia

Os resultados foram obtidos através de três etapas:

a) Geração das configurações iniciais dos sistemas por meio de Mecânica Molecular

. Inicialmente construiu-se a molécula de BC e os nanotubos de Nitreto de Boro. Os nanotubos escolhidos foram o SWBNNT (13,5) e o SWBNNT (9,9), pelo motivo de as medidas dos seus diâmetros serem comparáveis com os diâmetros dos SWCNTs (11,9), (12,7) e (13,5) utilizados nas investigações de Yanagi et al [53]. Construídas tais estruturas, aplicou-se o FORCITE, com qualidade fina, para obtenção de suas configurações geométricas otimizadas. Essas otimizações foram feitas separadamente para o  $\beta$ -caroteno e para cada nanotubo em estudo. O campo de força por nós escolhido é o Campo de Força Universal (UFF), composto por termos que descrevem os potenciais de estiramento de ligações, de deformações de ângulos, de torções, de Coulomb e de Van der Walls, além de termos cruzados, conforme descrito no capítulo 3 dessa dissertação. Segue também que tais simulações foram executadas com cada um dos BNNTs de parede simples, (13,5) e (9,9), ou seja, um nanotubo quiral e um nanotubo armchair, com todas as suas extremidades abertas. Também impôs-se que os comprimentos dos dois nanotubos fossem significativamente maiores que o comprimento da molécula de  $\beta$ -caroteno de modo a evitar efeitos de borda.

O algoritmo adotado para executar cada otimização foi o Smart, com os seguintes parâmetros de convergência: energia com tolerância de  $10^{-4} Kcal/mol$  e número máximo de iterações de  $5 \times 10^{-3}$ . A Tabela 4.1, a Tabela 4.2 e a Tabela 4.3 trazem alguns detalhes relevantes dessa convergência, como, o número total de átomos dos sistemas, as energias iniciais dos sistemas otimizados, além do comprimento e diâmetro dos nanotubos.

Tabela 4.1: Informações Iniciais sobre o BC Otimizado

<b>BC isolado e otimizado antes do encapsulamento</b>	
<b>Número de átomos</b>	96
<b>Energia Total (Kcal/mol)</b>	56,240

Tabela 4.2: Informações iniciais sobre o SWBNNT (13,5) Otimizado

<b>SWBNNT (13,5) isolado e otimizado antes do encapsulamento</b>	
<b>Número de átomos</b>	1036
<b>Energia Total (Kcal/mol)</b>	4535,892
<b>Comprimento (Å)</b>	73,39
<b>Diâmetro (Å)</b>	13,49

Tabela 4.3: Informações iniciais sobre o SWBNNT (9,9) Otimizado

<b>SWBNNT (9,9) isolado e otimizado antes do encapsulamento</b>	
<b>Número de átomos</b>	972
<b>Energia Total (Kcal/mol)</b>	4186,278
<b>Comprimento (Å)</b>	71,08
<b>Diâmetro (Å)</b>	13,06

## b) Dinâmica Molecular

Todo o procedimento descrito neste parágrafo visa preparar os sistemas para o processo de dinâmica de encapsulamento, que também fará uso dos recursos do FORCITE. Inicialmente foram determinados os centroides referentes a uma das extremidades do  $\beta$ -caroteno e igualmente procedeu-se em relação a cada um dos nanotubos participantes. A molécula de  $\beta$ -caroteno foi alinhada com o eixo do nanotubo, de modo que os referidos centroides se distanciem de aproximadamente  $3,5 \text{ \AA}$ , conforme ilustram a Figura 4.1(a) e a Figura 4.2(a). A imposição dessa distância é relevante uma vez que evita a formação de ligações covalentes. Finalmente, fixou-se o ponto médio do tubo de modo a simular as mesmas condições em que costumeiramente se realizam tais experimentos práticos. Isto evitará, por exemplo que o nanotubo gire ao redor de seu eixo ou que translate.

Preparado o sistema, a dinâmica de encapsulamento foi iniciada num ensemble NVT, com passo de integração de  $1,00 fs$  e duração de  $30 ps$ . Nesse ensemble, a temperatura de  $298,0 K$  é mantida constante durante todo o processo, como descrito na

seção 3.7.1 deste trabalho. É permitido que a energia sofra variações. A velocidade inicial da molécula de  $\beta$ -caroteno foi escolhida através de processo randômico a fim de garantir a espontaneidade do processo. Nessas circunstâncias, as simulações mostram o encapsulamento da molécula de  $\beta$ -caroteno em cada um dos nanotubos investigados. Detalhes dessa dinâmica para o SWBNNT (13,5) podem ser percebidos nas figuras que seguem: na Figura 4.1 (a), a molécula se encontra em situação inicial, alinhada com o eixo do tubo; na Figura 4.2(b), a molécula começa a penetrar o tubo; na Figura 4.1(c), a molécula encontra-se completamente dentro do tubo e, na Figura 4.1(d), a molécula se encontra em situação intermediária. Seguem: a Figura 4.2(a), a Figura 4.2(b), a Figura 4.2(c) e a Figura 4.2(d) que acompanham os mesmos passos para a dinâmica com o SWBNNT (9,9).

