

Eduardo Costa Girão

*Adsorção de Trihalometanos em
Nanotubos de Carbono*

Fortaleza – CE

Fevereiro / 2008

Eduardo Costa Girão

*Adsorção de Trihalometanos em
Nanotubos de Carbono*

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof^a Dr^a Solange Binotto Fagan

MESTRADO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza – CE

Fevereiro/ 2008

Dissertação de Mestrado sob o título *Adsorção de Trihalometanos em Nanotubos de Carbono*, defendida por Eduardo Costa Girão e aprovada em 12 de Fevereiro de 2008, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a. Dra. Solange Binotto Fagan
Centro de Ciências Naturais e Tecnológicas - Centro
Universitário Franciscano
Orientadora

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho
Departamento de Física - Universidade Federal do
Ceará

Dr. Eduardo Bede Barros
Departamento de Física - Universidade Federal do
Ceará

*Aos meus pais,
Airton e Emília.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus por minha vida, minhas vitórias e mesmo minhas derrotas, pois estas fazem-me crescer.

Agradeço à minha família pelos valores que me fazem como pessoa e por me proporcionar muitas conquistas em minha vida.

Agradeço à minha noiva Adriana pelo amor, amizade e cumplicidade que marcaram e mudaram para sempre minha vida.

Agradeço à professora Solange Binotto Fagan pela amizade, orientação e por me apresentar ferramentas que me fizeram voltar a olhar para a Física com olhos que eu estava perdendo.

Agradeço ao professor Antônio Gomes de Souza Filho pelo acompanhamento e apoio desde a iniciação científica, além da franqueza e solicitude em relação às minhas escolhas sobre que rumo tomar.

Agradeço ao professor Josué Mendes Filho pela confiança e, sobretudo, pelo estímulo. Apesar de nossas poucas e rápidas conversas, suas palavras me estimulavam como as de muitas outras pessoas não conseguiam.

Agradeço a pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho e para o amadurecimento científico esperado de mim no mestrado, como os professores Ivana e Jordan, os amigos de trabalho Aldi, Jota e em especial ao Acrísio pelas valiosas discussões.

Agradeço aos estudantes e amigos Rafaella, Johnny e Júlio, que literalmente deram sangue por este trabalho, realizando experimentos comparativos.

Agradeço aos meus professores da graduação e da pós-graduação que foram essenciais para minha formação como físico.

Na pessoa do professor Francisco Edmilson Lima Sampaio, agradeço aos meus professores da época de colégio (muitos dos quais não só professores, mas grandes amigos até hoje) pelo papel tão importante que tiveram na minha trajetória estudantil e pessoal.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro dispensado a mim durante todo o meu período de iniciação científica e mestrado.

Agradeço ao CENAPAD-SP pelo valioso suporte computacional para a realização de boa parte dos cálculos envolvidos neste trabalho.

Por fim, agradeço a todos os meus amigos da Física, os quais foram tão importantes nestes anos. Não vou listar nomes, afinal, todos vocês sabem que estão nesta lista. Vocês me dão mais um motivo para agradecer a Deus: o privilégio de poder tê-los como amigos.

“Mas o Senhor esteve ao meu lado e me deu forças.”

II Tm 4, 17a

Resumo

Nesta dissertação, a adsorção de trihalometanos (THMs) em nanotubos de carbono de parede simples é estudada por meio de cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementada no código computacional SIESTA que faz uso de pseudopotenciais para descrever os elétrons de caroço e bases localizadas para expandir as funções de onda dos elétrons de valência. A interação do $CHCl_3$ (o mais importante e abundante dos THMs) com nanotubos puros, com vacâncias e carboxilados é simulada a fim de se entender o processo de interação em diferentes geometrias e encontrar as melhores rotas para a possível utilização de nanotubos como filtros. Em todos os sistemas estudados foram utilizados o tubo metálico (5,5) e o semiconductor (8,0). Um estudo complementar com THMs bromados ($CHCl_2Br$, $CHClBr_2$ e $CHBr_3$) também foi realizado. Com estes últimos cálculos, busca-se observar a influência do número de átomos de bromo do THM sobre a interação com os nanotubos puros. Através da análise de propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas, é verificado que os THMs são adsorvidos fisicamente na superfície dos nanotubos (energias de ligação variando de -0,06 eV a -0,21 eV) em todos os sistemas, tornando-os candidatos para se extrair THMs de soluções aquosas. Os cálculos prevêem ainda a estabilidade de complexos formados por grupos químicos (como $COCCl_3$ e $COOCCl_3$ oriundos de possíveis reações químicas do $CHCl_3$ com grupos carboxila) agregados na superfície dos tubos. A energia de ligação de tais grupos com os nanotubos variou de -1,31 eV até -2,26 eV.

Abstract

In this work we study the interaction of thihalomethanes (THM) with single wall carbon nanotubes using first principles calculations based on the Density Functional Theory (DFT), implemented in the SIESTA code which uses pseudopotentials to describe core electrons and localized basis to expand the valence wavefunctions. The adsorption of $CHCl_3$ (the most important and abundant THM) on pristine, vacant and carboxylated carbon nanotubes is simulated aiming to understand the interaction process in different geometries and pursuing the best route for the potential application of carbon nanotubes as filters. The metallic (5,5) and semiconducting (8,0) nanotubes are used in all calculations. A complementary study involving bromated THMs ($CHCl_2Br$, $CHClBr_2$ and $CHBr_3$) is also performed in order to investigate the influence of the bromine atoms on the interaction between THMs and pristine nanotubes. Based on the analysis of structural, electronic and energetic properties it is verified that THMs are adsorbed on the carbon nanotube surface through a physisorption process (binding energies in the range -0,06 eV to -0,21 eV) in all cases. This fact makes carbon nanotubes as promising candidates to extract THMs from aqueous solutions. The calculations also predict the stability of chemical groups ($COCCl_3$ and $COOCCl_3$) bounded on the nanotube surface. These chemical groups can be derived from possible chemical reactions, through coupling agents, between $CHCl_3$ and the carboxyl groups anchored to the nanotube wall. The binding energies of these groups and the nanotubes are found to be in the range -1,31 eV to -2,26 eV.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 17
2	O elemento Carbono	p. 19
2.1	O átomo hidrogenóide	p. 19
2.2	Hibridação do carbono	p. 22
2.2.1	Hibridação sp	p. 22
2.2.2	Hibridação sp^2	p. 23
2.2.3	Hibridação sp^3	p. 24
2.3	Formas alotrópicas	p. 24
3	Nanotubos de Carbono	p. 26
3.1	Histórico	p. 26
3.2	A geometria do nanotubo de carbono	p. 27
3.2.1	Vetor quiral e célula unitária	p. 27
3.2.2	Diâmetro e quiralidade	p. 28
3.2.3	Vetor Translacional	p. 28
3.2.4	Rede recíproca	p. 29
3.3	Propriedades eletrônicas	p. 30
3.3.1	Estrutura eletrônica do grafeno	p. 30

3.3.2	Estrutura eletrônica do SWNT	p. 32
3.3.2.1	Tubos armchair (n, n)	p. 33
3.3.2.2	Tubos zigzag ($n, 0$)	p. 35
3.4	Aplicações e potencialidades	p. 36
4	Os Trihalometanos	p. 38
4.1	Introdução	p. 38
4.2	A cloração da água	p. 38
4.3	Formação e riscos dos THMs	p. 39
4.4	Propriedades física dos THMs	p. 40
5	Metodologia	p. 42
5.1	Introdução	p. 42
5.2	Aproximação de Born-Openheimer	p. 43
5.3	Teoria do orbital molecular	p. 44
5.4	Método de Hartree-Fock	p. 48
5.5	Método LCAO	p. 50
5.6	As idéias de Thomas-Fermi	p. 52
5.7	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	p. 55
5.7.1	Teoremas Básicos	p. 55
5.7.1.1	1º teorema	p. 55
5.7.1.2	2º teorema	p. 56
5.8	Equações de Kohn-Sham	p. 56
5.9	Aproximações para o termo de Troca-Correlação	p. 60
5.9.1	Aproximação da densidade local - LDA	p. 60
5.9.2	Aproximação do gradiente generalizado - GGA	p. 61
5.10	Pseudopotenciais	p. 62

5.10.1 Ondas Planas Ortogonalizadas (OPW)	p. 62
5.10.2 Idéia inicial de pseudopotencial	p. 63
5.10.3 Arbitrariedade	p. 63
5.10.4 Pseudopotencial de norma conservada	p. 65
5.10.5 Pseudopotenciais não singulares	p. 67
5.10.6 Pseudopotencial de Troullier-Martins	p. 69
5.10.7 Implementação	p. 69
5.11 Orbitais atômicos - base	p. 70
5.11.1 Tamanho	p. 71
5.11.2 Alcance	p. 71
5.11.3 Forma	p. 72
5.12 Construção do Hamiltoniano	p. 72
5.13 Integração na rede recíproca	p. 73
6 THMs em SWNTs puros ou com vacâncias	p. 75
6.1 Introdução	p. 75
6.2 Configurações	p. 76
6.3 Propriedades eletrônicas e estruturais	p. 76
6.4 Propriedades energéticas	p. 82
6.5 Demais THMs	p. 85
7 THMs em SWNTs carboxilados	p. 88
7.1 Introdução	p. 88
7.2 Configuração <i>Carb</i>	p. 89
7.3 Complexos <i>Tube</i> – $COCCl_3$ e <i>Tube</i> – $COOCCl_3$	p. 91
Conclusões	p. 94

Lista de Figuras

1	Gráfico dos diferentes orbitais p.	p. 21
2	Orbitais híbridos sp_a e sp_b	p. 23
3	Orbitais híbridos sp_a^2 , sp_b^2 e sp_c^2	p. 24
4	Formas alotrópicas do carbono. (A)-Grafite, (B)-Diamante, (C)-Fulereo e (D)-Nanotubo de carbono.	p. 25
5	Definição do vetor quiral e da célula unitária do nanotubo na folha de grafeno.	p. 27
6	Vista lateral dos nanotubos (9, 9) (a), (15, 0) (b) e (12, 6) (c).	p. 28
7	Vetores de base do espaço real (\vec{a}_i) e do espaço recíproco (\vec{b}_i).	p. 29
8	Redes real e recíproca da estrutura hexagonal.	p. 30
9	(A) Estrutura eletrônica do grafeno mostrada em toda zona de Brillouin (Painel (B)) e ao longo das linhas de alta simetria (C).	p. 31
10	Condição para que uma linha de corte passe no ponto K da zona de Brillouin.	p. 33
11	Bandas de valência e condução para os elétrons π para o nanotubo (7, 7). O número de pontos em cada nível determina a ocupação no estado fundamental.	p. 34
12	Bandas para os elétrons π para os tubos (11, 0) (a) e (12, 0) (b). Os níveis da banda de valência marcados com um ponto são, no estado fundamental, ocupados por 2 elétrons. Os demais níveis da banda de valência são duplamente degenerados e ocupados por 4 elétrons no estado fundamental.	p. 36
13	Estrutura da molécula $CHCl_3$	p. 41
14	Níveis de energia do $CHCl_3$	p. 41

15	Configurações estudadas para a interação entre a molécula de $CHCl_3$ e o nanotubo metálico (5,5).	p. 77
16	Parâmetros estruturais para a molécula de $CHCl_3$	p. 78
17	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para o tubo (5,5) puro (linhas pretas) e para o tubo (5,5) interagindo com o $CHCl_3$ (linhas vermelhas) em diferentes configurações.	p. 79
18	(a) DOS para o tubo (5,5) puro (linha preta) e para o tubo (5,5) interagindo com o $CHCl_3$ na configuração <i>Net</i> (linha vermelha). (b) PDOS para os átomos do $CHCl_3$ interagindo com o SWNT (5,5) na configuração <i>Net</i>	p. 80
19	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para o tubo (8,0) puro (linhas pretas) e para o tubo (8,0) interagindo com o $CHCl_3$ (linhas vermelhas) em diferentes configurações.	p. 81
20	(a) DOS para o tubo (8,0) puro (linha preta) e para o tubo (8,0) interagindo com o $CHCl_3$ na configuração <i>Atom 1</i> (linha vermelha). (b) PDOS para os átomos do $CHCl_3$ interagindo com o SWNT (8,0) na configuração <i>Atom 1</i>	p. 82
21	A-D: DOS para os tubos (5,5) (B e D) e (8,0) (A e C) vacacionados (linhas pretas) e para o mesmo interagindo com o $CHCl_3$ (linhas vermelhas). E-F: PDOS sobre o $CHCl_3$ para as configurações <i>vac-B</i> (E-(8,0); F-(5,5)).	p. 83
22	Configurações estudadas para a interação entre o tubo (5,5) e (A) $CHCl_3$; (B) $CHCl_2Br$ com simetria; (C) $CHCl_2Br$ sem simetria; (D) $CHClBr_2$ com simetria; (E) $CHClBr_2$ sem simetria e (F) $CHBr_3$	p. 85
23	DOS para os tubo (5,5) e (8,0) puros (linhas pretas) e para os mesmos interagindo com os THMs (linhas vermelhas) na configuração <i>Net</i>	p. 87
24	Configurações estudadas para a interação entre a molécula de $CHCl_3$ e o tubo (5,5) carboxilado (esquerda), para o complexo <i>Tubo – COCCl₃</i> (centro) e para o complexo <i>Tubo – COOCCl₃</i> (direita).	p. 89
25	Esquerda: DOS para os SWNTs (5,5) e (8,0) carboxilados isolados (linhas pretas) e para os mesmos na presença do $CHCl_3$ (linhas vermelhas). Direita: PDOS sobre a molécula de $CHCl_3$	p. 90
26	Parâmetros estruturais para as configurações <i>Orto</i>	p. 91

27 DOS para os SWNTs (5,5) e (8,0) puros (linhas pretas), carboxilados isolados (linhas verdes) e para as configurações *Orto* (linhas vermelhas). p. 92

Lista de Tabelas

1	Máximas variações dos parâmetros estruturais da molécula de $CHCl_3$ próxima aos SWNTs (8,0) ou (5,5) puros em diferentes configurações e mínimas distâncias entre molécula e tubo.	p. 78
2	Máximas variações dos parâmetros estruturais da molécula de $CHCl_3$ próxima aos SWNTs (8,0) ou (5,5) com vacâncias em diferentes configurações e mínimas distâncias entre molécula e tubo.	p. 82
3	Energias de ligação E_b entre a molécula de $CHCl_3$ e os tubos (5,5) e (8,0) puros e com vacâncias.	p. 84
4	Máximas variações dos parâmetros estruturais dos THMs interagindo com os SWNTs (8,0) ou (5,5) na configuração <i>Net</i> e mínimas distâncias entre molécula e tubo.	p. 86
5	Energias de ligação E_b entre os THMs e os tubos (5,5) e (8,0) puros na configuração <i>Net</i>	p. 86
6	Máximas variações dos parâmetros estruturais da molécula de $CHCl_3$ próxima aos SWNTs (8,0) e (5,5) carboxilados e mínimas distâncias entre a molécula e o grupo $COOH$ (d_{m-g}) e entre a molécula e o tubo (d_{a-t}).	p. 89
7	Parâmetros estruturais para as configurações <i>Orto</i>	p. 91
8	Energias de ligação para as configurações <i>Orto</i>	p. 93

1 *Introdução*

Não será surpresa se em alguns anos os verbetes *nanociência* e *nanotecnologia* estiverem presentes nos dicionários e no cotidiano da sociedade. Trata-se de um novo campo de pesquisa que já começou a promover uma revolução que logo causará grande impacto em quase tudo que se faz no mundo em termos de tecnologia. A nanociência se refere ao estudo de sistemas com dimensões da ordem de nanômetros ($1nm = 10^{-9}m$). Trata-se, talvez, de um limite na busca da miniaturização de dispositivos, além de um fértil terreno para o desenvolvimento de uma nova física, química e engenharia de novos materiais.

Entre as novas estruturas estudadas neste campo destacam-se os nanotubos de carbono, cilindros de diâmetro nanométrico com paredes de carbono compostas por uma ou várias camadas atômicas. Desde sua descoberta, em 1991, eles têm atraído crescente atenção na literatura, envolvendo inúmeros grupos de pesquisa ao redor do mundo. Devido à importância de tais sistemas, uma conferência anual é promovida desde 1999 [1]. O motivo de tanta atenção é que nanotubos de carbono apresentam propriedades extremamente não usuais como relação direta entre geometria e propriedades eletrônicas, altíssima resistência mecânica, enorme área de contato efetiva e estrutura eletrônica sensível à ligação ou à aproximação de espécies químicas em sua superfície.

A adsorção de moléculas em nanotubos de carbono constitui um problema de grande interesse científico e tecnológico. Extrair ou detectar moléculas tóxicas em solução é uma tarefa muito almejada e por vezes difícil. Os nanotubos mostram, em muitos casos, que são mais eficientes na remoção de certas substâncias que outros materiais tradicionais, tais como o carvão ativado. Muitas vezes, essas interações são convenientemente intensas, de modo a remover uma molécula em solução, e ao mesmo tempo fracas, permitindo uma posterior retirada da impureza, tornando assim o meio filtrante renovável. Com o desenvolvimento de rotas de funcionalização que tornam os nanotubos de carbono mais solúveis e reativos, a adsorção de moléculas em nanotubos tornou-se extremamente viável. No entanto, um entendimento microscópico da interação é muitas vezes necessário a fim

de se evitar conclusões precipitadas de resultados experimentais. Muitos processos que aparentam ocorrer com nanotubos podem na verdade ocorrer com impurezas freqüentemente encontradas nas amostras de nanotubos de carbono, tais como carbono amorfo e partículas catalisadoras originadas do processo de síntese dos nanotubos.

Com o advento de computadores com alto poder de processamento e economicamente acessíveis, cálculos baseados em métodos de primeiros princípios tornaram-se possíveis de serem implementados em diversos códigos computacionais. Estes passaram a ser uma ferramenta extremamente útil para se entender as forças que atuam em sistemas nanoestruturados. Dentre os métodos existentes, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem apresentado excelentes resultados na predição de propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais de vários sistemas, especialmente os nanotubos de carbono.

Inserida neste contexto, a presente dissertação objetiva compreender microscopicamente o processo de adsorção de trihalometanos, subprodutos do processo de cloração da água, em nanotubos de carbono. Foram realizados cálculos *ab initio* baseados na DFT utilizando o código computacional SIESTA. Nos próximos dois capítulos serão apresentadas discussões gerais sobre o carbono e propriedades fundamentais dos nanotubos. O capítulo seguinte destina-se a descrever a importância, a formação e as propriedades dos trihalometanos. No Capítulo 5, é desenvolvida a metodologia utilizada nos cálculos computacionais. Nos capítulos 6 e 7 são expostos e discutidos os resultados obtidos neste trabalho, seguidos das conclusões obtidas.

2 *O elemento Carbono*

O carbono é um elemento singular. É a espinha dorsal de toda a química orgânica e ao mesmo tempo apresenta-se em diferentes formas inorgânicas, desde estruturas raras e de alta resistência, como o diamante, até estruturas mais abundantes e frágeis, como o grafite. Novas estruturas, como fulerenos e nanotubos de carbono, têm atraído cada vez mais esforços em pesquisa por sua diversidade de novas propriedades e potenciais aplicações na tecnologia. Antes de se discutir a estrutura eletrônica do carbono e materiais relacionados, é interessante introduzir o conceito de orbital através do problema do átomo hidrogenóide.

2.1 O átomo hidrogenóide

Considere o problema de um elétron em um potencial Coulombiano

$$V(\mathbf{r}) = \frac{Ze}{r}. \quad (2.1)$$

O hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde μ é a massa do elétron, \hbar a constante de Dirac, \hat{L}^2 o quadrado do operador momento angular e r o módulo da coordenada radial para o elétron. Como a dependência angular do hamiltoniano se concentra apenas em \hat{L}^2 , tem-se:

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \quad \text{e} \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0. \quad (2.3)$$

Deste modo, pode-se escolher uma base de autofunções simultâneas de \hat{H} , \hat{L}^2 e \hat{L}_z [2]. Como o momento angular só envolve coordenadas angulares, é possível escrever as auto-

funções de energia pelo método da separação de variáveis:

$$\Psi(\mathbf{r}) = F(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.4)$$

onde Y_{lm} são os harmônicos esféricos e $F(r)$ uma função a ser determinada. Escrevendo a equação de Schrödinger, chega-se à equação para $F(r)$:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial F(r)}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} F(r) + V(r)F(r) = EF(r). \quad (2.5)$$

Definindo-se:

$$\rho = \alpha r, \quad \alpha^2 = -\frac{8\mu E}{\hbar^2}, \quad \lambda = \frac{2\mu Z e^2}{\alpha \hbar^2}, \quad F(r) = \frac{G(\rho)}{\rho}, \quad (2.6)$$

e considerando $E < 0$ (estados ligados), a equação para $G(\rho)$ fica:

$$\frac{d^2 G}{d\rho^2} + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \frac{G}{\rho} = 0, \quad (2.7)$$

de modo que só haverá uma solução fisicamente aceitável se $\lambda - l - 1 = 0, 1, 2, \dots$, acarretando que $\lambda = n = 1, 2, 3, \dots$, com $0 \leq l \leq (n - 1)$. Os autoestados normalizados e autoenergias ficam:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)} \right]^{1/2} \times e^{-\alpha r/2} (\alpha r)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2n^2 \hbar^2} = -Z^2 \frac{13.6}{n^2} eV \quad (2.8)$$

onde L_j^i são os polinômios associados de Laguerre [3].

As autofunções do átomo hidrogenóide são chamadas de orbitais atômicos. Escreve-se o estado correspondente a cada orbital como $|nlm\rangle$. Uma outra notação bastante usada é a espectroscópica, onde representamos os orbitais por nx^m , com $x = s, p, d, f, g, h, \dots$ para $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, respectivamente. Aqui vale a relação $-l \leq m \leq l$.

Os orbitais, em geral, assumem valores complexos. Uma maneira de visualizar sua forma é fazer uma mudança de base em cada subespaço de momento angular $|nlx\rangle$ (l fixo e $-l \leq x \leq l$) de modo a obter orbitais que assumam sempre valores reais. Estados s são sempre reais e de forma esférica. Para estados p , por exemplo, é conveniente fazer a

transformação:

$$\begin{aligned}
 |np_x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|np^1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|np^{-1}\rangle \\
 |np_y\rangle &= \frac{1}{i\sqrt{2}}|np^1\rangle + \frac{1}{i\sqrt{2}}|np^{-1}\rangle \\
 |np_z\rangle &= |np^0\rangle.
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

As superfícies de valor máximo das funções de onda $\langle \vec{r} | np_x \rangle$, $\langle \vec{r} | np_y \rangle$ e $\langle \vec{r} | np_z \rangle$ têm a mesma forma (halteres), diferindo apenas pelo eixo (ver Figura 1).

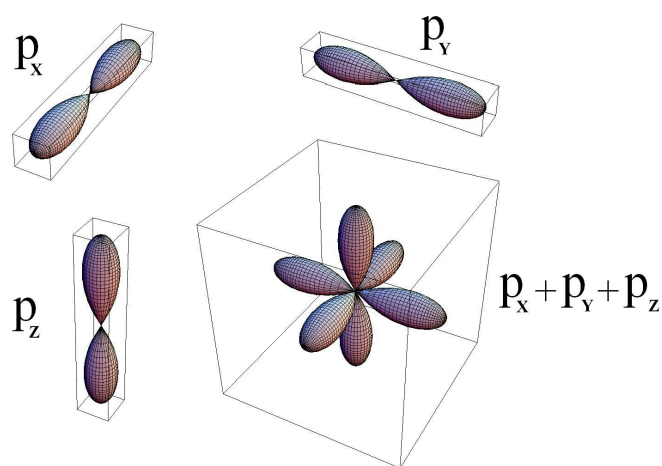


Figura 1: Gráfico dos diferentes orbitais p .

Os orbitais p possuem ainda a seguinte propriedade:

$$\begin{aligned}
 \Psi_{np\alpha}(r, \theta, \phi) &= \sin \theta' \cos \phi' \Psi_{np_x}(r, \theta, \phi) + \sin \theta' \sin \phi' \Psi_{np_y}(r, \theta, \phi) + \cos \theta' \Psi_{np_z}(r, \theta) \\
 &= \Psi_{npz}(r, \gamma),
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

onde γ é o ângulo entre os vetores $(\sin \theta' \cos \phi', \sin \theta' \sin \phi', \cos \theta')$ e $(\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$. A função $\Psi_{npz}(r, \gamma)$ ainda tem a forma de um orbital p , mas com o eixo determinado pelo vetor unitário $(\sin \theta' \cos \phi', \sin \theta' \sin \phi', \cos \theta')$. Sendo assim, o vetor formado pelos coeficientes da combinação linear 2.10 determina a direção do eixo do novo orbital p obtido.

O conceito de orbital pode ser estendido, por uma aproximação de elétrons independentes, para átomos multieletrônicos. A inclusão da interação *elétron-elétron* impossibilita a solução exata do problema. Métodos aproximados mais refinados, porém, descrevem esta interação por meio de um potencial efetivo para os elétrons, o que possibilita a separação das equações de movimento e a obtenção de orbitais atômicos (ainda identificados por n , l e m). Existem ainda métodos que fazem essa separação, a princípio, de maneira

exata, como a Teoria do Funcional da Densidade. Tais métodos serão discutidos com mais detalhes no Capítulo 5.

2.2 Hibridação do carbono

O átomo de carbono possui 6 elétrons que se distribuem, no estado fundamental, segundo a configuração $1s^2 2s^2 2p^2$.

O orbital $1s$ é ocupado por dois elétrons fortemente ligados ao núcleo, de modo que praticamente não participam na interação com outros átomos. São, conjuntamente com o núcleo, chamados de caroço do átomo. Os 4 elétrons restantes têm uma participação efetiva nas ligações químicas.

Apesar do orbital $2s$ do carbono ser menos energético que os $2p$'s, a diferença em energia é muito pequena se comparada com energias de ligação envolvendo o carbono [4]. Desta forma, os elétrons destes orbitais podem facilmente assumir estados que sejam combinações lineares de $|2s\rangle$, $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$ e $|2p_z\rangle$, de modo que as suas funções de onda sejam preponderantes nas regiões do espaço onde ocorrem ligações químicas entre o carbono e outros átomos. Tais combinações recebem o nome de hibridação sp^n , onde n depende de quantas ligações o carbono faz e de como elas se direcionam. Os casos mais simples são discutidos a seguir.

2.2.1 Hibridação sp

Neste caso há a combinação do orbital $2s$ com um dos orbitais $2p$'s (p_x por exemplo). A combinação desses orbitais forma sp_a e sp_b , dados por:

$$\begin{cases} |sp_a\rangle = C_1|2s\rangle + C_2|2p_x\rangle \\ |sp_b\rangle = C_3|2s\rangle + C_4|2p_x\rangle, \end{cases} \quad (2.11)$$

onde as condições de ortonormalidade, sobre $|sp_a\rangle$ e $|sp_b\rangle$, e o fato de que a probabilidade do orbital $2s$ ser ocupado, em $|sp_a\rangle$ ou $|sp_b\rangle$, é 1 levam a:

$$C_1 = C_2 = C_3 = -C_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (2.12)$$

Como mostrado na Figura 2, o orbital $|sp_a\rangle$ ($|sp_b\rangle$) se concentra principalmente no eixo x positivo (negativo), sendo um orbital propício a uma ligação com um átomo à

direita (esquerda) do carbono. Tal hibridação ocorre em moléculas lineares envolvendo o carbono, tais como o acetileno $\text{HC}\equiv\text{CH}$, ou em cadeias de políinas.

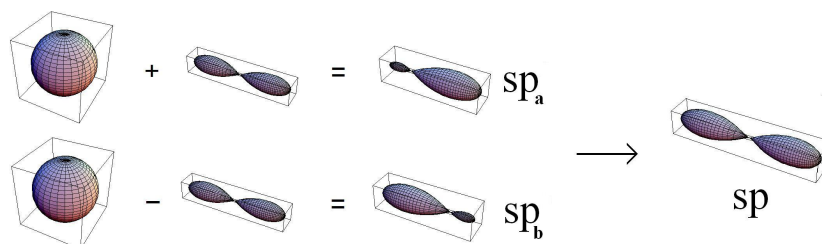


Figura 2: Orbitais híbridos sp_a e sp_b .

2.2.2 Hibridação sp^2

Neste caso o orbital $2s$ combina-se com dois orbitais $2p$'s ($2p_x$ e $2p_y$ por exemplo), a fim de produzir orbitais propícios a três ligações coplanares idênticas e igualmente espaçadas de 120° , como no grafite. Pelo fato de $2s$ ser esfericamente simétrico, as direções de preponderância dos orbitais híbridos serão determinadas por $2p_x$ e $2p_y$. Denota-se estes orbitais por sp_a^2 , sp_b^2 e sp_c^2 . Para obtê-los, utiliza-se orbitais $2p$ com eixos nas direções $(0, -1, 0)$; $(\sqrt{3}/2, 1/2, 0)$ e $(-\sqrt{3}/2, 1/2, 0)$, respectivamente. Pela simetria do orbital $2s$, seu coeficiente em cada novo orbital deve ser o mesmo. Assim, pode-se escrever:

$$\begin{cases} |sp_a^2\rangle = C|2s\rangle + \sqrt{1-C^2}[-|2p_x\rangle] \\ |sp_b^2\rangle = C|2s\rangle + \sqrt{1-C^2}\left[\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right] \\ |sp_c^2\rangle = C|2s\rangle + \sqrt{1-C^2}\left[-\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right]. \end{cases} \quad (2.13)$$

Pela ortogonalidade de $|sp_a^2\rangle$ e $|sp_b^2\rangle$:

$$C^2 - \frac{1}{2}(1 - C^2) = 0 \quad \rightarrow \quad C = \frac{1}{\sqrt{3}}. \quad (2.14)$$

Onde escolhe-se a solução positiva para que os orbitais híbridos se direcionem nas direções indicadas acima. A solução negativa apenas direcionaria os novos orbitais nas direções opostas. Seus *plots* são mostrados na Figura 3. Este tipo de hibridação ocorre no grafite (discutido na próxima seção) e em cadeias de poliacetileno. Podemos encontrá-la ainda no átomo de boro, quando este apresenta três ligações idênticas, como no BF_3 .

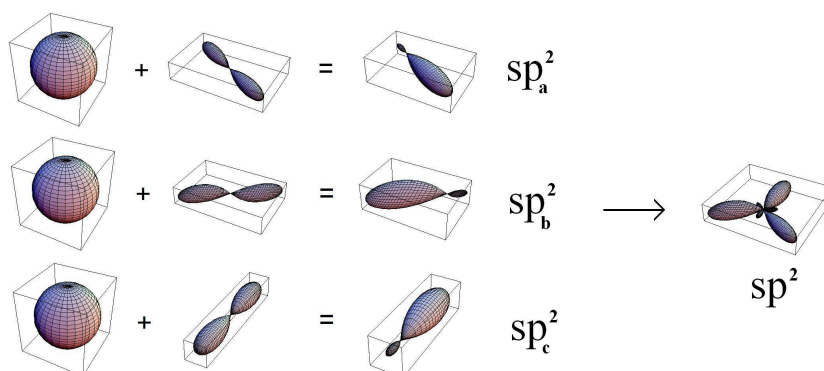


Figura 3: Orbitais híbridos sp_a^2 , sp_b^2 e sp_c^2 .

2.2.3 Hibridação sp^3

Quando o carbono forma 4 ligações idênticas estas se distribuem simetricamente no espaço formando um tetraedro. Essas direções podem ser $(1, 1, 1)$, $(-1, -1, 1)$, $(-1, 1, -1)$ e $(1, -1, 1)$. Forma-se, assim, 4 orbitais híbridos $|sp_a^3\rangle$, $|sp_b^3\rangle$, $|sp_c^3\rangle$ e $|sp_d^3\rangle$ a partir de $2s$ e dos três $2p$'s através das seguintes combinações:

$$\left\{ \begin{array}{l} |sp_a\rangle = C|2s\rangle + (\sqrt{1-C^2})\frac{1}{\sqrt{3}}[|2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle] \\ |sp_b\rangle = C|2s\rangle + (\sqrt{1-C^2})\frac{1}{\sqrt{3}}[-|2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle] \\ |sp_c\rangle = C|2s\rangle + (\sqrt{1-C^2})\frac{1}{\sqrt{3}}[-|2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle] \\ |sp_d\rangle = C|2s\rangle + (\sqrt{1-C^2})\frac{1}{\sqrt{3}}[|2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle]. \end{array} \right. \quad (2.15)$$

Onde a ortogonalidade entre $|sp_a\rangle$ e $|sp_b\rangle$ resulta em:

$$C^2 - \frac{1}{3}(1 - C^2) = 0 \quad \rightarrow \quad C = \frac{1}{2}. \quad (2.16)$$

Essa hibridação é responsável pela estabilidade do CH_4 e do diamante.

2.3 Formas alotrópicas

O carbono pode formar uma infinidade de compostos orgânicos e inorgânicos, além de assumir diferentes formas alotrópicas, devido às diferentes hibridações que ele pode sofrer. As primeiras formas alotrópicas do carbono conhecidas foram o grafite e o diamante.

O grafite é formado pela superposição de várias camadas de carbono, nas quais os

átomos são dispostos em uma rede hexagonal (apresentando hibridação sp^2). A estrutura é organizada de modo que cada carbono esteja sobre o centro de um hexágono do plano logo abaixo, como mostra a Figura 4A. As superfícies adjacentes interagem umas com as outras através dos elétrons π que populam os orbitais p_z na direção perpendicular às camadas. A distância C-C em cada camada é de $1,42\text{\AA}$ enquanto que o espaçamento entre as camadas é de $3,33\text{\AA}$.

Já na forma diamante, os átomos de carbono são posicionados de modo que cada um tenha quatro primeiros vizinhos formando um tetraedro (hibridação sp^3). A distância C-C neste caso é de $1,54\text{\AA}$. O diamante é o mineral mais duro que se conhece, não podendo ser riscado por nenhum outro material. Sua estrutura é ilustrada na Figura 4B.

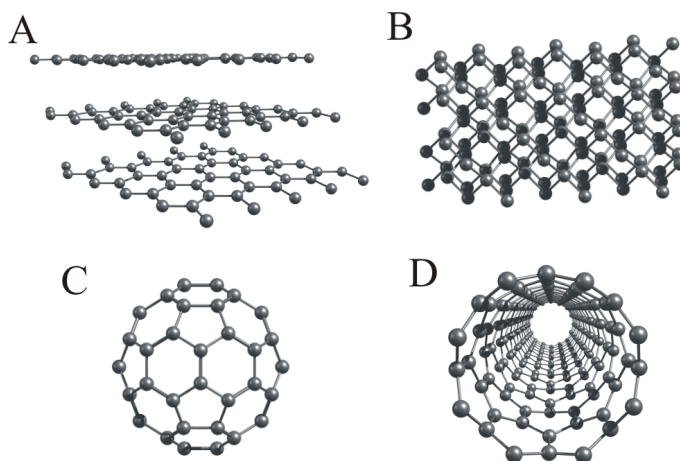


Figura 4: Formas alotrópicas do carbono. (A)-Grafite, (B)-Diamante, (C)-Fulereo e (D)-Nanotubo de carbono.

Uma outra forma, os fulerenos, foi descoberta em 1985 [5]. Nestas estruturas, os carbonos estão dispostos numa superfície esférica (C_{60}) ou ovalada (C_{70} entre outros) formando hexágonos e pentágonos (estes últimos responsáveis pela curvatura da estrutura), onde o carbono sofre uma hibridação intermediária entre sp^2 e sp^3 . O fulereno mais conhecido, o C_{60} , tem a mesma simetria de um icosaedro regular e é exposto na Figura 4C.

Os nanotubos de carbono (Fig. 4D) e a espuma de carbono são as duas últimas formas carbonosas descobertas. Os nanotubos, os quais constituem o foco deste trabalho, serão discutidos em detalhes no próximo capítulo.

3 *Nanotubos de Carbono*

3.1 Histórico

A primeira fibra de carbono foi produzida por Thomas A. Edison para servir de filamento na construção de uma lâmpada incandescente [4]. Logo depois, este filamento foi substituído por um de tungstênio e a pesquisa em fibras de carbono não se desenvolveu muito, devido a esse fracasso. Tal retrospecto só mudou nos anos 50 graças às necessidades, por parte da indústria espacial, de materiais de extrema resistência mecânica e leveza (baixa densidade específica).

Com o passar dos anos, desejava-se melhorar as propriedades dessas fibras. Para isso, procurava-se ter maior controle dos métodos de produção, a fim de se obter estruturas com melhor qualidade cristalina. Esse foi o grande desafio durante os anos 60 e 70, sendo desenvolvidos vários métodos de síntese. Isso permitiu chegar-se à comercialização de fibras de carbono para várias aplicações nos anos 90 [4].

O avanço em pesquisas permitiu a obtenção de fibras de diâmetro bastante pequeno (menores que 10\AA). Começou-se, então, a indagar qual seria a dimensão mínima de tais estruturas. A descoberta dos fulerenos por Kroto, O'Brian e Smalley [5] abriu terreno para se discutir como seria a estrutura limite desses microfilamentos de carbono. Não demorou muito e logo apareceram as primeiras especulações discutidas por Dresselhaus e Smalley em um *workshop* no DOE em Washington. Finalmente, em 1991, S. Iijima publica seu trabalho em que relata de forma clara a existência dos nanotubos de carbono [6]. Na ocasião foi verificada a existência do tubo de camadas múltiplas (Multi Wall Carbon Nanotube - MWNT). A existência de tubos de camada única (Single Wall Carbon Nanotube - SWNT) só foi verificada dois anos mais tarde por Iijima [7] e Bethune [8], independentemente.

Recentemente tem-se debatido a data exata de quando os nanotubos teriam sido descobertos [9], mas é mundialmente aceito que o trabalho de Iijima foi o marco inicial

na área de nanotubos.

3.2 A geometria do nanotubo de carbono

Um SWNT pode ser imaginado como o enrolamento de uma camada de grafite (chamada de grafeno). Tal folha é uma rede de Bravais bidimensional com base de dois átomos de carbono, sendo construída pelos vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , de módulo $a = a_{C-C}\sqrt{3}$, mostrados na Figura 5. Nesta seção será mostrado que toda a geometria do SWNT é construída a partir de dois números inteiros n e m que definem o vetor quiral \vec{C}_h , sendo este par (n, m) corriqueiramente utilizado para identificar um tubo [4].