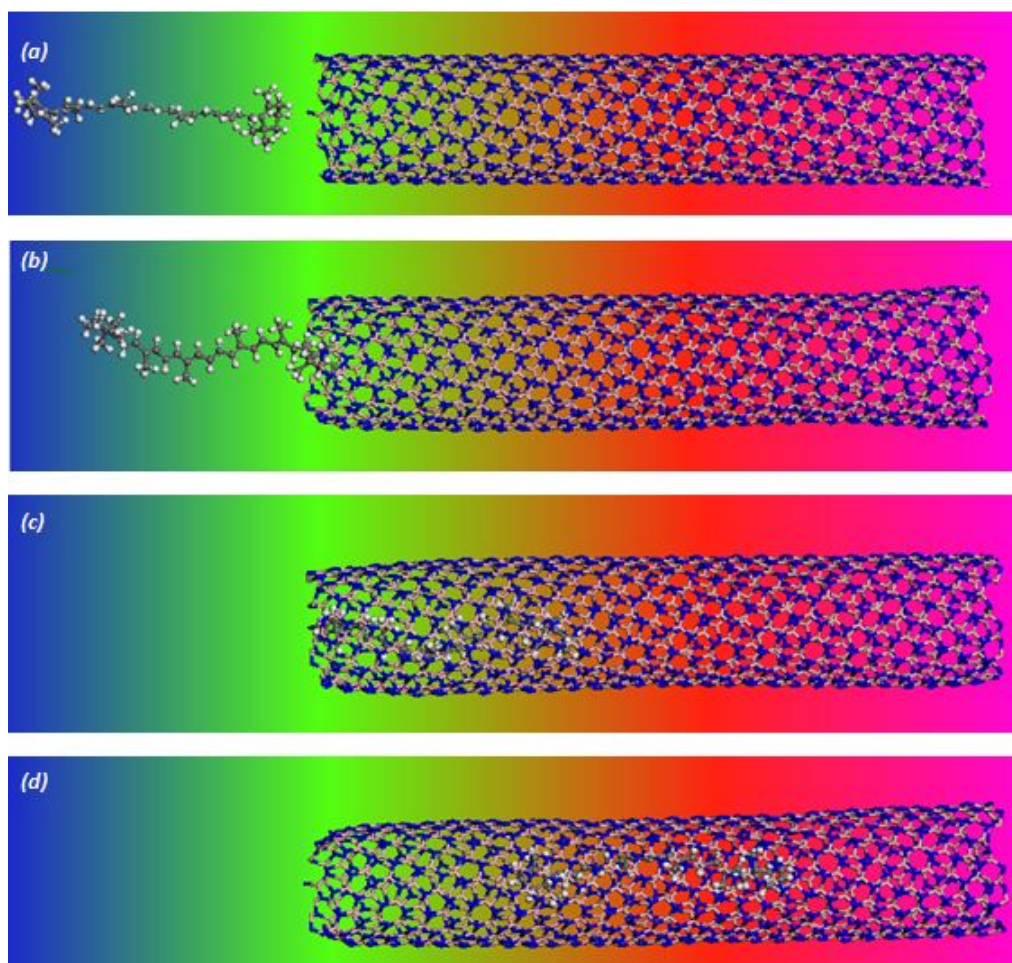


Figura 4.1: Frames sequenciais mostrando o encapsulamento de BC no SWBNNT(13,5): (a) uma das extremidades da molécula se encontra a 3,5 Å de uma das extremidades do tubo, estando a primeira alinhada com o eixo do segundo; (b) a molécula começa a penetrar por uma das aberturas do tubo; (c) a molécula se encontra inteiramente dentro do tubo; (d) a molécula se encontra na posição equivalente à metade do diâmetro do tubo.

Obtidas as energias finais dos sistemas encapsulados, foi necessário observar também as suas energias de estabilização, um parâmetro importante definido pela diferença entre as energias totais do sistema BC+nanotubo antes e após encapsulamento.