3.2.1 Vetor quiral e célula unitária

O vetor quiral é definido, como na Figura 5, por:

$$\vec{C}_h = \vec{OA} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (n \text{ e } m \text{ inteiros}) \quad (3.1)$$

A partir de O , desenha-se o vetor $\vec{T} = \vec{OB}$ sobre uma linha perpendicular a \vec{C}_h , até que \vec{T} atinja o primeiro carbono. Enrolando o retângulo $OAB'B$, de modo a juntar o ponto O ao ponto A e B a B' , obtém-se a célula unitária do SWNT. O tubo, de fato, é construído repetindo-se esta célula ao longo de seu eixo.

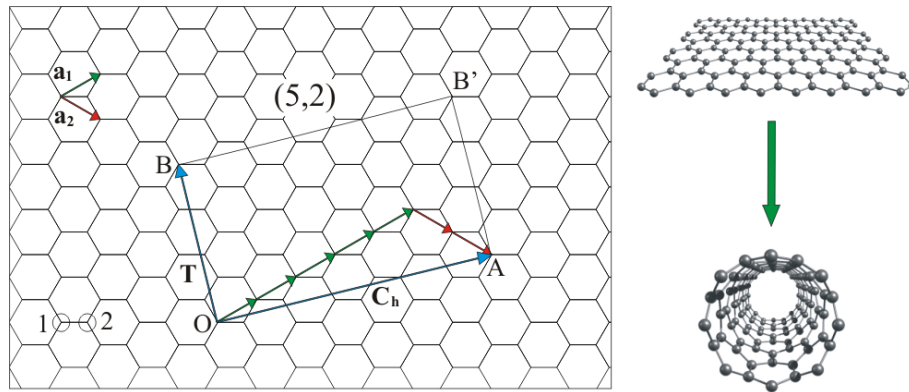


Figura 5: Definição do vetor quiral e da célula unitária do nanotubo na folha de grafeno.

3.2.2 Diâmetro e quiralidade

O diâmetro d do SWNT pode ser calculado facilmente (desprezando os efeitos de curvatura), a partir do vetor quiral, por:

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}, \quad (3.2)$$

onde a é o comprimento dos vetores de rede \vec{a}_i .

A quiralidade é definida pelo ângulo θ entre os vetores \vec{a}_1 e \vec{C}_h . Ela pode ser calculada por:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| \cdot |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}. \quad (3.3)$$

Pela simetria da folha de grafeno, a quiralidade só pode variar de 0° a 30° , correspondendo aos pares $(n, 0)$ e (n, n) , respectivamente. Um tubo $(n, 0)$ [(n, n)] é chamado de *zig-zag* [*armchair*], devido à figura formada pelos carbonos em uma secção perpendicular ao eixo do tubo (Figura 6). Os tubos com $0 < \theta < 30^\circ$ são coletivamente chamados de tubos quirais.

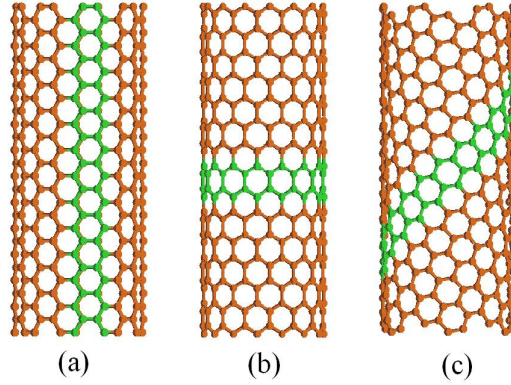


Figura 6: Vista lateral dos nanotubos (9, 9) (a), (15, 0) (b) e (12, 6) (c).

3.2.3 Vetor Translacional

O vetor \vec{T} , chamado de translacional, é dado por:

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2, \quad t_1 \text{ e } t_2 \text{ inteiros.} \quad (3.4)$$

Os parâmetros t_1 e t_2 são inteiros e podem ser obtidos a partir da relação:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0 \quad \rightarrow \quad t_1n + t_2m + \frac{1}{2}t_1m + \frac{1}{2}t_2n = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{t_1}{t_2} = -\frac{2m + n}{2n + m}. \quad (3.5)$$

Mas, pela definição de \vec{T} , t_1 e t_2 não possuem divisor comum. Deste modo:

$$t_1 = \frac{2m+n}{x} \quad t_2 = -\frac{2n+m}{x}, \quad (3.6)$$

onde x é o máximo divisor comum de $2n+m$ e $2m+n$.

Com essa forma explícita pode-se calcular o número N de hexágonos no retângulo $OAB'B$ da Figura 5 dividindo sua área ($|\vec{C}_h \times \vec{T}|$) pela área de um hexágono ($|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$):

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{x}. \quad (3.7)$$

Como cada carbono é compartilhado por 3 hexágonos, cada um deles possuirá $6 \times \frac{1}{3} = 2$ átomos de carbono, num total de $2N$ átomos de carbono no retângulo $OAB'B$.

Esses resultados mostram que toda a geometria do nanotubo depende exclusivamente do par (n, m) , além do parâmetro de rede $a = a_{C-C}\sqrt{3}$, onde a_{C-C} é a distância carbono-carbono (que é de 1.42Å no grafeno e de aproximadamente 1.44Å no nanotubo).

3.2.4 Rede recíproca

Os vetores da rede direta podem ser escritos em coordenadas cartesianas (Figura 7) como:

$$\vec{a}_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad \vec{a}_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right) \quad (3.8)$$

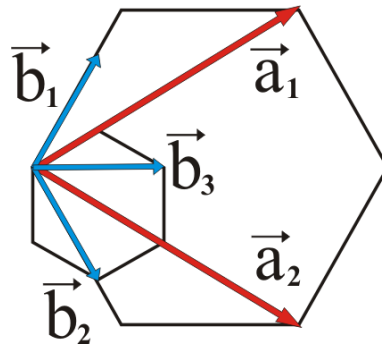


Figura 7: Vetores de base do espaço real (\vec{a}_i) e do espaço recíproco (\vec{b}_i).

Os vetores unitários, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , da rede recíproca podem ser calculados usando a relação:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (3.9)$$

resultando em:

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right), \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right), \quad \vec{b}_3 = \vec{b}_1 + \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}(1, 0). \quad (3.10)$$

Note que \vec{b}_1 e \vec{b}_3 formam uma rede hexagonal (com base de dois pontos) de tamanho diferente e rotacionada de 30° em relação à real. Assim, um tubo *armchair* possui rede recíproca *zig-zag* e vice-versa (Figura 8).

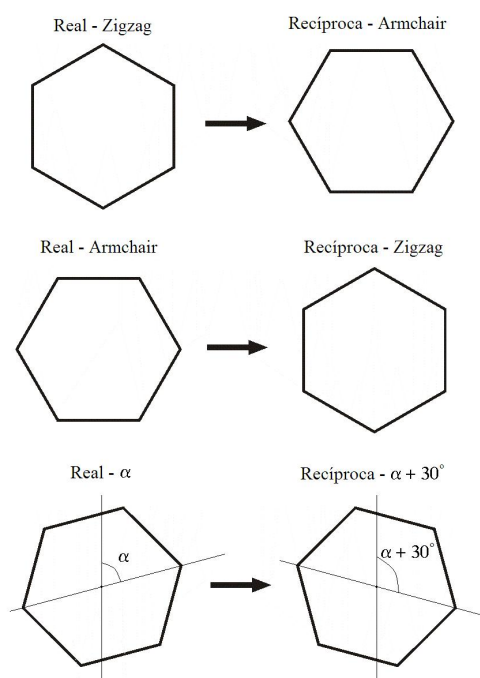


Figura 8: Redes real e recíproca da estrutura hexagonal.

3.3 Propriedades eletrônicas

Nanotubos de carbono possuem uma relação singular entre sua geometria e suas propriedades eletrônicas. Tal relação se origina a partir da estrutura eletrônica do grafeno e das condições de contorno impostas pela curvatura do SWNT nos vetores de onda. Esses dois pontos são discutidos nos próximos tópicos desta seção.

3.3.1 Estrutura eletrônica do grafeno

Cada um dos dois carbonos inequivalentes da rede hexagonal possui um elétron π . Estes dão origem às bandas π (ligante) e π^* (anti-ligante). As relações de dispersão correspondentes podem, em boa aproximação, ser analiticamente calculadas pelo método

de Tight-Binding [10], dando como resultado:

$$E_{g2D}(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t\omega(\vec{k})}{1 \pm s\omega(\vec{k})}, \quad (3.11)$$

sendo $\omega(\vec{k})$ dado por:

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cdot \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (3.12)$$

Aqui ϵ_{2p} é a energia do orbital 2p, t e s são, respectivamente, as integrais de transferência e overlap:

$$t = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) | \hat{H} | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R} - \frac{1}{2}\vec{a}_1 - \frac{1}{2}\vec{a}_2) \rangle \quad (3.13)$$

$$s = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R} - \frac{1}{2}\vec{a}_1 - \frac{1}{2}\vec{a}_2) \rangle, \quad (3.14)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano do grafeno e φ_A e φ_B são os orbitais π dos átomos do tipo 1 e 2, respectivamente (Figura 5).

A fim de reproduzir, nas proximidades do ponto K, resultados obtidos com métodos *ab initio* [4], os parâmetros $\epsilon_{2p} = 0$, $t = -3.033eV$ e $s = 0.129$ serão utilizados a seguir. Na Figura 9 temos as relações de dispersão sobre toda a primeira zona de Brillouin e sobre os eixos de alta simetria ΓM , ΓK e MK .

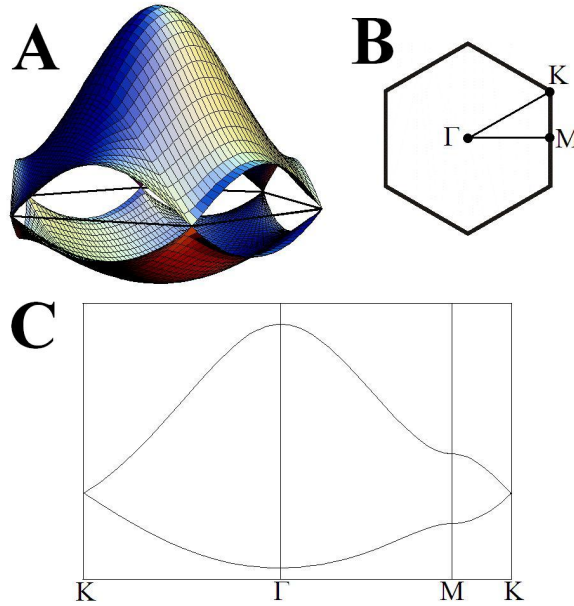


Figura 9: (A) Estrutura eletrônica do grafeno mostrada em toda zona de Brillouin (Painel (B)) e ao longo das linhas de alta simetria (C).

A banda π , menos energética, é totalmente preenchida pelos dois elétrons π . Pode-se

mostrar [4] que a densidade de estados no nível de Fermi (no ponto K onde as bandas se tocam) é nula, levando à conclusão de que a folha de grafeno é semicondutora de *gap* nulo.

3.3.2 Estrutura eletrônica do SWNT

A estrutura eletrônica do SWNT pode ser calculada a partir da estrutura do grafeno, aplicando-se as condições de contorno impostas pela curvatura do tubo. Considerando o retângulo OAB'B da Figura 5 como a célula unitária, os vetores da rede recíproca serão dados por:

$$\begin{cases} \vec{K}_1 \cdot \vec{C}_h = 2\pi \\ \vec{K}_1 \cdot \vec{T} = 0 \\ \vec{K}_2 \cdot \vec{C}_h = 0 \\ \vec{K}_2 \cdot \vec{T} = 2\pi \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) & |\vec{K}_1| = \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} \\ \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2) & |\vec{K}_2| = \frac{2\pi}{|\vec{T}|} \end{cases} \quad (3.15)$$

Um vetor \vec{k} qualquer nesta rede recíproca pode ser escrito como:

$$\vec{k} = q\vec{K}_1 + p\vec{K}_2, \quad (3.16)$$

onde q é quantizado pela relação:

$$q|\vec{K}_1| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad i\lambda = |\vec{C}_h| \rightarrow q = i, \quad (3.17)$$

com $i = 0, 1, 2, \dots, N-1$. Isso porque $N\vec{K}_1$ é um vetor da rede recíproca do grafeno e, assim, dois vetores que diferem por $N\vec{K}_1$ serão equivalentes. Para um tubo de comprimento infinito, p terá um espectro contínuo preenchendo o intervalo $-\frac{1}{2} < p \leq \frac{1}{2}$.

As relações de dispersão do SWNT são obtidas substituindo-se 3.16 em 3.11:

$$E_q(p) = E_{g2D}(q\vec{K}_1 + p\vec{K}_2). \quad (3.18)$$

Se as linhas de corte, determinadas no espaço recíproco por 3.16 e 3.17, passarem no ponto K da rede recíproca do grafeno, onde as bandas são degeneradas, o tubo poderá ser metálico, ou semicondutor de *gap* nulo, dependendo da densidade de estados neste valor de energia. Neste caso, o caráter semicondutor ou metálico será determinado pelo efeito de curvatura do tubo, o qual não entra de maneira direta nos cálculos acima expostos. A condição para que uma linha de corte passe no ponto K é que o vetor \vec{YK} (ver Figura

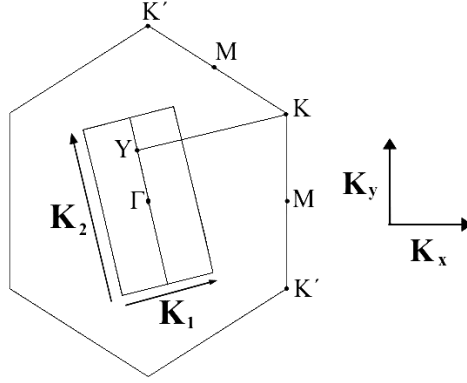


Figura 10: Condição para que uma linha de corte passe no ponto K da zona de Brillouin.

10) seja um múltiplo inteiro de \vec{K}_1 . Sendo:

$$\vec{YK} = \frac{2n + m}{3} \vec{K}_1, \quad (3.19)$$

a condição fica:

$$\frac{2n + m}{3} = \text{inteiro} \quad \rightarrow \quad n - m = \text{múltiplo de } 3 \quad (3.20)$$

Tubos com $n - m \neq 3$ e diâmetro muito pequeno apresentam comportamento metálico, devido ao efeito de curvatura [11]. Em tais tubos, os átomos de carbono sofrem uma forte re-hibridação, a qual se distancia consideravelmente da condição ideal sp^2 , acarretando o comportamento metálico que é facilmente mostrado através de cálculos *ab initio*.

A fim de ilustrar melhor os resultados desta seção, a estrutura eletrônica dos tubos de alta simetria (n, n) (*armchair*) e $(n, 0)$ (*zigzag*) será discutida em mais detalhes.

3.3.2.1 Tubos armchair (n, n)

Para os tubos armchair (n, n) teremos

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2) = \frac{2\pi}{na\sqrt{3}} \hat{i} \quad (3.21)$$

$$\vec{K}_2 = \frac{n}{N}(\vec{b}_1 - \vec{b}_2) = \frac{2\pi}{a} \hat{j}, \quad (3.22)$$

onde \hat{i} e \hat{j} são os vetores cartesianos canônicos. O vetor \vec{k} da rede recíproca é escrito como:

$$\vec{k} = q\vec{K}_1 + p\vec{K}_2 = k_x \hat{i} + k_y \hat{j}, \quad (3.23)$$

com

$$\begin{cases} k_x = q \frac{2\pi}{na\sqrt{3}} \\ k_y = p \frac{2\pi}{a}, \end{cases} \quad \begin{cases} q = 1, 2, \dots, 2n \\ -\frac{1}{2} < p \leq \frac{1}{2} \end{cases}. \quad (3.24)$$

Desta forma, as relações de dispersão para a energia no nanotubo *armchair* ficam, para $s=0$ [4]:

$$\varepsilon_q(p) = E_q^{armchair}(p) - \epsilon_{2p} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos(p\pi) + 4 \cos^2(p\pi)}. \quad (3.25)$$

Existem $2n$ níveis para a banda de valência (sinal negativo) que se manifestam através de $n - 1$ níveis duplamente degenerados e dois não degenerados. O mesmo ocorre para a banda de condução (sinal positivo). Estas degenerescências são explicadas pelo fato de que o arco $\frac{q\pi}{n}$ assume os valores $\frac{\pi}{n}, \frac{2\pi}{n}, \dots, \pi, \pi + \frac{\pi}{n}, \pi + \frac{2\pi}{n}, \dots, 2\pi$. À exceção de π e 2π , cada arco $\frac{q\pi}{n}$ no 1º (2º) terá um correspondente no 4º (3º) com o mesmo valor de cosseno. Como exemplo mostramos as bandas π do tubo (7, 7) na Figura 11.

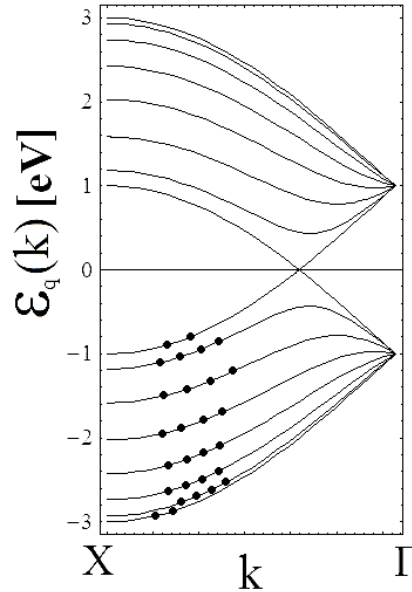


Figura 11: Bandas de valência e condução para os elétrons π para o nanotubo (7, 7). O número de pontos em cada nível determina a ocupação no estado fundamental.

Pode-se mostrar que os níveis correspondentes a $q = n$ nas bandas de valência e condução se tocam para $p = \frac{1}{3}$ no valor $\varepsilon_q(p) = 0$, mostrando assim que todos os tubos (n, n) possuem um *gap* nulo na temperatura $T = 0$ sendo condutores na temperatura ambiente.

3.3.2.2 Tubos zigzag ($n, 0$)

Neste caso

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(2\vec{b}_1 + \vec{b}_2) = \frac{\pi}{na}(\sqrt{3}\hat{i} + \hat{j}) \quad (3.26)$$

$$\vec{K}_2 = -\frac{n}{N}\vec{b}_2 = \frac{\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\hat{i} - \hat{j}\right), \quad (3.27)$$

resultando em

$$\begin{cases} k_x = q\frac{\pi\sqrt{3}}{na} + p\frac{\pi\sqrt{3}}{3a} \\ k_y = q\frac{\pi}{na} - p\frac{\pi}{a}, \end{cases} \quad \begin{cases} q = 1, 2, \dots, 2n \\ -\frac{1}{2} < p \leq \frac{1}{2} \end{cases}. \quad (3.28)$$

Destas equações obtemos:

$$\varepsilon_q(p) = E_q^{zigzag}(p) - \epsilon_{2p} = \pm t\sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{q\pi}{n}\right)\cos(p\pi) + 4\cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right)}, \quad (3.29)$$

onde também temos $n-1$ estados duplamente degenerados e 2 não degenerados como nos tubos (n, n) . No ponto Γ , a energia é determinada pelo valor de $\cos^2(q\pi/n)$, ocorrendo uma degenerescência dupla e $\frac{n-1}{2}$ quádruplas para n ímpar, e duas duplas e $\frac{n-2}{2}$ quádruplas para n par. No caso n par, uma destas duas degenerescências duplas é composta por dois níveis totalmente localizados em $\varepsilon_q(p) = \pm t$ correspondentes a $q = \frac{n}{2}$ e $q = \frac{3n}{2}$. No ponto X , só teremos bandas se tocando em $\varepsilon_q(p) = 0$ se houver um arco $\frac{q\pi}{n} = \frac{2\pi}{3}$, ou seja, se n é múltiplo de 3. Se $n \neq 3i$, pode-se mostrar que os *gaps* G serão dados por:

$$E_{gap} = 2t\sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\pi}{2n}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\pi}{2n}\right)} \rightarrow n \text{ ímpar} \quad (3.30)$$

$$E_{gap} = 2t\sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) + 4\cos^2\left(\frac{2\pi}{n}\right)} \rightarrow n \text{ par}$$

Para os casos $n = 3p + 1$ e $n = 3p + 2$, podemos mostrar que os níveis com $|\varepsilon_q(0)|$ mínimo ocorrem para $q = 2p + 1$. Assim, a energia do *gap* é dada por:

$$E_{gap} = 2t\sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{2p+1}{n}\pi\right) + 4\cos^2\left(\frac{2p+1}{n}\pi\right)} \quad (3.31)$$

Mostramos na Figura 12(a) e (b) as bandas para os elétrons π para os tubos $(11, 0)$ e $(12, 0)$, respectivamente.

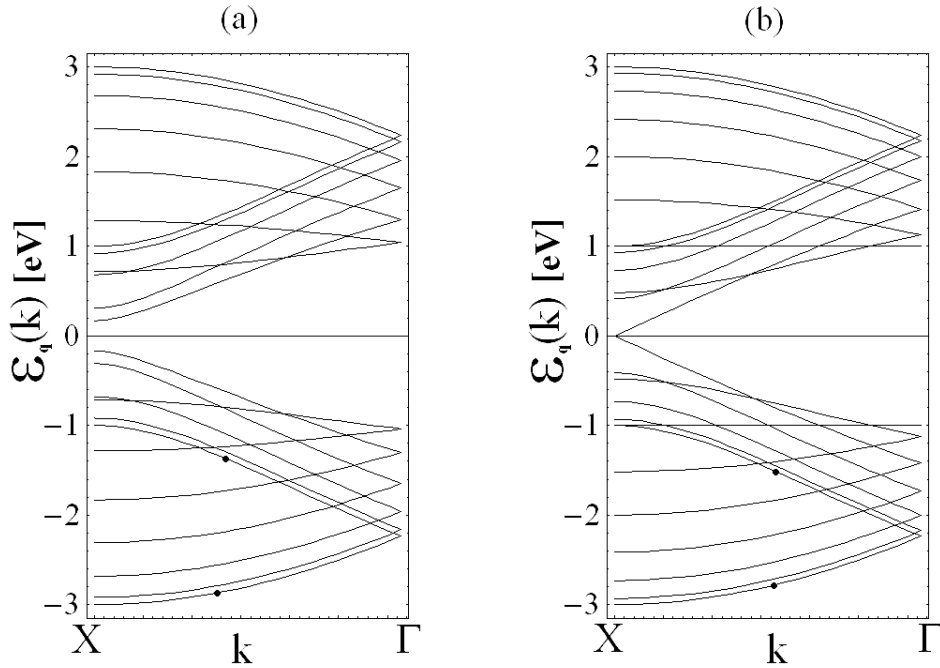


Figura 12: Bandas para os elétrons π para os tubos (11, 0) (a) e (12, 0) (b). Os níveis da banda de valência marcados com um ponto são, no estado fundamental, ocupados por 2 elétrons. Os demais níveis da banda de valência são duplamente degenerados e ocupados por 4 elétrons no estado fundamental.

3.4 Aplicações e potencialidades

Nanotubos de carbono apresentam propriedades eletrônicas e estruturais peculiares e têm sido um objeto de estudo que gera um crescente número de trabalhos científicos e registros de patentes. O interesse nessas estruturas transpõe de longe a barreira da curiosidade, devido ao seu enorme número de possíveis aplicações. Há propostas na literatura para se utilizá-los como emissores de campo, capacitores entre outras aplicações em nanoeletrônica [12–14].

Aplicações biológicas ainda necessitam de mais estudos e protocolos acerca da toxicidade dos tubos precisam ser mais discutidos. No entanto, o uso dos nanotubos como entregadores de drogas para o organismo humano e como sensores ou agentes de extração de substâncias tóxicas já são estudados [15, 16].

Nanotubos de carbono são ótimos candidatos para se tornarem novos materiais na construção de células de combustível, armazenando hidrogênio ou outros gases [17]. Suas excelentes propriedades mecânicas são ainda utilizadas em compósitos [18].

Apesar da enorme dedicação de inúmeros pesquisadores no mundo ao estudo dos nanotubos de carbono, ainda há muito a se fazer. Métodos seletivos de síntese, aprimoramento

de métodos de caracterização e realização de experimentos com nanotubos individuais, entre outros problemas, ainda são desafios a serem vencidos pela comunidade científica [1].

4 *Os Trihalometanos*

4.1 Introdução

A água é essencial para o ser humano e a purificação desta é perseguida há séculos. Esse processo evoluiu desde a simples fervura, praticada desde não menos que 2500 anos atrás, até sistemáticos processos físicos e químicos hoje utilizados [19]. Em 1880, os trabalhos de Pasteur acabaram com a errada crença de que as doenças eram transmitidas por meio de odores e revelou a necessidade de se tratar a água para atacar os microorganismos presentes nela.

Dentre os vários procedimentos realizados hoje para se descontaminar a água, a utilização de cloro é um dos mais importantes e usados. Porém, tal processo pode resultar na formação de subprodutos, como os trihalometanos (THMs), em estágios posteriores. O caráter tóxico de tais substâncias torna necessária a prevenção de sua formação ou até mesmo sua extração [20].

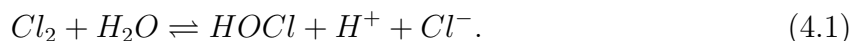
Recentemente foi proposta, na literatura, a utilização de MWNTs na extração de THMs [21] e obteve-se resultados mais promissores que o carvão ativado, o qual é o material mais utilizado para esta tarefa. Diante deste contexto nasceu o interesse de se realizar o presente trabalho que estuda a interação entre os mais importantes THMs e os SWNTs. Para isso serão realizadas simulações computacionais cuja metodologia será descrita no próximo capítulo. Neste capítulo serão discutidos de maneira sucinta os princípios do uso de cloro no tratamento da água e o processo de formação dos THMs, além dos potenciais tóxicos destes compostos.

4.2 A cloração da água

A descontaminação da água consiste em destruir os microorganismos patológicos presentes nela, inativá-los, ou ambos. O uso de cloro destina-se a destruir esses microor-

ganismos ou alterar as propriedades da água oxidando compostos presentes nela, criando assim um ambiente menos adequado para esses agentes ofensivos à saúde humana [19].

O cloro pode ser adicionado à água por meio do Cl_2 , levando à reação:

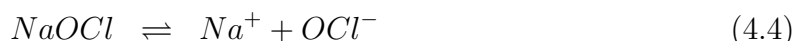
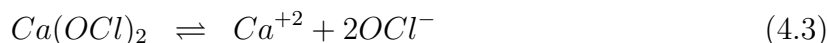


Esta reação ocorre em décimos de segundo à temperatura ambiente e quando o pH é superior a 4, o equilíbrio se desloca para a direita [22]. O ácido hipocloroso ($HOCl$) formado se dissocia rapidamente em:



Tal ácido é que controla a capacidade desinfetante do cloro. A forma não dissociada predomina em soluções com pH menor que 6. Como as águas de abastecimento possuem pH no intervalo de 5 a 10, o cloro predomina nas formas $HOCl$ e OCl^- , as quais são chamadas de cloro residual livre [19].

Uma outra forma de introduzir o cloro é através dos hipocloritos de sódio e cálcio que se ionizam em solução aquosa por meio de:



O equilíbrio do OCl^- com os íons H^+ presentes na solução pode levar à formação de $HOCl$ ou HCl , dependendo do pH da solução.

A presença de amônia ou de seus derivados levam ainda à formação de cloraminas (NCl_3 , $NHCl_2$ e NH_2Cl) que podem ter papel importante no processo de desinfecção da água [19]. Estes e outros aspectos relevantes, como a presença de ferro, manganês e nitritos, fogem ao interesse do presente trabalho e não serão discutidos.

É relevante citar que ainda não se conhece completamente o mecanismo pelo qual o cloro atua na desinfecção, apesar de haver hipóteses de que o $HOCl$ reaja com enzimas importantes para a célula bacteriana, provocando assim sua morte [23].

4.3 Formação e riscos dos THMs

Detritos de matéria orgânica introduzem uma série de substâncias na água, como ácidos fúlvicos e húmicos. Tais compostos normalmente possuem radicais cetona ($>$

$C = O$) que reagem com compostos clorados formando $CHCl_3$ [19]. Esse processo é exemplificado pelas equações abaixo:



A presença de brometos e iodetos podem levar à formação de outros THMs como $CHBrCl_2$, $CHBr_2Cl$, $CHBr_3$, $CHCl_2I$, $CHClI_2$ e CHI_3 . No entanto, os mais comuns são os quatro que envolvem cloro e/ou bromo, sendo que o termo THM é normalmente reservado para essas quatro formas.

Quanto à toxicidade dos THMs, foi comprovado que eles induzem câncer de fígado, tireóide e rins em camundongos. Já em seres humanos, foram verificadas associações positivas entre a ingestão destas substâncias e o câncer de estômago, cólon, bexiga e reto, mas nenhuma prova concreta foi obtida [24]. Em caráter preventivo, vários países possuem legislação delimitando a quantidade destes compostos na água doméstica. O pioneirismo foi da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), que em 1979 estabeleceu o limite de $100\mu g/L$ [25]. Outros como, Canadá, Alemanha, Holanda e França estabeleceram os limites de $350\mu g/L$, $25\mu g/L$, $75\mu g/L$ e $10\mu g/L$, respectivamente [26]. No Brasil é estabelecido o limite de $100\mu g/L$ pela Portaria número 36 de 19/01/90, do Ministério da Saúde, que passou a vigorar em 23/01/92 [27].

Atualmente segue-se duas linhas no que se trata dos THMs: procurar meios de evitar sua formação e a extração dos THMs já produzidos. O material mais utilizado na extração é o carvão ativado. Contudo, o meio filtrante tem de ser constantemente regenerado para manter a eficiência de remoção, o que constitui uma desvantagem do método [19].

4.4 Propriedades física dos THMs

Os THMs são derivados do metano, sendo três dos quatro átomos de hidrogênio substituídos por halogênios. Essas moléculas apresentam hibridação muito próxima à sp^3 presente no CH_4 . Deste modo, espera-se que tais espécies apresentem alta estabilidade. Na Figura 13 é mostrada a estrutura do clorofórmio ($CHCl_3$), assim como as distâncias e ângulos de ligação para a molécula isolada. Nota-se que os ângulos diferem muito pouco do ângulo entre as ligações no metano, que é de $109,5^\circ$.

Na Figura 14 são mostrados os níveis energéticos da molécula próximos ao nível de Fermi ($E = 0$). O HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*, que significa

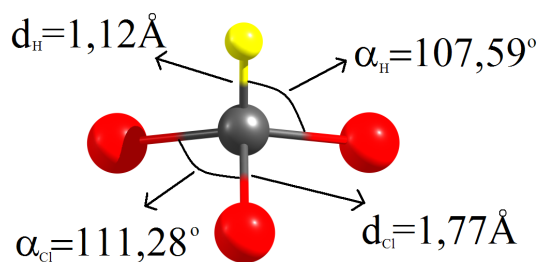


Figura 13: Estrutura da molécula $CHCl_3$.

o mais alto orbital molecular ocupado) se localiza em $E_{HOMO} = -1,23eV$, enquanto o LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, que significa o mais baixo orbital molecular desocupado) se localiza em $E_{LUMO} = +4,13eV$. Desta forma o *gap* HOMO-LUMO fica em $5,36eV$.

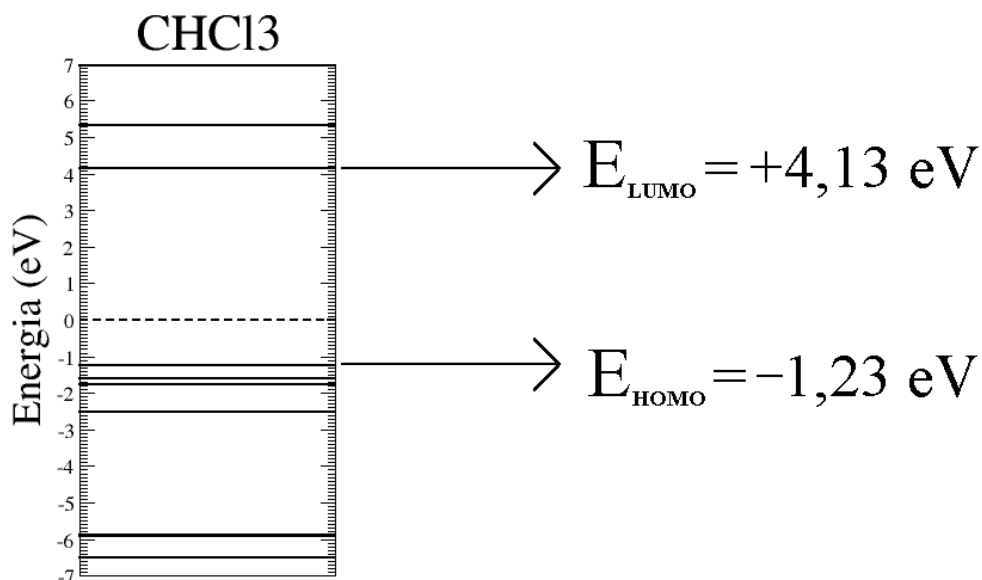


Figura 14: Níveis de energia do $CHCl_3$.

As energias de ligação mostram que a estrutura molecular é bastante estável. Essas energias são obtidas a partir de cálculos de primeiros princípios cujo método e demais parâmetros são discutidos nos próximos dois capítulos. A energia de ligação entre o hidrogênio e o resto da estrutura é de $-5,90 eV$, ao passo que um átomo de cloro se liga ao resto da estrutura com um saldo energético de $-4,69 eV$. Já o saldo total de energia para a construção da molécula (energia da molécula formada menos o somatório das energias dos átomos isolados) alcança o valor de $-20,28 eV$.

5 *Metodologia*

5.1 Introdução

O problema de um sistema em escala atômica é fundamentalmente quântico. Todas as propriedades do sistema podem ser extraídas da função de onda Ψ do sistema, que é a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$\hat{H}\Psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi, \quad (5.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano. A função de onda é, ainda, sujeita às condições de contorno apropriadas. Para potenciais independentes do tempo é possível separar o tempo das coordenadas das partículas. A parte espacial é expandida em termos de uma base formada pelo conjunto completo das autofunções de um operador hermitiano, comumente o próprio hamiltoniano (equação de Schrödinger independente do tempo) [2].

É possível resolver a equação de Schrödinger analiticamente para até duas partículas. Além disso, é possível obter soluções numéricas, desde que o número de partículas não seja muito grande. Para sólidos, e geralmente para moléculas, a adoção de métodos aproximados é inevitável.

A resolução de tal problema é desejada desde os primeiros anos após o desenvolvimento dos alicerces da mecânica quântica que é lecionada até hoje nos cursos de física. Muitos métodos foram desenvolvidos desde então. Porém, inicialmente, a maioria destes não teve sua potencialidade explorada como deveria devido à grande carga de cálculo que exigiam.

Tal barreira foi transposta nos últimos anos com o advento dos computadores e sua crescente capacidade de processamento. Neste capítulo iremos apresentar os métodos e aproximações implementadas no código SIESTA, que foi utilizado em todos os cálculos deste trabalho.

5.2 Aproximação de Born-Openheimer

O hamiltoniano para uma molécula ou sólido é:

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_j}^2 \quad (5.2)$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j'} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i'} \frac{Z_i Z_{i'}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_{i'}|} - \sum_i \sum_j \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right\}$$

$$= \hat{T}_I + \hat{T}_E + \hat{U}_{EE} + \hat{U}_{II} + \hat{U}_{EI}, \quad (5.3)$$

onde:

$$\begin{aligned} \hat{T}_I &\rightarrow \text{energia cinética dos íons,} \\ \hat{T}_E &\rightarrow \text{energia cinética dos elétrons,} \\ \hat{U}_{EE} &\rightarrow \text{interação elétron - elétron,} \\ \hat{U}_{II} &\rightarrow \text{interação íon - íon,} \\ \hat{U}_{EI} &\rightarrow \text{interação elétron - íon.} \end{aligned}$$

O hamiltoniano eletrônico é definido por:

$$\hat{H}_E = \hat{T}_E + \hat{U}_{EE} + \hat{U}_{EI}. \quad (5.4)$$

Nota-se que:

$$[\hat{H}_E, \vec{R}_i] = 0. \quad (5.5)$$

Deste modo, pode-se escolher um conjunto de autofunções simultâneas dos operadores \vec{R}_i e \hat{H}_E [2]. Escreve-se, então:

$$\hat{H}_E \psi_N(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \varepsilon_N(\vec{R}_j) \psi_N(\vec{r}_i, \vec{R}_j), \quad (5.6)$$

Onde N identifica o autoestado de energia. Por outro lado:

$$\hat{H} \Psi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E_M \Psi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_j). \quad (5.7)$$

Como $\psi_N(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$ é um conjunto completo para as coordenadas eletrônicas:

$$\Psi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \sum_N \phi_{MN}(\vec{R}_j) \psi_N(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (5.8)$$

Substituindo-se na equação anterior:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_M &= (\hat{T}_I + \hat{U}_{II} + \hat{H}_E)\Psi_M \\ &= \sum_N (\hat{U}_{II} + \varepsilon_N)\phi_{MN}(\vec{R}_j)\psi_N(\vec{r}_i, \vec{R}_j) + \hat{T}_I\Psi_M.\end{aligned}\quad (5.9)$$

Mas

$$\begin{aligned}\hat{T}_I\Psi_M &= -\sum_N \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 [\phi_{MN}\psi_N] \\ &= -\sum_N \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \left\{ [\nabla_{\vec{R}_i}^2 \phi_{MN}] \psi_N + \phi_{MN} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \psi_N + 2[\nabla_{\vec{R}_i} \phi_{MN}] \cdot [\nabla_{\vec{R}_i} \psi_N] \right\}\end{aligned}\quad (5.10)$$

Considerando os dois últimos termos desprezíveis, obtém-se:

$$[\hat{T}_I + \hat{U}_{II} + \varepsilon_N]\phi_{MN} = E_M\phi_{MN}.\quad (5.11)$$

Esta é aproximação de Born-Oppenheimer (BO) [28], que é utilizada como ponto de partida em praticamente todos os métodos *ab initio* e em muitos outros modelos na física. Ela desacopla o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos. A energia eletrônica $\varepsilon_N(\vec{R}_i)$, determinada para uma dada configuração dos \vec{R}_i , entra na descrição do movimento nuclear como um termo de um potencial efetivo. Os núcleos são tratados de maneira clássica. Busca-se um mínimo deste potencial, resolvendo a equação 5.10 por algoritmos clássicos de integração e pelas leis de Newton.