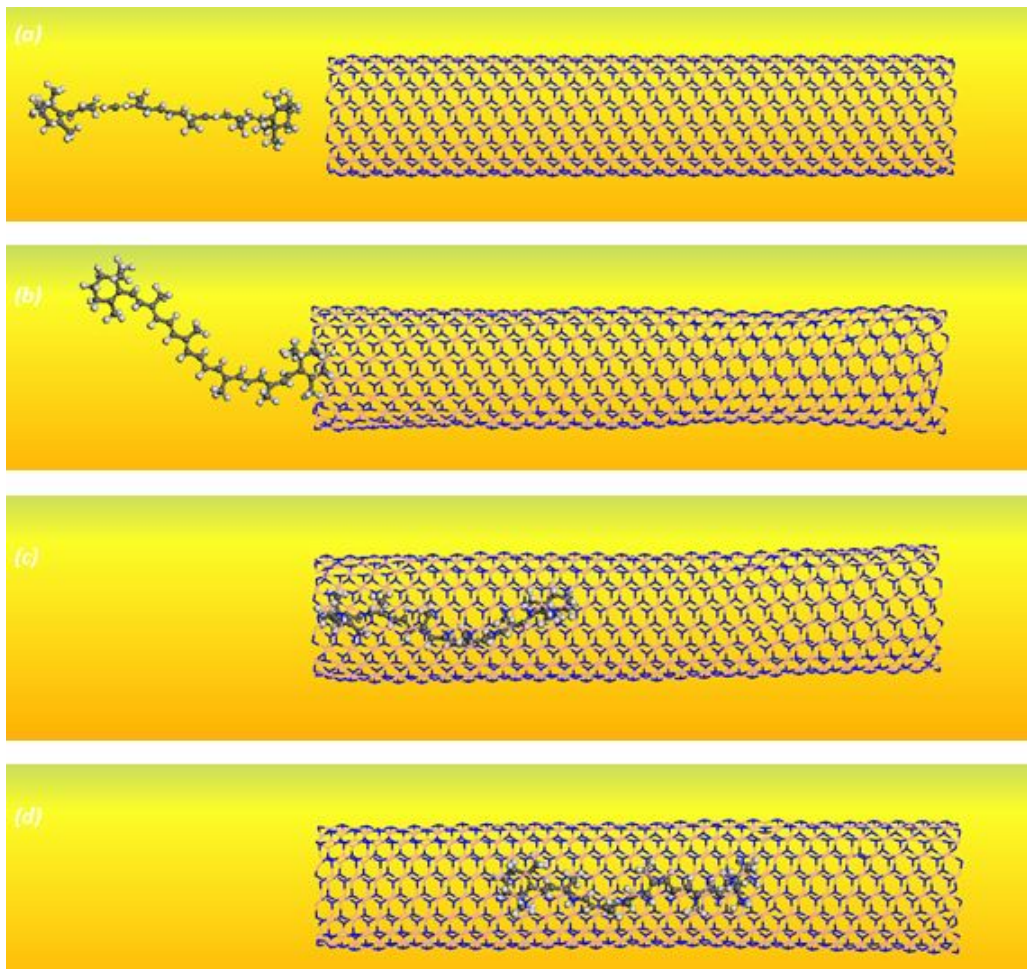


Figura 4.2: Frames sequenciais mostrando o encapsulamento de BC no SWBNNT(9,9): (a) uma das extremidades da molécula se encontra a 3,5 Å de uma das extremidades do tubo, estando a primeira alinhada com o eixo do segundo; (b) a molécula começa a penetrar por uma das aberturas do tubo; (c) a molécula se encontra inteiramente dentro do tubo; (d) a molécula se encontra na posição equivalente à metade do diâmetro do tubo.

A Tabela 4.4 apresenta uma energia de estabilização de  $-192,285\text{kcal/mol}$  para o sistema SWBNNT(13,5)+BC, enquanto a Tabela 4.5 apresenta uma energia de estabilização de  $-176,476\text{kcal/mol}$  para o sistema SWBNNT(9,9)+BC. O fato das energias de estabilização serem negativas é indicativo da espontaneidade com que o processo ocorre.

Verificado o encapsulamento na sua forma espontânea, é preciso realizar uma nova otimização de energia, agora com o  $\beta$ -caroteno dentro do tubo. Para tanto é que se fez aproximar, ao máximo, o centroide da molécula e o centroide do nanotubo e, nessa posição, aplicou-se a otimização de energia através da ferramenta, com qualidade fina. A ferramenta utilizada nesta tarefa foi o Forcite Energy. A Figura 4.3(a) e a Figura 4.3(b) ilustra essa situação para os nanotubos SWBNNT (13,5) e SWBNNT (9,9).

A Figura 4.4(a) mostra a imagem do BC livre e isolado. A Figura 4.4(b) e a Figura



Tabela 4.4: Energia de Estabilização do complexo SWBNNT (13,5)+BC

SWBNNT (13,5)+BC		
Energia anterior ao encapsulamento (Kcal/mol)	Energia após encapsulamento (Kcal/mol)	Energia de estabilização (Kcal/mol)
4594,132	4401,847	-192,285

Tabela 4.5: Energia de Estabilização do complexo SWBNNT (9,9)+BC

SWBNNT (9,9)+BC		
Energia anterior ao encapsulamento (Kcal/mol)	Energia após encapsulamento (Kcal/mol)	Energia de estabilização (Kcal/mol)
4242,518	4066,042	-176,476

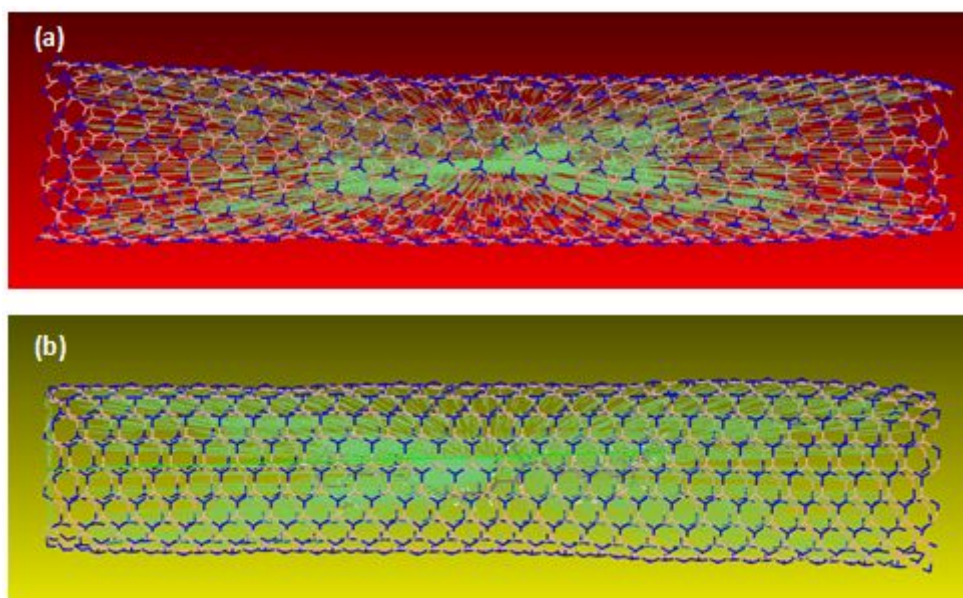


Figura 4.3: Frames em que se observam detalhes da simulação: (a) a molécula tem o seu centroide aproximado do centroide do nanotubo SWBNNT (13,5). (b) a molécula tem o seu centroide aproximado do centroide do nanotubo SWBNNT (9,9). O conjunto de linhas na cor verde determina o centroide da molécula e do nanotubo. É a partir do passo representado nas imagens (a) e (b) que se aplica o DFTB+. Também é a partir desse passo que se retira a molécula do nanotubo para cálculo de sua energia total a partir da qual se infere a sua energia elástica.

4.4(c) mostram a imagem do BC (distorcido) dentro dos respectivos nanotubos SWBNNT (13,5) e SWBNNT (9,9), numa posição em que os centroides do BC e do respectivo nanotubo que o encapsula quase coincidem. Através dessas três figuras é possível perceber que a molécula se deforma como consequência da interação fraca com o nanotubo, em ambas as situações.