5.3 Teoria do orbital molecular

A idéia básica da Teoria do Orbital Molecular (TOM) [29] é obter a função de onda eletrônica de uma molécula numa aproximação que considera que há uma função de onda para o estado de cada elétron. Tal procedimento resulta em métodos como os de *Hartree* e *Hartree-Fock* (este último tratado aqui). Eles consistem, basicamente, na transformação de um problema de N corpos em, de certo modo, N problemas de um corpo. O preço a se pagar é a ausência de energias sem análogo clássico: troca e correlação no caso de *Hartree* e correlação no caso de *Hartree-Fock*. Tais energias serão definidas e discutidas adiante. A correção de tal problema é obtida, como se verá mais a frente, pela Teoria do Funcional da Densidade.

Para cada elétron, tem-se o ket:

$$|\alpha_i\rangle, \quad (5.12)$$

onde α representa o estado e i identifica a partícula que o ocupa. Tal é chamado de orbital molecular (OM). A inclusão do spin resulta no spin-orbital molecular (SOM):

$$|\alpha_i, \gamma\rangle, \quad (5.13)$$

onde γ representa o estado de spin:

$$\gamma = \begin{cases} \uparrow \\ \downarrow \end{cases} \quad (5.14)$$

Por simplicidade, supõe-se que γ está implícito em α . Desta forma, o estado do sistema eletrônico já normalizado e satisfazendo o princípio de Pauli é representado pelo ket $|A\rangle$:

$$|A\rangle = (N!)^{\frac{1}{2}} \hat{\Lambda} |X\rangle, \quad |X\rangle = |1_1\rangle |2_2\rangle \dots |N_N\rangle \quad (5.15)$$

onde N é o número de elétrons e $\hat{\Lambda}$ é o operador anti-simetrizador (em relação a todos os elétrons).

Pode-se, ainda, escrever $|A\rangle$ em termos do determinante de Slater:

$$|A\rangle = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} |1_1\rangle & |2_1\rangle & \dots & |N_1\rangle \\ |1_2\rangle & |2_2\rangle & \dots & |N_2\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |1_N\rangle & |2_N\rangle & \dots & |N_N\rangle \end{vmatrix}. \quad (5.16)$$

O operador $\hat{\Lambda}$ pode ser escrito como:

$$\hat{\Lambda} = \frac{1}{N!} \sum_P \lambda_P \hat{P}, \quad (5.17)$$

onde \hat{P} é um operador de permutação e λ_P é a paridade de \hat{P} , ou seja, $(-1)^{\epsilon_P}$ onde ϵ_P é o número de transposições de pares envolvidas em \hat{P} .

Neste ponto, é importante fazer algumas observações. A primeira delas é que:

$$\begin{aligned} \hat{\Lambda} \hat{P} &= \frac{1}{N!} \sum_Q \lambda_Q \hat{Q} \hat{P} = \frac{1}{N!} \lambda_P \sum_Q \lambda_P \lambda_Q \hat{Q} \hat{P} \\ &= \frac{1}{N!} \lambda_P \sum_R \lambda_R \hat{R} = \lambda_P \hat{\Lambda}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Analogamente:

$$\hat{P}\hat{\Lambda} = \lambda_P\hat{\Lambda} = \hat{\Lambda}\hat{P}. \quad (5.19)$$

Assim:

$$\hat{\Lambda}^2 = \frac{1}{N!} \sum_P \lambda_P \hat{P}\hat{\Lambda} = \frac{1}{N!} \left(\sum_P \lambda_P^2 \right) \hat{\Lambda} = \hat{\Lambda}. \quad (5.20)$$

Ou seja, $\hat{\Lambda}$ é um operador idempotente. Outro fato interessante é que, fazendo uma transformação linear:

$$A'_{i\alpha} \equiv |\alpha'_i\rangle = \sum_{\beta} |\beta_i\rangle M_{\beta\alpha} \equiv \sum_{\beta} A_{i\beta} M_{\beta\alpha} \\ \mathbf{A}' = \mathbf{A}\mathbf{M}, \quad (5.21)$$

sendo \mathbf{A}' , \mathbf{A} e \mathbf{M} , as matrizes de elementos $A'_{i\alpha}$, $A_{i\beta}$ e $M_{\beta\alpha}$, respectivamente, chega-se ao resultado:

$$|A'\rangle = (\det\mathbf{M})|A\rangle. \quad (5.22)$$

Obviamente, $|A'\rangle$ e $|A\rangle$ representam a mesma situação física. Como $|\alpha_i\rangle$ são LI, é sempre possível achar uma transformação \mathbf{M} que leva a um conjunto $|\alpha'_i\rangle$ ortonormal:

$$\langle\alpha'_i|\beta'_j\rangle = \delta_{ij}, \quad (5.23)$$

o qual será utilizado daqui em diante.

O hamiltoniano eletrônico é:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (5.24)$$

em que:

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}}. \quad (5.25)$$

Sendo a soma em A, sobre os núcleos. A energia fica:

$$E\{A\} = \langle A|\hat{H}|A\rangle = \sum_i \langle A|\hat{h}_i|A\rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j;i \neq j} \langle A|\frac{1}{r_{ij}}|A\rangle. \quad (5.26)$$

Temos:

$$\langle A|\hat{h}_i|A\rangle = N! \langle \hat{\Lambda}X|\hat{h}_i\hat{\Lambda}|X\rangle = \frac{1}{N!} \sum_P \langle \hat{P}X|\hat{h}_i|\hat{P}X\rangle = \\ = \frac{(N-1)!}{N!} \sum_{\alpha} \langle \alpha_i|\hat{h}_i|\alpha_i\rangle = \frac{(N-1)!}{N!} \sum_{\alpha} h_{\alpha}. \quad (5.27)$$

De modo que:

$$\sum_i \langle A | \hat{h}_i | A \rangle = \sum_\alpha h_\alpha \quad \text{com} \quad h_\alpha = \langle \alpha | \hat{h} | \alpha \rangle. \quad (5.28)$$

O outro termo fica;

$$\langle A | \frac{1}{r_{ij}} | A \rangle = N! \langle X | \frac{1}{r_{ij}} \hat{\Lambda} | X \rangle = \sum_P \lambda_P \langle X | \frac{\hat{P}}{r_{ij}} | X \rangle. \quad (5.29)$$

Mas

$$\langle X | \frac{\hat{P}}{r_{ij}} | X \rangle = 0, \quad (5.30)$$

exceto quando \hat{P} é a identidade, ou permuta somente i e j . Assim:

$$\begin{aligned} \langle A | \frac{1}{r_{ij}} | A \rangle &= \langle \alpha_i | \langle \beta_j | \frac{1}{r_{ij}} | \beta_j \rangle | \alpha_i \rangle - \langle \alpha_i | \langle \beta_j | \frac{1}{r_{ij}} | \alpha_j \rangle | \beta_i \rangle = \\ &= \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} (J_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta}). \end{aligned} \quad (5.31)$$

Isso resulta em:

$$\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j;i \neq j} \langle A | \frac{1}{r_{ij}} | A \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j;i \neq j} (J_{??} - K_{??}), \quad (5.32)$$

sendo que cada $J_{\alpha\beta}$ aparece quatro vezes ($?? = \alpha\beta$ quaisquer), correspondendo aos pares $|\alpha+\rangle$ e $|\beta+\rangle$, $|\alpha-\rangle$ e $|\beta-\rangle$, $|\alpha+\rangle$ e $|\beta-\rangle$ e $|\alpha-\rangle$ e $|\beta+\rangle$. Cada $K_{\alpha\beta}$ aparece só duas vezes, pois os termos em $|\alpha+\rangle$ e $|\beta-\rangle$ e $|\alpha-\rangle$ e $|\beta+\rangle$ se anulam. Assim:

$$E\{A\} = 2 \sum_\alpha h_\alpha + \sum_{\alpha,\beta} (2J_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta}), \quad (5.33)$$

com:

$$h_\alpha = \langle \alpha | \hat{h} | \alpha \rangle$$

$$J_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \langle \beta | \frac{1}{r} | \beta \rangle | \alpha \rangle \quad (5.34)$$

$$K_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \langle \beta | \frac{1}{r} | \alpha \rangle | \beta \rangle.$$

É conveniente definir os operadores:

$$\hat{J}_\beta | \alpha \rangle = \langle \beta | \frac{1}{r} | \beta \rangle | \alpha \rangle \quad (5.35)$$

$$\hat{K}_\beta | \alpha \rangle = \langle \beta | \frac{1}{r} | \alpha \rangle | \beta \rangle, \quad (5.36)$$

com:

$$J_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{J}_\beta | \alpha \rangle = \langle \beta | \hat{J}_\alpha | \beta \rangle \quad (5.37)$$

$$K_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{K}_\beta | \alpha \rangle = \langle \beta | \hat{K}_\alpha | \beta \rangle. \quad (5.38)$$

5.4 Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock busca os melhores OM para a solução aproximada $|A\rangle$ [29]. Para isso, faz-se uso do princípio variacional sobre o funcional da energia $E\{A\}$. Uma variação $|\delta\alpha\rangle$ em cada orbital fará a energia E variar de:

$$\delta E = 2 \sum_{\alpha} \delta h_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} (2\delta J_{\alpha\beta} - \delta K_{\alpha\beta}). \quad (5.39)$$

Há, porém, os vínculos:

$$\langle \delta\alpha | \beta \rangle + \langle \alpha | \delta\beta \rangle = 0 \quad (5.40)$$

que, através dos multiplicadores de Lagrange $-2\epsilon_{\alpha\beta}$, transformam δE em $\delta E'$:

$$\begin{aligned} \delta E' &= 2 \sum_{\alpha} \langle \delta\alpha | \left[\hat{h} + \sum_{\beta} (2\hat{J}_{\beta} - \hat{K}_{\beta}) \right] | \alpha \rangle \\ &+ 2 \sum_{\alpha} \langle \alpha | \left[\hat{h} + \sum_{\beta} (2\hat{J}_{\beta} - \hat{K}_{\beta}) \right] | \delta\alpha \rangle \\ &- 2 \sum_{\alpha\beta} [\langle \delta\alpha | \beta \rangle + \langle \alpha | \delta\beta \rangle]. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Permutando α e β no segundo termo do último somatório:

$$\begin{aligned} \delta E' &= 2 \sum_{\alpha} \langle \delta\alpha | \left\{ \left[\hat{h} + \sum_{\beta} (2\hat{J}_{\beta} - \hat{K}_{\beta}) \right] | \alpha \rangle - \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} | \beta \rangle \right\} \\ &+ 2 \sum_{\alpha} \left\{ \langle \alpha | \left[\hat{h} + \sum_{\beta} (2\hat{J}_{\beta} - \hat{K}_{\beta}) \right] - \sum_{\beta} \epsilon_{\beta\alpha} \langle \beta | \right\} | \delta\alpha \rangle. \end{aligned} \quad (5.42)$$

A condição $\delta E' = 0$ de mínimo dá:

$$\left[\hat{h} + \sum_{\beta} (2\hat{J}_{\beta} - \hat{K}_{\beta}) \right] | \alpha \rangle = \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} | \beta \rangle \quad (5.43)$$

$$\left[\hat{h}^* + \sum_{\beta} (2\hat{J}_{\beta}^* - \hat{K}_{\beta}^*) \right] | \alpha \rangle = \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta}^* | \beta \rangle. \quad (5.44)$$

Considerando a hermiticidade de \hat{h} , \hat{J}_β e \hat{K}_β , chega-se a:

$$\sum_{\beta} |\beta\rangle (\epsilon_{\alpha\beta} - \epsilon_{\beta\alpha}^*) = 0. \quad (5.45)$$

Como $|\beta\rangle$ é um conjunto LI, tem-se $\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_{\beta\alpha}^*$.

Pode-se definir o operador de interação \hat{G} e o hamiltoniano de Hartree-Fock \hat{F} por:

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{G} \quad \hat{G} = \sum_{\beta} (2\hat{J}_\beta - \hat{K}_\beta). \quad (5.46)$$

Assim, os melhores OM são dados por:

$$\hat{F}|\alpha\rangle = \sum_{\beta} \epsilon_{\beta\alpha} |\beta\rangle, \quad (5.47)$$

ou em forma matricial:

$$F \cdot [\alpha] = [\alpha] \cdot E. \quad (5.48)$$

Fazendo uma transformação unitária em $[\alpha]$:

$$[\alpha'] = [\alpha] \cdot U \quad U \cdot U^\dagger = I, \quad (5.49)$$

onde I é a identidade:

$$F \cdot [\alpha] = [\alpha] \cdot E \quad \rightarrow \quad F \cdot [\alpha'] = [\alpha'] \cdot \{U^\dagger \cdot E \cdot U\} = [\alpha'] \cdot E'. \quad (5.50)$$

Note que \hat{F} ainda está definido em termos da base antiga. Porém:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \hat{J}'_{\alpha} |\gamma\rangle &= \sum_{\alpha} \langle \alpha' | \frac{1}{r} | \alpha' \rangle |\gamma\rangle \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\theta} U_{\beta\alpha}^* U_{\theta\alpha} \langle \beta | \frac{1}{r} | \theta \rangle |\gamma\rangle \\ &= \sum_{\beta} \sum_{\theta} \left(\sum_{\alpha} U_{\beta\alpha}^* U_{\theta\alpha} \right) \langle \beta | \frac{1}{r} | \theta \rangle |\gamma\rangle = \sum_{\beta} \sum_{\theta} \delta_{\beta\theta} \langle \beta | \frac{1}{r} | \theta \rangle |\gamma\rangle \\ &= \sum_{\beta} \langle \beta | \frac{1}{r} | \beta \rangle |\gamma\rangle = \sum_{\beta} \hat{J}_{\beta} |\gamma\rangle \end{aligned} \quad (5.51)$$

e, analogamente:

$$\sum_{\alpha} \hat{K}'_{\alpha} |\gamma\rangle = \sum_{\beta} \hat{K}_{\beta} |\gamma\rangle. \quad (5.52)$$

Como $\hat{h}' = \hat{h}$, têm-se:

$$\hat{G}' = \hat{G} \quad \rightarrow \quad \hat{F}' = \hat{F}. \quad (5.53)$$

Escreve-se, então:

$$F' \cdot [\alpha'] = [\alpha'] \cdot E'. \quad (5.54)$$

Assim, as equações obtidas ficam invariantes frente a transformações unitárias.

Como a matriz $E = [\epsilon_{\alpha\beta}]$ é hermitiana, é sempre possível achar uma transformação U tal que E' seja diagonal. Em tal situação:

$$\hat{F}|\alpha\rangle = \epsilon_{\alpha}|\alpha\rangle, \quad (5.55)$$

que são conhecidas como equações canônicas de Hartree-Fock. Obviamente, utiliza-se os $N/2$ $|\alpha\rangle$ com menores valores de ϵ_{α} para construir o estado fundamental $|A\rangle$. Como \hat{F} depende dos $|\alpha\rangle$, deve-se resolver estas equações por um método iterativo:

$$\begin{aligned} [1 - \text{Escolhe-se } |\alpha\rangle] &\rightarrow [2 - \text{Monta-se } \hat{F}] \rightarrow [3 - \text{Obtém-se } |\alpha'\rangle] \rightarrow |\alpha\rangle = |\alpha'\rangle ? \\ &\left\{ \begin{array}{l} \text{Sim} \rightarrow \text{Cálculo terminado} \\ \text{Não} \rightarrow \text{Volta para o passo 2} \end{array} \right. \quad (5.56) \end{aligned}$$

Este método é conhecido como *método do campo autoconsistente* [29].

5.5 Método LCAO

Para átomos, a solução das equações de Hartree-Fock são simplificadas pela simetria esférica. Para moléculas, pode-se tomar, para os elétrons mais internos, os orbitais moleculares iguais aos atômicos. Para os elétrons de valência, toma-se combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO).

Os LCAO-OM são dados por:

$$|\alpha^M\rangle = \sum_{\beta} |\beta^A\rangle C_{\beta\alpha}, \quad (5.57)$$

onde

$$|\theta^M\rangle \rightarrow OM \quad |\theta^A\rangle \rightarrow OA, \quad (5.58)$$

sendo

$$\langle\beta^A|\alpha^A\rangle = \delta_{\alpha\beta}. \quad (5.59)$$

Usando a notação matricial

$$[\alpha^M] = [|1^M\rangle \quad |2^M\rangle \quad \dots \quad |m^M\rangle] \quad (5.60)$$

$$[\alpha^A] = [|1^A\rangle \quad |2^A\rangle \quad \dots |m^A\rangle] \quad (5.61)$$

$$c_\alpha = \begin{bmatrix} C_{1\alpha} \\ C_{2\alpha} \\ \vdots \\ C_{m\alpha} \end{bmatrix} \quad C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \dots & C_{mn} \end{bmatrix} \quad (5.62)$$

tem-se:

$$|\alpha^M\rangle = [\alpha^A] \cdot c_\alpha \quad (5.63)$$

$$[\alpha^M] = [\alpha^A] \cdot C \quad (5.64)$$

Agora, porém, não procura-se mais os melhores OM, como nas equações de Hartree-Fock, mas sim os melhores LCAO-OM. Usa-se o princípio variacional para encontrar os $C_{\alpha\beta}$.

Para isso, escreve-se o operador de um elétron \hat{M} em forma matricial na base dos orbitais atômicos:

$$M = [M_{\alpha\beta}^A], \quad M_{\alpha\beta}^A = \langle \alpha^A | \hat{M} | \beta^A \rangle, \quad (5.65)$$

sendo:

$$\langle \alpha^M | \hat{M} | \beta^M \rangle = \sum_{\theta} \sum_{\gamma} \langle \theta^A | \hat{M} | \gamma^A \rangle C_{\theta\alpha}^* C_{\gamma\beta} \quad (5.66)$$

$$= \sum_{\theta} \sum_{\gamma} C_{\alpha\theta}^\dagger M_{\theta\gamma} C_{\gamma\beta} = c_\alpha^\dagger M c_\beta. \quad (5.67)$$

Assim:

$$h_\alpha = c_\alpha^\dagger h^A c_\alpha \quad (5.68)$$

$$J_{\alpha\beta} = c_\alpha^\dagger J_\beta c_\alpha \quad (5.69)$$

$$K_{\alpha\beta} = c_\alpha^\dagger K_\beta c_\alpha, \quad (5.70)$$

com \hat{K}_α e \hat{J}_α definidos em termos dos LCAO-OM e suas matrizes na base dos $|\alpha^A\rangle$. Assim:

$$E = 2 \sum_{\alpha} c_\alpha^\dagger h^A c_\alpha + 2 \sum_{\alpha\beta} c_\alpha^\dagger J_\beta c_\alpha - \sum_{\alpha\beta} c_\alpha^\dagger K_\beta c_\alpha. \quad (5.71)$$

Variando os c_α de δc_α e utilizando o vínculo:

$$\langle \alpha^M | \hat{S} | \beta^M \rangle = \delta_{\alpha\beta} = c_\alpha^\dagger S c_\beta \quad (5.72)$$

$$(\delta c_\alpha^\dagger) \cdot S \cdot c_\beta + c_\alpha^\dagger S (\delta c_\beta) = 0 \quad (5.73)$$

com os multiplicadores de Lagrange $-2\epsilon_{\beta\alpha}$ obtêm-se:

$$\begin{aligned}\delta E' &= 2 \sum_{\alpha} (\delta c_{\alpha}^{\dagger}) \left[F c_{\alpha} - \sum_{\beta} S c_{\beta} \epsilon_{\beta\alpha} \right] \\ &= 2 \sum_{\alpha} \left[c_{\alpha}^{\dagger} F - \sum_{\beta} c_{\beta}^{\dagger} S \epsilon_{\alpha\beta} \right] (\delta c_{\alpha}) = 0,\end{aligned}\quad (5.74)$$

resultando em:

$$F c_{\alpha} = \sum_{\beta} S c_{\beta} \epsilon_{\beta\alpha} \quad (5.75)$$

$$c_{\alpha}^{\dagger} F = \sum_{\beta} c_{\beta}^{\dagger} S \epsilon_{\alpha\beta} \quad \rightarrow \quad F^{\dagger} c_{\alpha} = \sum_{\beta} S^{\dagger} c_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta}^* \quad (5.76)$$

e novamente $\epsilon_{\beta\alpha} = \epsilon_{\alpha\beta}^*$. Resta, então:

$$FC = SC\epsilon. \quad (5.77)$$

Sendo ϵ diagonal:

$$F c_{\alpha} = \epsilon_{\alpha} S c_{\alpha} \quad (5.78)$$

5.6 As idéias de Thomas-Fermi

Como discutido anteriormente, todos os observáveis de um sistema podem ser obtidos a partir da função de onda do sistema. O objetivo básico da Teoria do Funcional da Densidade é promover um desses observáveis, a densidade eletrônica, ao posto de principal, de forma a obter todas as outras a partir dela. Os primeiros passos nesta direção foram dados, independentemente, por Thomas e Fermi [30]. Seus resultados podem ser mostrados como descrito abaixo.