A energia elástica da molécula é dada pela diferença entre as suas energias antes

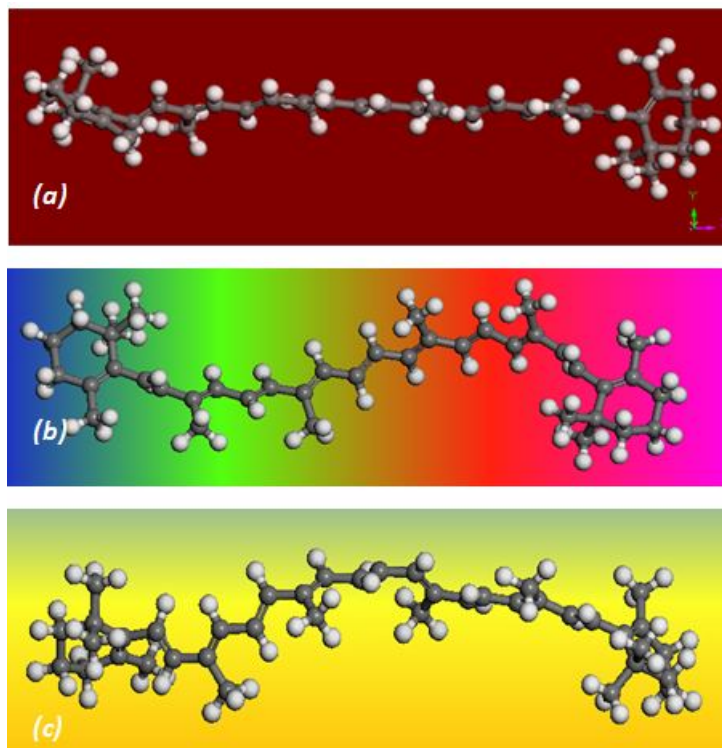


Figura 4.4: O frame mostra, respectivamente, a molécula de BC isolada: a) e livre; b) e encapsulada no SWBNNT(13,5); c) e encapsulada no SWBNNT(9,9).

e após o encapsulamento. Nesse caso, especificamente, a molécula foi retirada de dentro do nanotubo para que se calculasse a sua energia total através do Forcite Energy, tendo-se o devido cuidado de não modificar a sua geometria. Foram mantidos os parâmetros de convergência já usados em otimizações anteriores. A partir da informação gerada calculou-se as energias elásticas da molécula encapsulada, conforme mostrado na Tabela 4.5. A energia elástica do BC, quando encapsulado no SWBNNT(13,5) apresentou valor de  $5,001\text{kcal/mol}$  enquanto, quando encapsulada no SWBNNT(9,9), apresentou valor de  $9,236\text{kcal/mol}$ . Isso sugere que a molécula sofre maiores deformações quando encapsulada no SWBNNT(9,9) .

Tabela 4.6: Diferença entre o valor da energia da molécula isolada após encapsulamento e o valor da energia da molécula livre

Energia Elástica do BC (Kcal/mol)	
referente ao SWBNNT (13,5)	5,001
referente ao SWBNNT (9,9)	9,236

#### c) Obtenção de Propriedades de Estrutura Eletrônica por meio de aplicação do código DFTB+

Tendo realizado a etapa de dinâmica molecular, torna-se necessário fazer cálculos envolvendo a estrutura eletrônica de cada um dos complexos originários do encapsulamento, BC+SWBNNT (13,5) e BC+SWBNNT (9,9), bem como de cada um

destes, nas suas formas livres e isoladas. Com a aplicação de DFTB+, conforme já mencionado, investigou-se a possibilidade de mudanças nas suas densidades de estados.

### 4.3 Análise dos Resultados

As dinâmicas envolvendo os dois nanotubos de nitreto de boro de parede simples confirmaram o encapsulamento do  $\beta$ -caroteno. A interação com os nanotubos produz pequenas deformações elásticas nessa molécula. Essa deformação possui maior magnitude no caso em que a mesma se encontra encapsulada no SWBNNT (9,9). Além disso, uma investigação da Figura 4.5(a) e da Figura 4.5(b) permite afirmar que a molécula permanece quase alinhada em relação ao eixo do nanotubo.

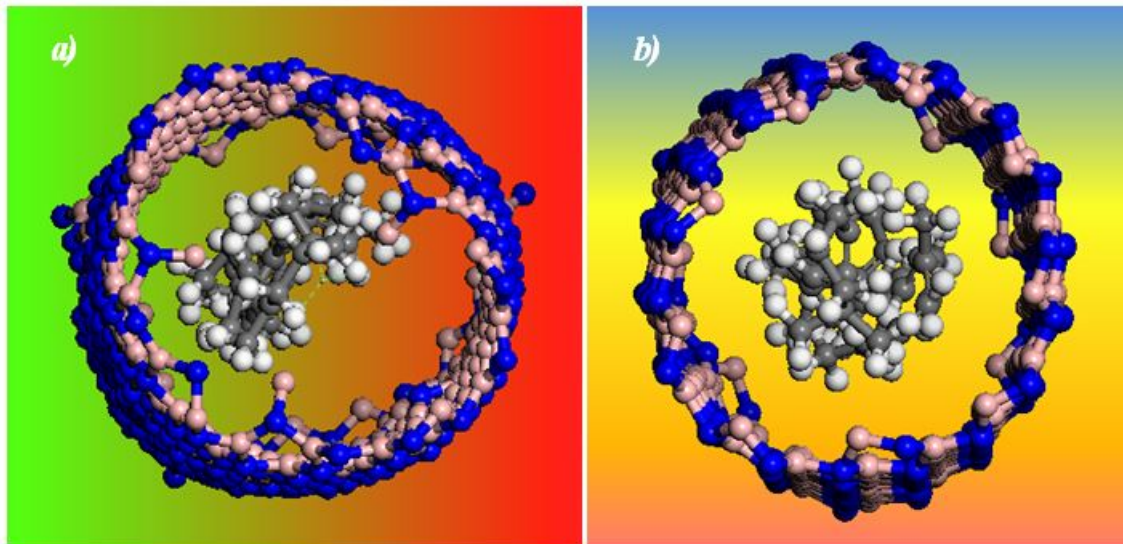


Figura 4.5: Em a) é mostrada a imagem do SWBNNT(13,5) em vista frontal e, em b), é mostrada a correspondente imagem para o SWBNNT(9,9). Em ambas pode-se notar que a molécula encapsulada pouco se desloca em relação ao eixo do nanotubo.

#### 4.3.1 Análise da Densidade de Estado (DOS)

Os sistemas SWBNNT(13,5) e BC, juntos, são constituídos de 1132 átomos enquanto os sistemas SWBNNT (9,9) e BC, juntos, são constituídos de 1068 átomos. Em virtude do grande número de átomos constituintes dessas estruturas, a execução de cálculos inteiramente ab-initio gera altos custos computacionais, sendo esta uma prática inviável, considerando-se o tempo de dois anos de pesquisa. O sucesso e qualidade dos resultados para cálculos envolvendo estrutura eletrônica foram, no entanto, garantidos com a aplicação do método DFTB+.

Para melhor entendimento, deve-se considerar os seguintes aspectos. O número de estados disponíveis para uma partícula é função de sua energia. Quanto maior a energia de um sistema quântico, maior o número de estados possíveis. A Densidade de Estados,

por sua vez, é a propriedade usualmente adotada para medir esse número de estados disponíveis com determinada energia  $E$ . Em síntese, se em um dado nível eletrônico, a DOS é alta, haverá um grande número de estados disponíveis para serem ocupados e, por conseguinte, quando se detecta mudanças na DOS de um sistema em estudo, pode-se apontar mudanças em suas propriedades opto-eletrônicas.

Supostamente, a 0 K, todos os elétrons de um semiconductor se encontram na banda de valência. A diferença entre HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) também conhecida pelo nome de gap de energia ou banda proibida, representa a quantidade de energia necessária para que o elétron efetue uma transição da banda de valência para a banda de condução. Essas terminologias, HOMO e LUMO, são referentes à orbital molecular ocupado de maior energia e à orbital molecular desocupado de menor energia, respectivamente.

Isto posto, adicionou-se átomos de hidrogênio em cada um dos nanotubos de modo a passivar as ligações oscilantes [40]. Aplicou-se o código DFTB+, utilizando-se critério de convergência de 0,05 Kcal/mol para a energia e 0,5 Kcal/mol para a força máxima entre os átomos. Gerou-se dados com os quais foram plotadas as curvas que relacionam a DOS normalizada pelo número total de estados e a energia em elétron-volt (ev). A Figura 4.6 mostra a DOS do SWBNNT(13,5) original (em linha azul) e a do composto SWBNNT(13,5) + BC (em linha vermelha), com destaque para as regiões próximas à Zona de Fermi. Permite-se apontar valores aproximados para os gaps dos sistemas BC, SWBNNT(13,5) e SWBNNT(13,5) + BC: 1,28 ev, 3,1 ev e 3,4 ev, nesta ordem. Concluímos que, a diferença entre os gaps dos sistemas puros e compostos é indicativo de ocorrência de acoplamento eletrônico, consequência da superposição de orbitais moleculares da molécula de BC e do respectivo nanotubo que a encapsula.

Procedendo-se da mesma forma, obteve-se as curvas que relacionam a DOS normalizada pelo número total de estados e a energia em elétron-volt (ev) para o caso do encapsulamento de BC no SWBNNT(9,9). A Figura 4.7 mostra a DOS do SWBNNT(9,9) original (em linha azul) e a do composto SWBNNT(9,9) + BC (em linha vermelha), com destaque para as regiões próximas à Zona de Fermi. Também é possível apontar valores aproximados para os gaps dos sistemas BC, SWBNNT(9,9) e SWBNNT(9,9) + BC, aproximadamente como: 1,28 ev, 2,9 ev e 3,3 ev, nesta ordem. Assim, a diferença entre os gaps dos sistemas puros e compostos indicam ocorrência de acoplamento eletrônico.