Suponha o espaço dividido em cubos fixos de volume $\Delta V = l^3$, cada um contendo um número fixo ΔN de elétrons não interagentes. Devido ao número fixo de elétrons em cada célula, usa-se condições periódicas de contorno para partículas livres para obter os níveis de energia dos elétrons:

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2}{8ml^2} |\vec{n}|^2, \quad (5.79)$$

onde n_x , n_y e n_z são naturais não nulos. Pelo Princípio de Exclusão de Pauli, cada estado \vec{n} é ocupado por 2 elétrons no máximo. No estado fundamental, os estados são ocupados por dois elétrons, a partir dos mais baixos $|\vec{n}|$. Por construção, cada estado ocupa um volume unitário no espaço dos n 's. Deste modo, para grandes $|\vec{n}|$, o número de estados

com energia menor ou igual a ε é:

$$\eta(\varepsilon) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi |\vec{n}_\varepsilon|^3 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2ml^2}{\hbar^2} \varepsilon \right)^{3/2}. \quad (5.80)$$

A densidade de estados é dada por:

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) \cdot \Delta\varepsilon &= \eta(\varepsilon + \Delta\varepsilon) - \eta(\varepsilon) \\ \rightarrow g(\varepsilon) &\simeq 2\pi \left(\frac{2ml^2}{\hbar^2} \varepsilon \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (5.81)$$

A probabilidade de um estado com energia ε ser ocupado é dada pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\varepsilon - \mu)]}, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (5.82)$$

que em $T = 0$ fica:

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases} \quad (5.83)$$

onde ε_F é a energia de Fermi.

A energia total em uma célula é:

$$\Delta E = 2 \int_0^\infty \varepsilon \cdot f(\varepsilon) \cdot g(\varepsilon) \cdot d\varepsilon = \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} l^3 \varepsilon_F^{5/2} \quad (5.84)$$

O número de elétrons ΔN em ΔV é:

$$\Delta N = \int_0^\infty f(\varepsilon) \cdot g(\varepsilon) \cdot d\varepsilon = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} l^3 \varepsilon_F^{3/2}. \quad (5.85)$$

Assim:

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N \cdot \varepsilon_F. \quad (5.86)$$

Mas também:

$$\varepsilon_F = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2ml^2} (\Delta N)^{2/3}. \quad (5.87)$$

Então:

$$\Delta E = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right), \quad (5.88)$$

onde $\rho = \Delta N/l^3$ é a densidade eletrônica.

Fazendo $\Delta V \rightarrow 0$ e somando sobre todos os elementos ΔV :

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) \cdot d^3r. \quad (5.89)$$

Este é o funcional da energia cinética de Thomas-Fermi. Eles utilizaram esta forma para escrever o funcional de energia eletrônica para um átomo:

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d^3r - Z \int \frac{\rho(\vec{r}) d^3r}{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2. \quad (5.90)$$

Sendo a energia cinética de um gás de elétrons livres e independentes e desconsiderando os termos de troca e correlação. Tais cálculos podem ser estendidos também para moléculas. Procura-se minimizar a energia em relação a ρ com o vínculo:

$$N[\rho] = N = \int \rho(\vec{r}) d^3r = cte. \quad (5.91)$$

Assim:

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho] - \mu_{TF} \left(\int \rho(\vec{r}) d^3r - N \right) \right\} = 0 \quad (5.92)$$

$$\int \delta \rho \left\{ \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3} - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d^3r_1 - \mu_{TF} \right\} d^3r = 0 \quad (5.93)$$

$$\frac{5}{3} C_F \rho^{2/3} = \mu_{TF} - \phi(\vec{r}) \quad (5.94)$$

e finalmente:

$$\rho = \left(\frac{3C_F}{5} \right) [\mu_{TF} - \phi]^{3/2}. \quad (5.95)$$

Um aprimoramento é a formulação Thomas-Fermi-Dirac que é obtida acrescentando-se o termo de *exchange* cuja densidade é [28]:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{4/3} = -C_D \rho^{4/3} \quad (5.96)$$

O método de Thomas-Fermi apresenta, mesmo após correções, sérias deficiências [31]. Além de seus resultados, para átomos, serem piores que outros métodos, a existência de ligações químicas não é prevista por tal formulação. Deste modo, a formulação TF foi rapidamente encarada como um método supersimplificado. Porém, os trabalhos de Hohenberg, Kohn e Sham mudaram esta história.

5.7 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

5.7.1 Teoremas Básicos

Os alicerces da DFT foram estabelecidos em um trabalho de Hohenberg e Kohn realizado em 1964 [32]. Neste trabalho são apresentados dois teoremas.

5.7.1.1 1º teorema

O potencial externo $v(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é univocamente determinado pela densidade $\rho(\vec{r})$.

Prova: Seja o hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (5.97)$$

\hat{T} = Energia Cinética

\hat{U} = Interação Elétron-Elétron

$\hat{V} = \sum_i v(\vec{r}_i) =$ Potencial Externo

(5.98)

A densidade eletrônica é:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) d^3r_2 d^3r_3 \dots d^3r_N. \quad (5.99)$$

Temos:

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3r. \quad (5.100)$$

Sejam dois potenciais v e v' que levam à mesma densidade no estado fundamental. Têm-se os hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' com estados fundamentais Ψ e Ψ' . Assim:

$$\begin{aligned} E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d^3r. \end{aligned} \quad (5.101)$$

Analogamente:

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] d^3r. \quad (5.102)$$

Somando:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad \rightarrow \quad \text{Absurdo!} \quad (5.103)$$

Assim, dois diferentes potenciais externos não podem levar à mesma densidade no estado fundamental.

5.7.1.2 2º teorema

O funcional da energia tem seu valor mínimo (estado fundamental) para a densidade exata ρ_0 do estado fundamental.

Prova: Para a densidade ρ_0 do estado fundamental tem-se as seguintes correspondências:

$$\rho_0 \Rightarrow v_0 \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi. \quad (5.104)$$

Já para uma densidade $\rho \neq \rho_0$ tem-se:

$$\rho \Rightarrow v' \neq v_0 \Rightarrow \hat{H}' \neq \hat{H} \Rightarrow \Psi' \neq \Psi,$$

logo

$$\begin{aligned} E[\rho] = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &\geq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[\rho_0] = E_0 \\ E_0 &\leq E[\rho], \end{aligned} \quad (5.105)$$

ou seja, o funcional da energia nunca apresentará um valor menor que E_0 , o valor correspondente à densidade do estado fundamental.

5.8 Equações de Kohn-Sham

Deve-se, então, minimizar o funcional:

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3r + F[\rho], \quad (5.106)$$

onde $v(\vec{r})$ é o potencial externo sentido pelos elétrons e

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho] \quad (5.107)$$

é um funcional universal, sendo T a energia cinética e U a energia de interação elétron-elétron.

Minimizando E em relação a ρ com o vínculo

$$\int \rho(\vec{r})d^3r \quad (5.108)$$

têm-se

$$\delta \left\{ E[\rho] + \mu \left[N - \int \rho d^3r \right] \right\} = 0 \quad (5.109)$$

$$\mu = v(\vec{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho}, \quad (5.110)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange.

Kohn-Sham (KS) realizaram este processo de maneira indireta, através da introdução de orbitais [33]. Para isso define-se um sistema de referência S no qual os elétrons são não interagentes. Seu hamiltoniano é:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v_s(\vec{r}_i). \quad (5.111)$$

Separando as variáveis $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$, teremos:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i) \right\} \psi_\alpha(\vec{r}_i) = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha(\vec{r}_i) \quad (5.112)$$

de modo que a função de onda Ψ_s do estado fundamental do sistema satisfazendo o princípio de exclusão de Pauli fica:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} = (N!)^{1/2} \hat{\Lambda} \{ \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \}, \quad (5.113)$$

onde consideramos o spin implícito em ψ_i .

A energia cinética fica:

$$T_s[\rho] = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d^3r. \quad (5.114)$$

O funcional T_s pode, então, ser definido para uma densidade ρ N-representável qualquer (uma densidade ρ é N-representável se ela pode ser obtida a partir de alguma função de onda antissimétrica [31]). O valor de $T_s[\rho]$ para a densidade do sistema real não corresponde à energia cinética do sistema real $T[\rho]$. KS, porém, formularam sua teoria considerando T_s como exata com a adição de uma correção. O funcional universal $F[\rho]$ fica, então:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (5.115)$$

sendo $J[\rho] = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2$ a energia de repulsão eletrostática de análogo clássico

e

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + U[\rho] - J[\rho] \quad (5.116)$$

o termo de troca-correlação, que contém a parte não clássica de *exchange* da interação elétron-elétron, oriundo do caráter antissimétrico da função de onda através do operador antissimetrizador, e a correção na energia cinética devido à correlação eletrônica que é ignorada ao calcular o termo de energia cinética considerando os elétrons não interagente.

Minimizando a energia temos:

$$\delta \left\{ E[\rho] + \mu \left[N - \int \rho d^3r \right] \right\} = 0 \quad (5.117)$$

$$\int \delta \rho \left\{ v(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{ex}[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right\} d^3r = 0. \quad (5.118)$$

Com:

$$\begin{aligned} \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} &= \frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 \right\} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d^3r' = \phi(\vec{r}), \end{aligned} \quad (5.119)$$

e definindo:

$$v_{ex}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (5.120)$$

têm-se

$$\mu = v_{ef}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (5.121)$$

onde:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{ex}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (5.122)$$

Porém, não podemos resolver esta equação de maneira direta, pois não conhecemos a forma explícita de T_s em função de ρ . Contudo, se o potencial do sistema de referência for $v_s = v_{ef}$, chega-se à mesma equação de Euler-Lagrange para ρ . Assim, a densidade que minimiza o funcional da energia pode ser obtida através da solução das equações:

$$\hat{h}_{ef}\psi_\alpha = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_\alpha = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha \quad (5.123)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_\alpha |\psi_\alpha(\vec{r})|^2. \quad (5.124)$$

Estas são as conhecidas equações de KS. Deve-se notar que estas são equações não lineares, visto que ψ_α ($\alpha = 1, 2, \dots, N$) depende de v_{ef} que depende de ρ que depende de ψ_β ($\beta = 1, 2, \dots, N$).

Pode-se demonstrar estas equações minimizando-se o funcional da energia em ρ de maneira indireta.

Escrevendo em termos dos orbitais:

$$\begin{aligned} \Omega[\{\psi_\alpha\}] &= \sum_{\alpha=1}^N \int \psi_\alpha^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_\alpha d^3r + J[\rho] + E_{ex}[\rho] \\ &+ \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \varepsilon_{\alpha\beta} \int \psi_\alpha^* \psi_\beta d^3r \end{aligned} \quad (5.125)$$

com $\rho = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2$. Fazendo $\delta\Omega = 0$, obtêm-se:

$$\begin{aligned} &\rightarrow \sum_{\alpha=1}^N \int \delta\psi_\alpha^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_\alpha d^3r + \sum_{\alpha=1}^N \int \psi_\alpha^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \delta\psi_\alpha \\ &+ \sum_{\alpha=1}^N \int \delta\psi_\alpha \frac{\delta J}{\delta\rho} \frac{\delta\rho}{\delta\psi_\alpha} d^3r + \sum_{\alpha=1}^N \int \delta\psi_\alpha^* \frac{\delta J}{\delta\rho} \frac{\delta\rho}{\delta\psi_\alpha^*} d^3r \\ &+ \sum_{\alpha=1}^N \int \delta\psi_\alpha \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \frac{\delta\rho}{\delta\psi_\alpha} d^3r + \sum_{\alpha=1}^N \int \delta\psi_\alpha^* \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \frac{\delta\rho}{\delta\psi_\alpha^*} d^3r \\ &+ \sum_{\alpha=1}^N \int v(\vec{r}) \delta\psi_\alpha^* \psi_\alpha d^3r + \sum_{\alpha=1}^N \int v(\vec{r}) \delta\psi_\alpha \psi_\alpha^* d^3r \\ &- \sum_{\alpha,\beta=1}^N \varepsilon_{\alpha\beta} \int \delta\psi_\alpha^* \psi_\beta d^3r - \sum_{\alpha,\beta=1}^N \varepsilon_{\alpha\beta} \int \psi_\alpha^* \delta\psi_\beta d^3r = 0. \end{aligned} \quad (5.126)$$

Trocando-se α e β de posição no último somatório:

$$\begin{aligned} &\rightarrow \sum_{\alpha=1}^N \int \delta\psi_\alpha^* \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\delta J}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{ex}}{\delta\rho} + v(\vec{r}) \right] \psi_\alpha - \sum_{\beta=1}^N \varepsilon_{\alpha\beta} \psi_\beta \right\} d^3r \\ &+ \sum_{\alpha=1}^N \int \delta\psi_\alpha \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\delta J}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{ex}}{\delta\rho} + v(\vec{r}) \right]^* \psi_\alpha^* - \sum_{\beta=1}^N \varepsilon_{\beta\alpha} \psi_\beta^* \right\} d^3r = 0 \end{aligned} \quad (5.127)$$

Chega-se, então, a:

$$\hat{h}\psi_\alpha = \sum_{\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \psi_\beta \quad (5.128)$$

$$\hat{h}^* \psi_\alpha^* = \sum_{\beta} \varepsilon_{\beta\alpha} \psi_\beta^*, \quad (5.129)$$

que levam a:

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\beta\alpha}^*. \quad (5.130)$$

É possível separar o termo de troca do termo de correlação por:

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c. \quad (5.134)$$

A forma analítica de ε_x é [28]:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4}e^2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho^3, \quad (5.135)$$

enquanto não é possível obter a forma exata de ε_c .

Porém, Ceperley e Alder [34] obtiveram valores de ε_c para vários valores de densidade através do método de Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente. Parametrizações adequadas são necessárias para tornar as simulações computacionais mais eficientes. Uma das mais usadas é a Perdew e Zunger [35], a qual é feita em função do raio de Wigner r_s :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.136)$$

e é escrita como:

$$\varepsilon_x = \frac{-0.4582}{\frac{r_s}{a_0}} \quad (5.137)$$

$$\varepsilon_c = -\frac{0.1423}{1 + 1.9529\sqrt{\frac{r_s}{a_0}} + 0.334\frac{r_s}{a_0}}, \quad r_s \geq 1 \quad (5.138)$$

$$= -0.0480 + 0.0311 \ln \frac{r_s}{a_0} - 0.0116 \frac{r_s}{a_0} + 0.0020 r_s \ln \frac{r_s}{a_0}, \quad r_s < 1, \quad (5.139)$$

onde ε_x e ε_c estão em unidades atômicas e a_0 é o raio de Bohr.

5.9.2 Aproximação do gradiente generalizado - GGA

Para densidades fortemente não uniformes, a credibilidade da aproximação LDA fica comprometida, tornando necessária a utilização de um procedimento mais apurado. A aproximação do gradiente generalizado (GGA do inglês *Generalized Gradient Approximation*) é uma das alternativas mais utilizadas na literatura e consiste em escrever a densidade de troca-correlação não só em função da densidade $\rho(\vec{r})$, mas também de seu gradiente:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d^3r. \quad (5.140)$$

Entre as diferentes formas funcionais de f , é possível destacar as de Perdew-Burke-Erzenhof [36], Lee-Yang-Parr-Becke [37], Perdew-Wang [38], Perdew [39] e a de Becke [40].

O funcional GGA corrige muitos problemas apresentados pelo LDA. Entre os seus triunfos, temos resultados mais precisos para constantes de rede e *bulk modulus* de metais de transição, constantes de rede em metais alcalinos, pressões de transição em estruturas do tipo *close-packed*, energias de atomização em moléculas, entre outros [41]. No entanto, a aproximação GGA nem sempre é mais adequada que a LDA. Em sistemas fracamente interagentes, o GGA pode subestimar demais a ligação, levando a resultados não satisfatórios. Um cálculo GGA prevê, por exemplo, que duas folhas de grafeno são praticamente não ligadas, enquanto cálculos em LDA, apesar de superestimarem energias de ligação, se aproximam mais dos resultados experimentais [42]. Outro problema do GGA é no cálculo dos *bulk modulus* de metais *5d* e de semicondutores, os quais chegam a ser 25% menores que os valores experimentais [43]. É conhecido, ainda, que GGA e LDA subestimam o tamanho do *gap* de isolantes e semicondutores em cerca de 50%.

5.10 Pseudopotenciais

5.10.1 Ondas Planas Ortogonalizadas (OPW)

Os elétrons em uma molécula ou sólido podem ser divididos em duas categorias [10]:

$$\begin{array}{l} \text{Elétrons de Carço} \\ \text{Elétrons de Valência} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Mais internos e fortemente ligados aos núcleos} \\ \text{atômicos, sendo praticamente insensíveis à} \\ \text{ocorrência de ligações químicas.} \\ \\ \text{Mais externos e responsáveis pelas} \\ \text{ligações químicas.} \end{array} \right.$$

Seja $|C, \vec{K}\rangle$ um estado de carço com vetor \vec{K} pertencente à 1ª zona de Brillouin. Se $|\vec{K} + \vec{G}\rangle$ é o ket que representa uma onda plana com vetor de onda $\vec{K} + \vec{G}$, \vec{G} um vetor da rede recíproca, uma OPW $|\vec{K} + \vec{G}\rangle_{OPW}$ é definida por:

$$|\vec{K} + \vec{G}\rangle_{OPW} = |\vec{K} + \vec{G}\rangle + \sum_C A_{C, \vec{K}} |C, \vec{K}\rangle, \quad (5.141)$$

sujeita ao vínculo:

$$\langle C', \vec{K} | \vec{K} + \vec{G} \rangle_{OPW} = 0 \quad (5.142)$$

que acarreta em:

$$A_{C, \vec{K}} = -\langle C, \vec{K} | \vec{K} + \vec{G} \rangle \quad (5.143)$$

5.10.2 Idéia inicial de pseudopotencial

Em termos desta nova base, os estados de valência podem ser escritos como:

$$\begin{aligned} |V, \vec{K}\rangle &= \sum_{\vec{G}} B_{V,\vec{G}}^{\vec{K}} |\vec{K} + \vec{G}\rangle_{OPW} \\ &= \sum_{\vec{G}} B_{V,\vec{G}}^{\vec{K}} |\vec{K} + \vec{G}\rangle - \sum_{\vec{G}} \sum_C B_{v,\vec{G}}^{\vec{K}} \langle C, \vec{K} | \vec{K} + \vec{G} \rangle |C, \vec{K}\rangle. \end{aligned} \quad (5.144)$$

Fazendo:

$$|V, \vec{K}\rangle_{PW} = \sum_{\vec{G}} B_{V,\vec{G}}^{\vec{K}} |\vec{K} + \vec{G}\rangle, \quad (5.145)$$

teremos:

$$|V, \vec{K}\rangle = |V, \vec{K}\rangle_{PW} - \sum_C \langle C, \vec{K} | V, \vec{K} \rangle_{PW} |C, \vec{K}\rangle. \quad (5.146)$$

Substituindo na equação de Schrödinger

$$\hat{H} |V, \vec{K}\rangle = E_V^{\vec{K}} |V, \vec{K}\rangle, \quad (5.147)$$

pode-se mostrar que, após algumas manipulações

$$\hat{H} |V, \vec{K}\rangle_{PW} + \sum_C (E_V^{\vec{K}} - E_C^{\vec{K}}) \langle C, \vec{K} | V, \vec{K} \rangle_{PW} |C, \vec{K}\rangle = E_V^{\vec{K}} |V, \vec{K}\rangle_{PW}. \quad (5.148)$$

Definindo

$$\hat{V}_R |V, \vec{K}\rangle_{PW} = \sum_C (E_V^{\vec{K}} - E_C^{\vec{K}}) \langle C, \vec{K} | V, \vec{K} \rangle_{PW} |C, \vec{K}\rangle, \quad (5.149)$$

chega-se a

$$(\hat{H} + \hat{V}_R) |V, \vec{K}\rangle_{PW} = E_V^{\vec{K}} |V, \vec{K}\rangle_{PW}, \quad (5.150)$$

sendo

$$\hat{H} + \hat{V}_R = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} + \hat{V}_R, \quad (5.151)$$

onde $\hat{V}_P = \hat{V} + \hat{V}_R$ é o pseudopotencial [10].