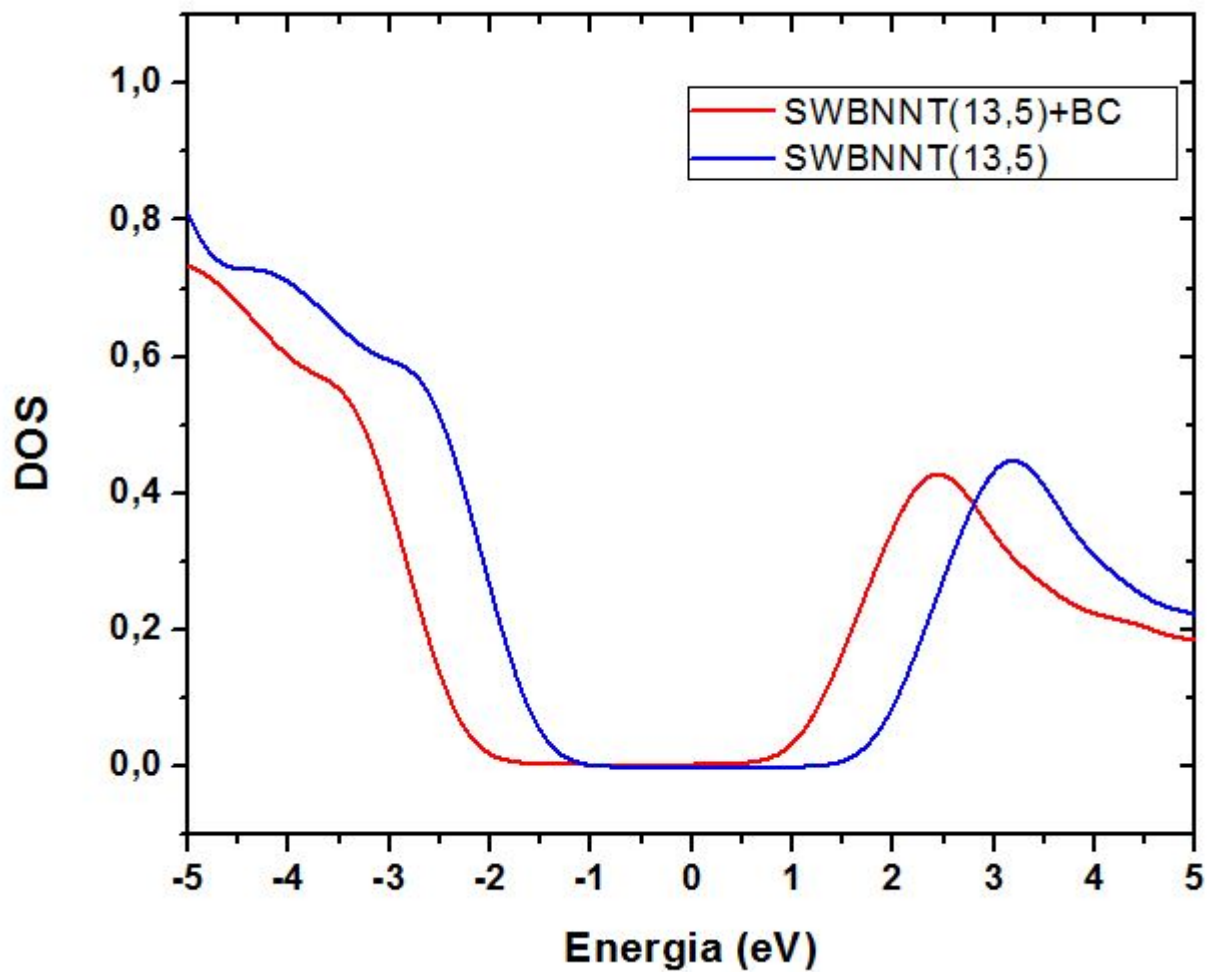


Figura 4.6: O gráfico permite relacionar a DOS dos sistemas BC, SWBNNT(13,5) e SWBNNT(13,5) + BC.

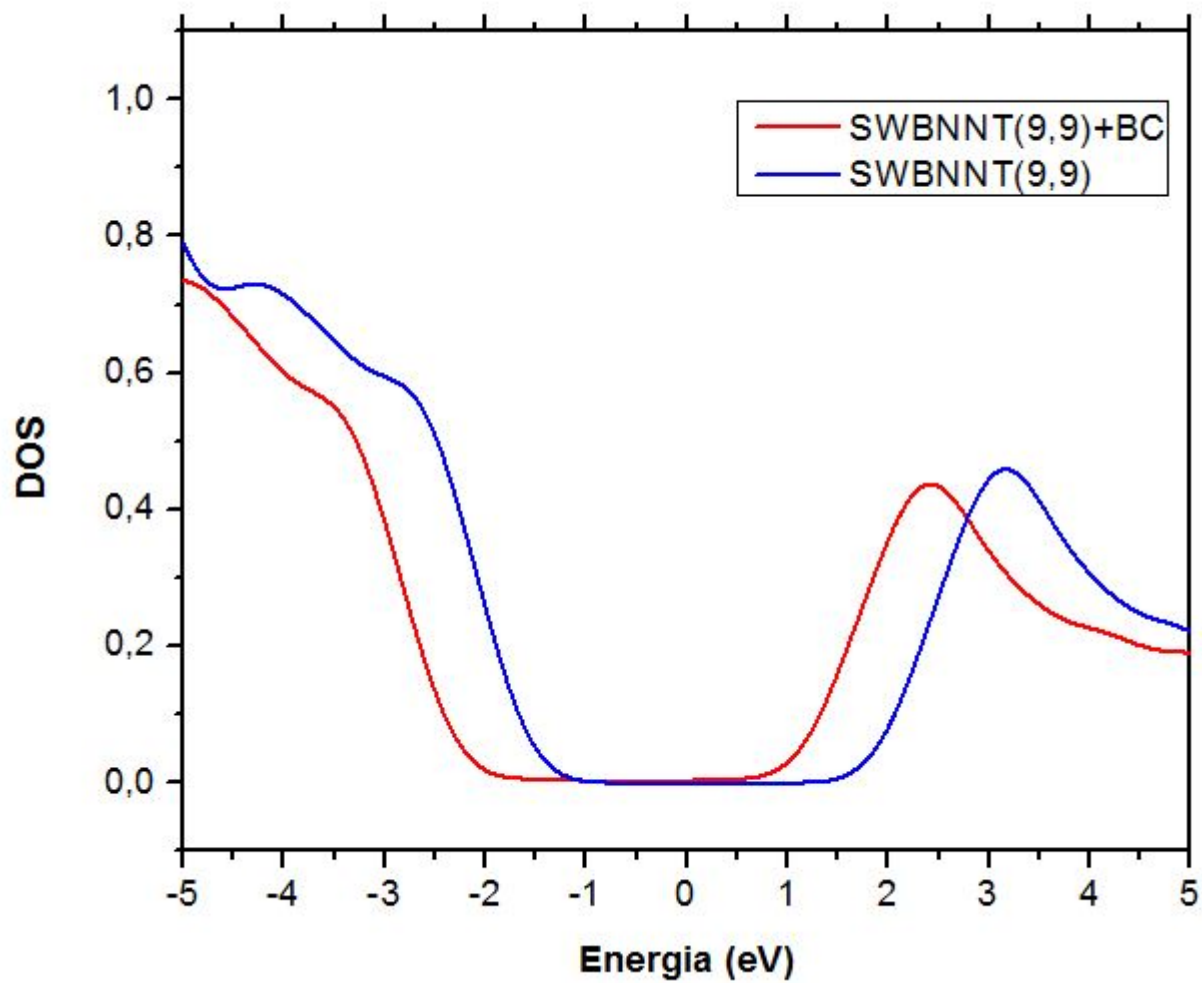


Figura 4.7: O gráfico permite relacionar a DOS dos sistemas BC, SWBNNT(9,9) e SWBNNT(9,9) + BC.