5.10.3 Arbitrariedade

Na verdade, a forma de pseudopotencial acima não é única. Austin, Heine e Sham [44] mostraram que o pseudopotencial pode ter um certo grau de arbitrariedade. Em seu

trabalho, eles consideraram um hamiltoniano \hat{H} com:

$$\hat{H}|C\rangle = E_C|C\rangle \quad \rightarrow \quad |C\rangle = \text{estado de caroço} \quad (5.152)$$

$$\hat{H}|V\rangle = E_V|V\rangle \quad \rightarrow \quad |V\rangle = \text{estado de valência.}$$

Supondo agora o hamiltoniano $\hat{H}' = \hat{H} + \hat{V}_R$ com:

$$\hat{H}'|C'\rangle = E'_C|C'\rangle \quad \hat{H}'|V'\rangle = E'_V|V'\rangle, \quad (5.153)$$

sendo:

$$\hat{V}_R = |\alpha\rangle = \sum_C |C\rangle \langle F_C | \alpha \rangle \quad (5.154)$$

e $\langle \bar{r} | F_C \rangle = F_C =$ funções arbitrárias. Tratando \hat{V}_R como uma perturbação em \hat{H} :

$$E'_C = E_C + \Delta_C^{(1)} + \Delta_C^{(2)} + \Delta_C^{(3)} + \dots \quad |C'\rangle = |C\rangle + |C^{(1)}\rangle + |C^{(2)}\rangle + \dots \quad (5.155)$$

$$E'_V = E_V + \Delta_V^{(1)} + \Delta_V^{(2)} + \Delta_V^{(3)} + \dots \quad |V'\rangle = |V\rangle + |V^{(1)}\rangle + |V^{(2)}\rangle + \dots,$$

e tem-se

$$\Delta_C^{(1)} = \langle C | \hat{V}_R | C \rangle = \langle F_C | C \rangle \quad (5.156)$$

$$\Delta_C^{(2)} = \sum_{C' \neq C} \frac{\langle F_C | C' \rangle \langle F_{C'} | C \rangle}{E_C - E_{C'}} \dots \quad (5.157)$$

$$\Delta_V^{(1)} = \langle V | \hat{V}_R | V \rangle = 0 \quad (5.158)$$

$$\Delta_V^{(2)} = \langle V | \sum_C |C\rangle \langle F_C | \frac{1}{E_V - \hat{H}} \{1 - |V\rangle \langle V|\} \sum_{C'} |C'\rangle \langle F_{C'} | V \rangle = 0 \dots \quad (5.159)$$

$$\Delta_V^{(N)} = 0 \quad (5.160)$$

e

$$|C^{(1)}\rangle = \sum_{C' \neq C} |C'\rangle \left\{ \frac{\langle F_{C'} | C \rangle}{E_C - E_{C'}} \right\} \quad (5.161)$$

$$|C^{(2)}\rangle = \sum_{C' \neq C} |C'\rangle \left\{ -\frac{\langle F_C | C \rangle \langle F_{C'} | C \rangle}{(E_C - E_{C'})^2} + \sum_{C'' \neq C} \frac{\langle F_{C'} | C'' \rangle \langle F_{C''} | C \rangle}{(E_C - E_{C''})(E_C - E_{C'})} \right\} \dots \quad (5.162)$$

$$|V^{(1)}\rangle = \sum_C |C\rangle \left\{ \frac{\langle F_C | V \rangle}{E_V - E_C} \right\} \quad (5.163)$$

$$|V^{(2)}\rangle = \sum_{C'} |C'\rangle A_{VC'} \dots \quad (5.164)$$

Esses cálculos mostram que:

$$E_V = E'_V \quad E_C \neq E'_C \quad (5.165)$$

e

$$|C'\rangle = \sum_{C'} A_{CC'} |C'\rangle \quad |V'\rangle = |V\rangle + \sum_{C'} B_{VC'} |C'\rangle. \quad (5.166)$$

Expressões exatas podem ser obtidas substituindo $|C'\rangle$ e $|V'\rangle$, expandidos em termos dos $|C'\rangle$ e $|V'\rangle$, na equação de Schrödinger de \hat{H}' , como feito originalmente por Austin, Heine e Sham [44]. Em resumo, tal processo tem as seguintes conseqüências:

-Os pseudoestados de caroço, $|C'\rangle$, são combinações lineares dos estados de caroço reais $|C'\rangle$.

-Os pseudoestados de valência, $|V'\rangle$, são combinações lineares dos estados de caroço reais $|C'\rangle$ e do estado de valência $|V\rangle$ correspondente.

-As pseudo-autoenergias de valência são iguais às autoenergias de valência, o mesmo não ocorrendo com as pseudo-autoenergias de caroço.

Sendo assim, pode-se obter pseudofunções com a forma e suavidade desejada, a partir de uma escolha apropriada dos F_C , ou seja, do pseudopotencial.

5.10.4 Pseudopotencial de norma conservada

O conceito de pseudopotencial de norma conservada foi inicialmente proposto por Hamann, Schlüter e Chiang (HSC) [45]. Essa família de pseudopotenciais tem as seguintes

características;

1 - Real e pseudo autoenergias de valência são iguais para uma determinada configuração atômica.

2 - Real e pseudo funções de onda atômicas se igualam além de um raio de corte r_c escolhido.

3 - As integrais, de 0 a r da real e da pseudo densidades de carga são iguais para $r > r_c$, para todos os estados de valência.

4 - A derivada logarítmica da real e da pseudo função de onda e sua primeira derivada de energia são iguais para $r > r_c$.

Através do teorema de Gauss, pode-se afirmar que o potencial eletrostático para $r > r_c$ é o mesmo para a real e a pseudo distribuição de carga (propriedade 3).

A propriedade 4 mostra que as propriedades de espalhamento são mantidas com erro mínimo. Deste modo, 3 e 4 garantem uma boa transferabilidade frente a diferentes ambientes químicos. Essas duas propriedades são ligadas pela igualdade:

$$2\pi \left[(r\varphi) \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} (\ln \varphi) \right] \Big|_R = 4\pi \int_0^R \varphi^2 r^2 dr, \quad R \geq r_c. \quad (5.167)$$

No procedimento de HSC, o primeiro passo é fazer um cálculo auto-consistente para todos os elétrons em um átomo e utilizar o potencial real $V(r)$ e as funções $u_l(r)$ (l vezes a função de onda de valência). Em seguida, define-se uma função de corte:

$$f(x) = \begin{cases} f \rightarrow 0 & \text{se } x \rightarrow \infty \\ f \rightarrow 1 & \text{(mais rápido que } x^3) \text{ se } x \rightarrow 0 \end{cases} \quad \text{Com } x = r/r_{cl}, \quad (5.168)$$

onde escolhe-se uma raio de corte r_{cl} para cada valor de momento angular l .

Define-se o pseudopotencial;

$$V_{1l}^{PS}(r) = [1 - f]V(r) + c_l f \quad (5.169)$$

Seja w_{1l} a solução de

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} w_{1l} + \left[V_{1l}^{PS}(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] w_{1l} = E_{1l} w_{1l} \quad (5.170)$$

com c_l ajustado para que $E_{il} = E_l$.

É interessante notar que $V_{1l}^{PS} \rightarrow V(r)$ para $r > r_c$. Sendo assim, $\gamma_l w_{1l} \rightarrow u_l$, para $r > r_c$.

A fim de satisfazer 2 e 4, muda-se a forma de w_{1l} para:

$$w_{2l}(r) = \gamma_l[w_{1l} + \delta_l g(x)], \quad (5.171)$$

com:

$$g(x) = \begin{cases} g & \rightarrow 0 & \text{se } x > 1 \\ g & \rightarrow x^{l+1} & \text{se } x \ll 1 \end{cases} \quad (5.172)$$

Normalizando:

$$1 = \int_0^\infty w_{2l}^2 dr = \gamma_l^2 \int_0^\infty [w_{1l} + \delta_l g(x)]^2 dr. \quad (5.173)$$

Assim, o pseudopotencial, de fato, é obtido invertendo-se a equação de Schrödinger para o w_{2l} conhecido.

5.10.5 Pseudopotenciais não singulares

Kerker [46] desenvolveu um método para obter pseudopotenciais não singulares e de norma conservada fazendo, quase que inteiramente, as mesmas considerações de HSC:

- 1 - Real e pseudo autoenergias de valência iguais.
- 2 - Pseudo função de onda sem nós e igual à real para $r > r_c$.
- 3 - 1ª e 2ª derivadas radiais da pseudo função coincidindo com as da real em r_c .
- 4 - Real e pseudo cargas até $r > r_c$ iguais.

Já que tais condições são impostas sobre a pseudofunção de onda, Kerker propôs modificar diretamente a função de onda para, assim, obter o pseudopotencial correspondente por meio da inversão da equação de Schrödinger [46].

Escolhe-se, então, a pseudo função de onda radial com a forma:

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} r^l f(r) = r^{-1} F(r), & r < r_c \\ R_l(r), & r > r_c \end{cases}, \quad (5.174)$$

onde $R_l(r)$ é a função de onda radial real de momento angular l , e $f(r)$ é:

$$f(r) = \exp[p(r)]; \quad p(r) = \alpha r^4 + \beta r^3 + \gamma r^2 + \theta r + \delta. \quad (5.175)$$

O pseudopotencial para o canal de momento angular l , para $r < r_c$, fica:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_l^{PS} - E \right\} F = 0 \quad (5.176)$$

$$V_l^{PS} = E + p'' + p'^2 + \frac{2(l+1)}{r} p' \quad (5.177)$$

Tendo em vista esta última equação, faz-se $\theta = 0$ para evitar singularidades na origem. Fazendo $p(r_c) = p_c$, $p'(r_c) = p'_c$, $p''(r_c) = p''_c$, $P_c = R_l(r_c)$, $P'_c = R'_l(r_c)$ e $D = P'_c/P_c$, a condição 2 dará:

$$p_c = \ln \left[\frac{P_c}{r_c^{l(l+1)}} \right] \quad (5.178)$$

Já 3:

$$r_c D = 1 + l + r_c p'_c. \quad (5.179)$$

Ainda, se $V(r_c) = V_c$:

$$\begin{aligned} V_c - E &= \frac{1}{r_c R(r_c)} \left\{ \frac{d^2}{dr^2}(rR) \Big|_{r_c} - \frac{l(l+1)}{r_c^2}(r_c R_c) \right\} \\ &= \frac{1}{P_c} \frac{d^2}{dr^2}(F) \Big|_{r_c} - \frac{l(l+1)}{r_c^2} \\ &= \frac{1}{r_c^2} \left\{ -(l+1)^2 + (l+1)r_c D + r_c^2 p''_c + r_c D(r_c p'_c) \right\}. \end{aligned}$$

Utilizando:

$$r_c p'_c = r_c D - (l+1),$$

chega-se a:

$$r_c^2 V_c + (l+1)^2 - r_c^2 (E + D^2) = r_c^2 p''_c. \quad (5.180)$$

Obtêm-se, assim, três equações lineares em α , β , γ e δ . Pode-se colocar α , β e γ em função de δ . A condição 4 dá:

$$\begin{aligned} \int_0^{r_c} r^{2(l+1)} \exp(2\alpha r^4 + 2\beta r^3 + 2\gamma r^2 + 2\delta) dr &= \int_0^{r_c} R_l(r) dr = A \\ e^{2\delta} I &= A, \quad I = \int_0^{r_c} r^{2(l+1)} \exp(2\alpha r^4 + 2\beta r^3 + 2\gamma r^2) dr \\ 2\delta &= \ln A - \ln I. \end{aligned} \quad (5.181)$$

Sendo I uma função de δ , pode-se resolver esta última equação por um método auto-consistente.

5.10.6 Pseudopotencial de Troullier-Martins

Troullier e Martins (TM) [47] generalizaram o procedimento de Kerker aumentando a ordem do polinômio $p(r)$ de ordem 4 em r , para ordem 6 em r^2 :

$$p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}. \quad (5.182)$$

Os coeficientes c_n são obtidos das condições:

1 - Conservação da norma.

2-6 - Continuidade da pseudofunção de onda suas quatro primeiras derivadas em r_{cl} , o que acarreta na continuidade do pseudopotencial blindado (discutido mais adiante) e de suas duas primeiras derivadas neste mesmo ponto.

7 - Curvatura nula do pseudopotencial blindado na origem $r = 0$.

Com tais procedimentos, obtêm-se pseudopotenciais que podem ter raios de corte maiores que os de Kerker [46], HSC [45], Bachelet-Hamann-Schlüter (BHS) [48] e Vanderbilt [49]. Assim, a convergência é bem mais rápida como mostrado no trabalho de TM através de vários exemplos.

5.10.7 Implementação

A blindagem dos elétrons de valência depende fortemente do ambiente em que eles se encontram. A partir de um cálculo para todos os elétrons para o átomo, podemos extrair os efeitos dos elétrons de valência do pseudopotencial blindado. Para isso subtraímos a contribuição destes para o potencial Coulombiano (ou de Hartree) e troca-correlação:

$$V_{ion,l}^{PP}(r) = V_{bl,l}^{PP}(r) - V_H^{PP}(r) - V_{xc}^{PP}(r), \quad (5.183)$$

onde, é claro, cada componente de momento angular sente um potencial diferente. O operador pseudopotencial iônico fica:

$$\hat{V}_{ion}^{PP}(r) = V_{ion,local}^{PP}(r) + \sum_l V_{nlocal,l}(r) \hat{P}_l, \quad (5.184)$$

onde $V_{ion,local}^{PP}(r)$ é o potencial local e:

$$V_{nlocal,l}(r) = V_{ion,l}^{PP}(r) - V_{ion,local}^{PP}(r) \quad (5.185)$$

é o potencial semilocal para o momento angular l . \hat{P}_l é projetor sobre o momento angular l .

A parte semilocal pode ser transformada para uma forma totalmente não local através do procedimento de Kleinman e Bylander [50]:

$$V_{nlocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{nlocal,l}(r)\Phi_l^{PP,0}(r)\rangle\langle\Phi_l^{PP,0}(r)V_{nlocal,l}(r)|}{\langle\Phi_l^{PP,0}(r)|V_{nlocal,l}(r)|\Phi_l^{PP,0}(r)\rangle}, \quad (5.186)$$

onde $\Phi_l^{PP,0}(r)$ é a pseudofunção de onda de referência incluindo a componente de momento angular para a qual o pseudopotencial foi calculado.

5.11 Orbitais atômicos - base

Para se resolver as equações de KS, é necessário, antes de tudo, uma base. Em princípio, ondas planas são as mais naturais [10]. Excelentes resultados podem ser obtidos com tal base, porém o preço a se pagar é o alto custo computacional envolvido, pois um grande número de funções são necessárias para se descrever cada orbital. A obtenção de métodos em que o custo computacional escala linearmente com o número de átomos é possível com o uso de bases localizadas [51, 52]. A sua desvantagem é a falta de uma sistematização para otimizar o cálculo variacional. Mesmo assim, ótimos resultados são obtidos com este procedimento. Em tal caso, orbitais atômicos são uma ótima opção. Neste tipo de base, a liberdade variacional está na parte radial $\varphi_{nl}(r')$ da função de onda $\psi_{nlm}(\vec{r}')$:

$$\psi_{nlm}(\vec{r}') = \varphi_{nl}(r_i)Y_{lm}(\hat{r}_i) \quad \vec{r}_i = \vec{r}' - \vec{R}_i, \quad (5.187)$$

onde \vec{R}_i é a posição do núcleo i e Y_{lm} são os harmônicos esféricos. A máxima eficiência ocorre quando estas bases permitem a convergência com a menor região de localização e o menor número de funções de base possíveis. Orbitais Gaussianos são utilizados em métodos de química quântica, mas impõem um grande número de funções ou uma alta região de localização, dificultando o procedimento variacional [51]. Orbitais atômicos numéricos (OANs) são mais eficientes nesse sentido, pois permitem boa liberdade variacional com um número extremamente pequeno de funções sem perder uma localidade que torne os cálculos práticos. Estes orbitais são obtidos a partir das autofunções dos átomos inseridos em um potencial confinante esfericamente simétrico. Para preservar a concordância com o pseudopotencial utilizado no cálculo dos sistemas de interesse, o potencial atômico é substituído pelo pseudopotencial no cálculo das funções de base. O confinamento e a escolha apropriada das funções determinam os três fatores que carac-

terizam a base construída: tamanho, alcance e forma [51, 52].

5.11.1 Tamanho

O tamanho determina o número de funções de base para cada canal de momento angular l . A situação mais simples é a da base ζ simples ou SZ. Aqui o orbital de momento angular l , $\varphi_{nl}^1(r)$, é a única função de base correspondente.

A flexibilidade variacional em relação à coordenada radial pode ser aprimorada pela adição de uma segunda função de base, resultando na base ζ dupla, ou DZ. Para se definir a segunda função $\varphi_{nl}^2(r)$, define-se antes a intermediária $\varphi_{nl}^{1.5}(r)$:

$$\varphi_{nl}^{1.5}(r) = \begin{cases} r^l(a - br^2), & \text{se } r < r_m \\ \varphi_{nl}^1(r), & \text{se } r \geq r_m \end{cases} \quad (5.188)$$

Onde a e b são escolhidos de modo a garantir a continuidade da função e de sua derivada em r_m que é raio previamente escolhido. Escolhe-se a segunda função como sendo $\varphi_{nl}^2(r) = \varphi_{nl}^1(r) - \varphi_{nl}^{1.5}(r)$, zerando, assim, para $r \geq r_m$. Este procedimento pode ser estendido para se construir bases ζ múltiplas de maneira análoga.