# Capítulo 5

## Conclusões

O trabalho proposto foi o de investigar a dinâmica de encapsulamento da molécula de  $\beta$ -caroteno em cada um dos nanotubos SWBNNT(13,5) e SWBNNT(9,9), por meio de simulações computacionais. Tais simulações incluíram aplicações de métodos clássicos de Mecânica Molecular e Dinâmica Molecular, além de método quântico representado pelo código DFTB+.

Primeiramente, os sistemas tiveram as suas geometrias otimizadas com a aplicação do Campo de Força Universal presente no pacote computacional FORCITE da *Cerius<sup>2</sup>*. Através de técnica de aproximação, obteve-se a configuração de cada um dos sistemas puros a serem investigados em suas formas mais estáveis. As energias totais de nossos sistemas isolados e otimizados foram determinadas.

Os resultados obtidos posteriormente com o uso de Dinâmica Molecular, confirmaram a ocorrência do encapsulamento da molécula de BC nos dois nanotubos. Os valores obtidos para as energias de estabilização confirmam a espontaneidade do encapsulamento em ambos. Cálculos das energias elásticas da molécula comprovam que o encapsulamento produz deformações em sua geometria. Os valores dessas energias elásticas mostram que a deformação da molécula de BC é maior no caso em que ela é encapsulada no nanotubo SWBNNT(9,9) em relação ao nanotubo SWBNNT(13,5), numa razão aproximada de 1,8. Como mostrado nas Tabelas 4.2 e 4.3, a diferença entre o diâmetro desses dois nanotubos otimizados é relativamente pequena, no entanto, suficiente para produzir diferença de grande magnitude nas referidas deformações como expressam os valores da energias elásticas. Nessa dinâmica pôde-se perceber também que o BC tende a se afastar da linha que demarca o eixo longitudinal central do tubo em ambos os casos estudados, concordando com o caso do encapsulamento de BC em SWCNTs descrito na trabalho de Yanagi et al [53].

Com as informações obtidas pelo DFTB+, foi possível comparar, para cada caso, a DOS dos sistemas puros e isolados com a DOS dos sistemas encapsulados SWBNNT (13,5) + BC e SWBNNT (9,9) + BC. Em ambos os casos, acusou-se diferença entre os gaps dos sistemas originais e os gaps dos sistemas encapsulados. Com estas informações pode-se inferir mudanças na estrutura eletrônica dos compostos, resultantes do acoplamento eletrônico ou combinação de orbitais moleculares. Em mais um aspecto, há concordância de resultados em relação aos dados experimentais apresentados por Yanagi et al [53].

Como projeção para trabalhos futuros, pesquisas atuais, apontam novidades em relação à conversão de energia solar em células fotovoltaicas com a aplicação de corantes nanocristalinos. A luz é absorvida por um sensibilizador, que é ancorado à superfície de um semicondutor de banda larga. Torna-se necessário referenciar os trabalhos de Gratzel [22], [23], [25] sobre o tema. Já se sabe que nas células solares sensibilizadas por corantes (DSSC), a captura de luz ocorre eficientemente em toda a gama visível e infravermelho próximo, devido à grande área de superfície interna dos filmes, conforme os autores. Atualmente, a eficiência certificada das mesmas é maior que 10%, o que diagnostica ainda uma séria desvantagem com respeito ao armazenamento de energia.

Uma interessante linha de investigação é aquela que propõe a substituição do óxido de titânio mesoporoso por um sensibilizador de maior eficiência. Considerando-se então as potencialidades de emprego de nanotubos funcionalizados ou não-funcionalizados, possivelmente para o desenvolvimento de corantes nanocristalinos, abrem-se as portas para a continuidade do trabalho aqui empenhado.



# Referências Bibliográficas

- [1] MATERIALS STUDIO, **Tutorials**.
- [2] ASKELAND, D. R. **The Science and Engineering of Materials**. PWS Publishing Company. 3a ed., 1994.
- [3] KLETT, J. et al. **Carbon**. 38 (953), 2000.
- [4] AZEVEDO, S. at al. **Phys. Cond. Matt.** (18), 2006.
- [5] AZEVEDO, S. at al. **Structural and Electronic Properties of BN Mobius Stripes**. The European Physics Journal B. 2012.
- [6] BLASE, X. at al. **Stability and Band-gap Const. of Boron Nitride nanotubes**. Number 28. Urophys Lett., 1994.
- [7] CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7a ed., 2007.
- [8] CHEN, Y. at. **Boron Nitride Nanotubes Pronounced Resistance of Oxidation**. 84 (13), 2004.
- [9] COELHO, L. W. at al. **Aplicação de Mec. Molecular em Quím. Inorgânica**. 22 (3), 1999.
- [10] COLUSSI, M.L. **Estudo Teórico da estabilidade e Propriedades Eletrônicas de Defeitos em Nanotubos de GaN**. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Naturais e Exatas-UFSM, S. Maria do Sul-RS, 2008.
- [11] COUTINHO, S. S. **Phys. Stat. Sol.** 244 (110), 2007.
- [12] NELSON, D. ; COX, M. **Lehninger Principles of Biochemistry**. Freeman, 4a ed. 2005.

- [13] SILVA, C. E. T. G. **Introdução à Nanotecnologia**. Cadernos de Estudos Avançados, 1 (2).
- [14] DUPUIS, A. C. **Progress in Materials Science**. 50 (929), 2005.
- [15] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. Editora Livraria da Física, S. Paulo, 2007.
- [16] KROTO, H. W. et al. **Nature**. 318 (168), 1985.
- [17] OLIVEIRA, A. F. et al. **Density-functional based Tight-Binding: na approximate DFT method**. 20 (7), 2009.
- [18] FLEMMING, D.; GONÇALVES M. **Cálculo A**. Prentice Hall, 2006.
- [19] FUENO, T. **The Transition State: a theoretical approach**.
- [20] GARCEZ, K. M. S. **Nanoosciladores Atomísticos de Nanotubos de Carbon e de Nitreto de Boro**. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas e tecnologia. Universidade Federal do Maranhão, S. Luiz-Ma, 2007.
- [21] GOLBERG, D. et al. **Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets**. ACS Nano, 4 (6): 2979-2993, 2010.
- [22] GRATZEL, M. et al. **Dye-sensitized solar cells**. 4: 145-153, 2003.
- [23] GRATZEL, M. et al. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. 44: 6841-6851, 2005.
- [24] GREARY, J. E. et al. **Med. Res. Rev.** 26 (5), 2006.
- [25] HAGFELDT, A.; GRATZEL, M. **Molecular Photovoltaics**. 3: 260-277, 2000.
- [26] HENRIQUES, S. N. M. **Uma Fonte natural de Beta-caroteno com potencialidades de Aproveitamento Biotecnológico**. (61): 13-15, 1998.
- [27] HILÁRIO, T. F. **Nanoestruturas de Nitreto de Boro: Síntese, Caracterização e Purificação**. Dissertação de Mestrado, CDTN-CNEM, Belo Horizonte-MG, 2010.
- [28] IIGIMA, S. **Helical Microtubules of Graphitic Carbon**. (354), 1991.

- [29] KARPLUS, M.; PETSKO, A. G. **Molecular Dynamics Simulations in Biology.** Nature, (347): 631-639, 1990.
- [30] KITTEL, C. **Introduction of Solid State Physics.** John Wiley e Sons, 8a ed., 2005.
- [31] LEACH, A. R. **Molecular Modelling: Principles and Applications.** Prentice Hall, London, 2001.
- [32] LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry.** 5<sup>a</sup> ed. Prentice Hall, Florianópolis, 2000.
- [33] LIN, Y. et al. **Funcionalizing Multiple-walled carbon Nanotubes with Aminopolymers.** J. Phys. Chem. B. 106: 1294-1298.
- [34] MA, R.; BANDO, Y. **Pyrolytic-grown B-C-N and BN Nanotubes.** 4: 403-407, 2004.
- [35] MA, R.; GOLBERG, D.; BANDO, Y.; SASAKI, T. **Philos. Trans. R. Soc. London.** Ser. A. 2161 (362), 2004.
- [36] MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S. **O que é e para que serve a teoria dos funcionais da densidade?** 29(4).
- [37] MARTIN, R. M. **Eletronic Structure: basic theory and practical methods.** 2004.
- [38] MIRKARIMI, P. B. et al. **Mat. Scien. And Eng.** R. 21, (47), 1997.
- [39] MOREIRA, E. et al. **Encapsulamento de  $\beta$ -caroteno em Nanotubos de Carbono utilizando Modelagem Molecular.** Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, S. Luiz-Ma, 2008.
- [40] MOREIRA, E.; LEMOS, V.; GALVÃO, D. S.; AZEVEDO, D. L.  **$\beta$ -carotene encapsulation into single-walled carbon nanotubes: a theoretical study.** Molecular Simulation, Vol. 36, Issue 13, 2010.
- [41] MUNEM, M. A.; FOULIS, D. J. **Cálculo.** Vol. 1. LTC Editora, 1982.
- [42] EISBERG, R. RESNICK, R. **Física Quântica.** Editora Campus.

- [43] RAPAPORT, D. C. **The art molecular dynamics simulation.** 1996.
- [44] ARAÚJO, J. S. **Propriedades Elétricas e Estruturais de Defeitos Top. e Front. De Grão e Grafenos.** Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte-MG, 2007.
- [45] SANTOS, J. D. **A Química Aplicada ao Buckmisterfulereno. C60,** 2000.
- [46] SCHILIK, T. **Molecular Modelling and Simulation.** 2002.
- [47] SZABO, A.; OSTUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry.** McGra-Hill, 1<sup>a</sup> ed., 1982.
- [48] TERRONES, M. at al. **Pure and Doped Boron Nitride Nanotubes.** 10:30-38, 2007.
- [49] VIANNA, J. D. M. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos.** Editora Livraria da Física, 2004.
- [50] WEERD, F. L. at al. **Chem. Phys.** Number 38, letters 354, 2002.
- [51] WENG, Q. at al. **Highly Wather-soluble, Porous, and Biocompatible Boron Nitrides of Anticancer Drud Delivery.** ACS Nano, 8 (6): 6123-6130, 2014.
- [52] XIE, J. et al. **Investigation of the Interactions between Molecules of B-carotene, Vit. A and ents by MD Simulations.** (63): 319-321, 2009.
- [53] YANAGI, K. at al. **Light-havesting Function of B-carotene inside Carbon Nanotubes.** Phys. Rev., 2006.
- [54] ZARBIN, A. J. G. **Química de (Nano) Materiais.** 30 (6), 2007.
- [55] ZARBIN, A. J. G. at al. **Nanoestruturas de carbono ( nanotubos, grafeno): Quo vadis?** 36 (10), 2013.