A liberdade variacional angular é obtida adicionando-se uma função de momento angular maior, resultando nas bases SZP, DZP e assim por diante. Estes orbitais são obtidos a partir da teoria da perturbação aplicada ao átomo na presença de um pequeno campo elétrico externo.

5.11.2 Alcance

A região de localização do OAN, ou alcance, é determinada por um raio de corte r_l . No código SIESTA, a determinação de r_l é feita indiretamente através de um parâmetro chamado *energy shift* ΔE . Este valor corresponde ao aumento da energia orbital para o átomo confinado, em relação ao átomo livre. Ao invés de definir um mesmo r_l para todos os átomos e canais de momento angular, define-se um mesmo ΔE . Esta escolha é feita para que o efeito do confinamento seja similar para todos os orbitais, fazendo, assim, com que o raio orbital dependa do átomo e do momento angular.

5.11.3 Forma

O alcance e a maneira como o confinamento é feito acaba por determinar a forma funcional dos orbitais. A primeira proposta para efetuar o confinamento foi a de um poço infinito [53]. O problema deste esquema é que ele gera uma descontinuidade na derivada da função. Tal fato causa problemas no cálculo de energia total. Isso porque os orbitais de átomos livres apresentam alcance maior e os elétrons mais externos acabarão sendo descritos pela base de outros átomos em um sistema qualquer.

Para resolver esses problemas, foi proposto um confinamento através de um potencial mais suave, do tipo $V(r) = V_0 r^n$, com $n = 2$ [54] ou $n = 6$ [55]. Resolve-se o problema da derivada descontínua, mas cria-se outros. Primeiramente os orbitais não se anulam totalmente para um dado raio de corte. Além disso, a forma funcional do potencial acaba por afetar a região de caroço do pseudopotencial. Foi ainda proposta a alteração da própria função de onda, multiplicando-a por uma função de corte. Porém, a função de onda acabava por apresentar uma descontinuidade para alguns valores dos parâmetros envolvidos na função de corte.

No código SIESTA, esse problema foi solucionado através do potencial:

$$V(r) = V_0 \frac{\exp^{-(r_c - r_i)/(r - r_i)}}{r_c - r}, \quad (5.189)$$

que possui valores desprezíveis na região de caroço, cresce rapidamente para um raio r_i e diverge para o raio de corte r_c , garantido o confinamento [51].

5.12 Construção do Hamiltoniano

O hamiltoniano de KS para uma partícula é escrito como:

$$\hat{h} = \hat{T} + \hat{V}_{ion}^{PS} + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC}, \quad (5.190)$$

onde \hat{T} é a energia cinética, \hat{V}_{ion}^{PS} é o pseudopotencial iônico, $\hat{V}_H = (1/4\pi\epsilon_0) \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$ é o potencial de Hartree oriundo dos elétrons de valência e \hat{V}_{XC} é o potencial de troca-correlação. O pseudopotencial é separado nas partes local e semi-local segundo o esquema KB [50]:

$$\hat{V}_{ion}^{PS} = \sum_i \hat{V}_i^l + \sum_i \hat{V}_i^{nl}, \quad (5.191)$$

sendo a soma em i feita sobre os ions, \hat{V}_i^l o termo local da contribuição do átomo i e \hat{V}_i^{nl} a parte semi-local.

O código SIESTA elimina o longo alcance do termo local dividindo a densidade eletrônica ρ do sistema em duas partes:

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho. \quad (5.192)$$

Aqui, ρ_0 é a densidade calculada para o átomo isolado e $\delta\rho$ a diferença entre ρ e ρ_0 devido à configuração do sistema em estudo. Pela sua linearidade em relação à densidade eletrônica, o potencial de Hartree sofre a mesma separação:

$$\hat{V}_H = \hat{V}_H^{\rho_0} + \hat{V}_H^{\delta\rho}. \quad (5.193)$$

O termo \hat{V}^{ρ_0} somado a $\sum_i \hat{V}_i^l$ dá origem a um potencial \hat{V}_i^N correspondente à uma configuração de átomo neutro, pois ρ_0 integrada no espaço dá a mesma carga que ρ . Como a base utilizada para expandir os orbitais atômicos é localizada, a densidade será localizada pelo maior raio de corte orbital r_c^M . Deste modo, pela Lei de Gauss, o potencial \hat{V}_i^N se anulará além de r_i^M .

Finalmente, o hamiltoniano utilizado no código SIESTA é construído da seguinte forma:

$$\hat{h} = \hat{T} + \sum_i \hat{V}_i^N + \sum_i \hat{V}_i^{nl} + V_H^{\delta\rho} + \hat{X}C. \quad (5.194)$$

Os elementos de matriz referentes aos dois primeiros termos e integrais de *overlap* envolvem integrais de dois centros atômicos e são calculados com o auxílio de transformadas de Fourier e tabuladas em função das distâncias interatômicas. Os elementos referentes aos três últimos termos são calculados em um espaço real discretizado (*grid*) [52]. Uma determinação de quão apurado é este *grid* é dada pelo raio de corte (*grid cutoff*):

$$E_{cut}(Ry) = \left(\frac{\pi}{a}\right)^3 \quad (a = \text{separação dos pontos do } grid \text{ em unidades atômicas}) \quad (5.195)$$

que é a máxima energia das ondas planas que podem ser representadas no *grid*.

5.13 Integração na rede recíproca

Integrais sobre a primeira zona de Brillouin são corriqueiras em cálculos *ab initio*, mas podem oferecer um problema. Na prática, tais integrais são calculadas de maneira aproximada. Dependendo do método, os cálculos podem exigir um custo computacional

muito grande no caso de células unitárias pequenas na rede real. Por outro lado, é interessante que o procedimento de integração seja adequado para estas situações e, ao mesmo tempo, para cálculos no ponto Γ referentes a células unitárias muito grandes na rede direta.

Uma proposta utilizada em códigos computacionais bastante utilizados na literatura é a amostragem de Monkhorst-Pack [56]. Ela define um conjunto discreto de pontos (*grid*) na célula unitária da rede recíproca da seguinte maneira:

$$\vec{k}_{rst} = u_r \vec{b}_1 + u_s \vec{b}_2 + u_t \vec{b}_3, \quad (5.196)$$

onde \vec{b}_i , $i=1-3$, são os vetores primitivos da rede recíproca e u_r , u_s e u_t são dados por:

$$u_r = (2r - q - 1)/2q \quad (5.197)$$

$$u_s = (2s - q - 1)/2q \quad (5.198)$$

$$u_t = (2t - q - 1)/2q. \quad (5.199)$$

Então, as integrais são aproximadas por somas discretas sobre esse conjunto de pontos especiais.

6 *THMs em SWNTs puros ou com vacâncias*

6.1 Introdução

Nestes dois próximos capítulos serão apresentados os resultados dos cálculos de primeiros princípios para a interação entre os trihalometanos, especialmente o $CHCl_3$, e os nanotubos (5,5) e (8,0). Este capítulo enfoca a interação entre o $CHCl_3$ e nanotubos puros e com vacâncias, enquanto o próximo trata da interação com tubos carboxilados.

Em todos os cálculos desta dissertação utilizou-se a aproximação LDA para o termo de troca-correlação. Tal escolha não foi ao acaso, pois cálculos iniciais em LDA mostraram uma fraca interação entre SWNTs e a molécula de $CHCl_3$. Como existem resultados experimentais reportando a adsorção de trihalometanos em MWNTs [21], é natural concluir que a aproximação LDA é a mais apropriada para o sistema em questão. Isso porque é bem conhecido na literatura que a aproximação GGA tem a tendência de subestimar energias de ligação [57]. Um exemplo bastante conhecido é a bicamada de grafeno, para a qual encontra-se uma separação de 3.36Å na aproximação LDA (bem próximo do valor experimental de 3.33Å), enquanto o funcional GGA prevê que as duas camadas de grafeno são praticamente não ligadas (separação de 4.16Å). Deste modo, apesar de ter a tendência de superestimar ligações, a aproximação LDA é a melhor escolha, visto que cálculos em GGA subestimariam uma interação que já é fraca, ocultando assim fatores importantes para o entendimento do processo estudado neste trabalho.

Os elétrons de caroço são substituídos por pseudopotenciais de Troullier-Martins [47], enquanto uma base localizada DZP [51] é utilizada para expandir os orbitais moleculares, permitindo assim uma boa liberdade variacional e uma boa descrição dos efeitos da polarização da molécula interagente com o tubo. Utilizou-se também um *grid cutoff* [52] de 150 Ry em todos os cálculos, pois a literatura mostra que este é um valor adequado para a descrição deste tipo de sistema [42, 57–62]. Todos os sistemas foram relaxados até

que as forças de Hellmann-Feynman, incluindo correções de Pullay, fossem menores que $0.05 \text{ eV}/\text{Å}$. Fez-se uso do método da supercélula, sendo esta composta por três células unitárias para o tubo (5,5) (60 átomos e 7.38 Å de comprimento) e duas para o tubo (8,0) (64 átomos e 8.52 Å de comprimento). As integrações ao longo da primeira zona de Brillouin são efetuadas através de 11 pontos de Monkhost-Pack [56] ao longo do eixo do tubo para o tubo metálico e através de 8 pontos para o caso semiconductor.

6.2 Configurações

A molécula de CHCl_3 é aproximada dos tubos puros em cinco posições diferentes. Nas configurações *Atom*, a molécula se aproxima do tubo com um átomo de hidrogênio (1) ou de cloro (2) sobre um átomo de carbono do tubo. As configurações *Ring* são semelhantes, mas com a diferença de que o átomo da molécula se aproxima do centro de um hexágono do nanotubo. Na configuração *Net*, os três átomos de cloro do trihalometano se aproximam do tubo, estando cada um sobre um dos três hexágonos que cercam um átomo do tubo.

Quanto aos tubos com vacâncias, foram escolhidas duas configurações: *vac-A*, para o caso em que apenas um átomo de cloro se aproxima da vacância, e *vac-B*, para três átomos de cloro se aproximando do defeito. Todas estas estruturas estão mostradas na Figura 15 para o caso do tubo metálico (5,5). As configurações para o tubo semiconductor (8,0) são análogas.

6.3 Propriedades eletrônicas e estruturais

As simulações envolvendo nanotubos puros mostraram que, após o relaxamento das estruturas, a geometria da molécula CHCl_3 permaneceu praticamente inalterada. Na Figura 16 são definidos, para a molécula de CHCl_3 , o ângulo H-C-Cl (α_H), o ângulo Cl-C-Cl (α_{Cl}), a distância de ligação entre hidrogênio e carbono (d_H) e a distância de ligação entre carbono e cloro (d_{Cl}).

Esses valores para a molécula isolada são $\alpha_H = 107,59^\circ$, $\alpha_{Cl} = 111,28^\circ$, $d_H = 1,12\text{Å}$ e $d_{Cl} = 1,77\text{Å}$. Define-se ainda ΔX ($X = \alpha_H, \alpha_{Cl}, d_H, d_{Cl}$) como sendo o módulo da máxima variação de X para uma dada configuração em comparação à molécula isolada. As distâncias interatômicas do CHCl_3 na presença do tubo (8,0) não sofreram variação maior do que $0,02\text{Å}$, enquanto distorções nos ângulos de ligação não passaram de $2,50^\circ$,

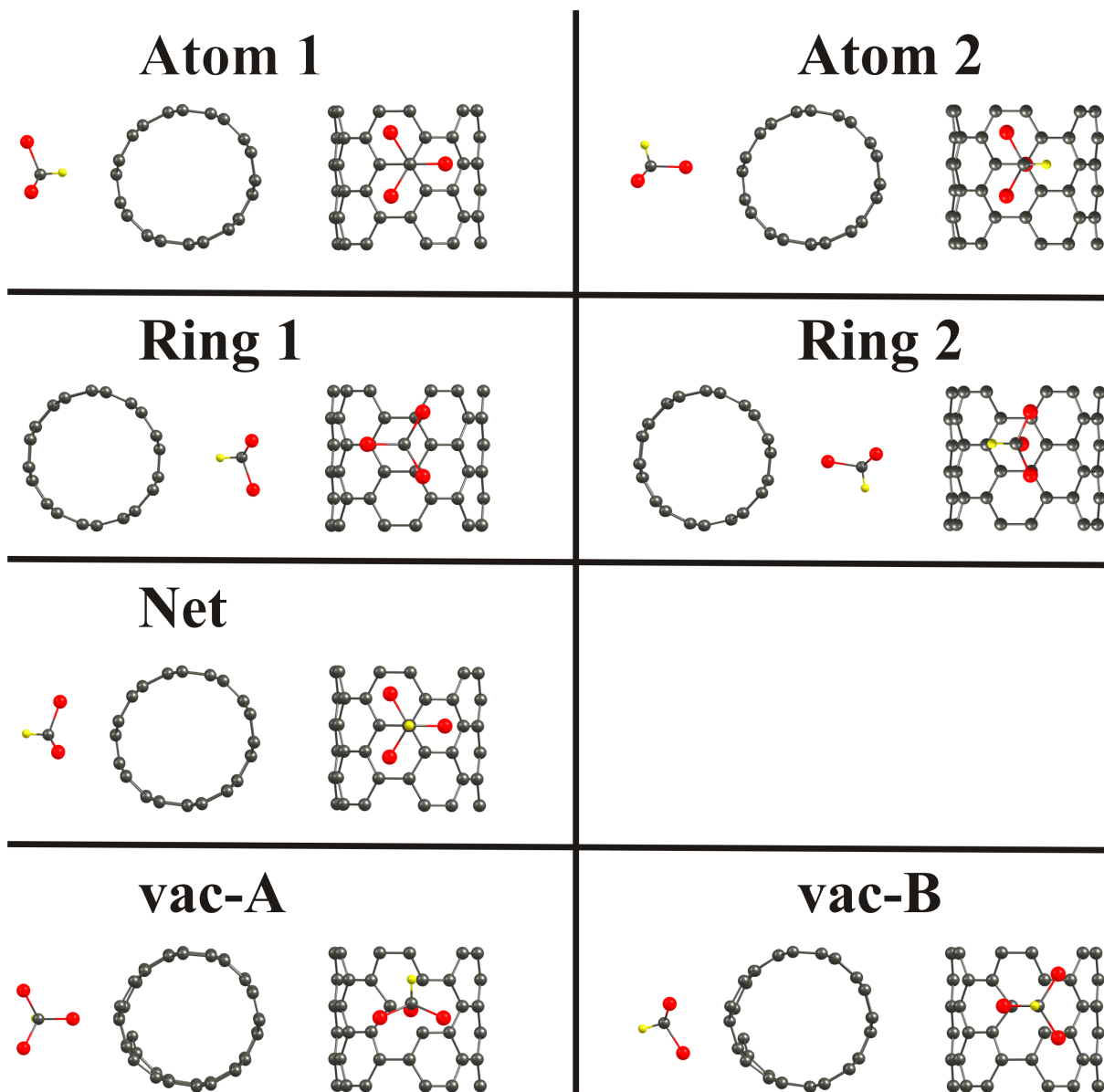


Figura 15: Configurações estudadas para a interação entre a molécula de $CHCl_3$ e o nanotubo metálico (5,5).

como mostrado na Tabela 1.

Para o nanotubo (5,5) as distâncias não variaram mais que $0,01\text{\AA}$, enquanto a variação nos ângulos não foi maior que $0,57^\circ$. Na Tabela 1 também estão listadas as menores distâncias entre um átomo do tubo e um átomo da molécula (d_{a-a}) além das menores distâncias entre a molécula e um plano tangente ao tubo (d_{a-t}) para as diferentes configurações. Os valores de d_{a-a} assinalados com o índice 1 (2) correspondem à distância entre um átomo de hidrogênio (cloro) da molécula e um de carbono do tubo. Pode-se notar que, apesar de d_{a-t} chegar a ter valores de até $1,43\text{\AA}$, o menor valor de d_{a-a}^1 foi de $2,16\text{\AA}$, o qual é $1,04\text{\AA}$ maior que o valor de d_H para a molécula isolada. Já d_{a-a}^2 não foi

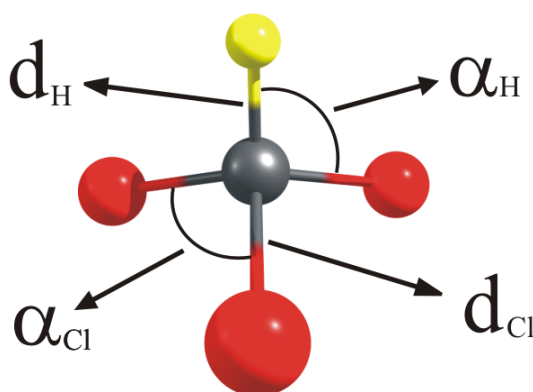


Figura 16: Parâmetros estruturais para a molécula de $CHCl_3$.

Tabela 1: Máximas variações dos parâmetros estruturais da molécula de $CHCl_3$ próxima aos SWNTs (8,0) ou (5,5) puros em diferentes configurações e mínimas distâncias entre molécula e tubo.

Configuração	Δd_H (Å)	Δd_{Cl} (Å)	$\Delta \alpha_H$	$\Delta \alpha_{Cl}$	d_{a-a} (Å)	d_{a-t} (Å)
(8,0) - Atom1	0,00	0,00	0,49°	0,45°	2,50 ¹	2,50
(8,0) - Atom2	0,00	0,02	0,42°	0,28°	3,09 ²	3,09
(8,0) - Ring1	0,01	0,00	0,49°	0,48°	2,16 ¹	1,43
(8,0) - Ring2	0,00	0,00	0,18°	0,18°	2,84 ²	2,65
(8,0) - Net	0,00	0,00	1,83°	2,50°	3,20 ²	2,88
(5,5) - Atom1	0,00	0,00	0,45°	0,57°	2,72 ¹	2,72
(5,5) - Atom2	0,00	0,01	0,12°	0,20°	2,88 ²	2,88
(5,5) - Ring1	0,00	0,00	0,11°	0,23°	3,39 ¹	3,11
(5,5) - Ring2	0,00	0,01	0,22°	0,27°	3,25 ²	2,98
(5,5) - Net	0,00	0,00	0,52°	0,55°	3,06 ²	2,74

menor que 2,84Å (1,07Å maior que o valor de d_{Cl} para a molécula isolada). Estes são os primeiros indícios de que o $CHCl_3$ interage com os tubos puros por meio de uma adsorção física.

O termo adsorção física, mais conhecido pelo termo inglês *physisorption* [63], refere-se ao fenômeno no qual um soluto adere na superfície de um material não através de ligações químicas, mas apenas por meio de forças intermoleculares fracas do tipo *van der Waals*. Neste processo, a molécula adsorvida e o material que a adsorve sofrem pouquíssima ou nenhuma alteração em seus níveis energéticos e em sua geometria, além de apresentarem energias de ligação de baixo valor absoluto (tais energias serão discutidas na próxima seção).

Na Figura 17 são apresentadas as densidades de estados eletrônicos (DOS do inglês *Density Of States*) para o tubo (5,5) puro (linhas pretas) e para o mesmo na presença da molécula de $CHCl_3$ (linhas vermelhas) nas cinco diferentes configurações. Pode-se verificar que praticamente não há mudanças em torno do nível de Fermi. É fácil perceber

que, para os sistemas interagentes, a única diferença é a presença de três níveis localizados entre -4,0 eV e -2,6 eV e outros dois entre 2,2 eV e 4,0 eV. A primeira impressão é de que há apenas uma simples superposição de novos níveis, de origem externa, em relação à DOS do SWNT puro e não um rearranjo dos níveis do mesmo. Isto porque a DOS permanece praticamente inalterada fora destes novos estados.

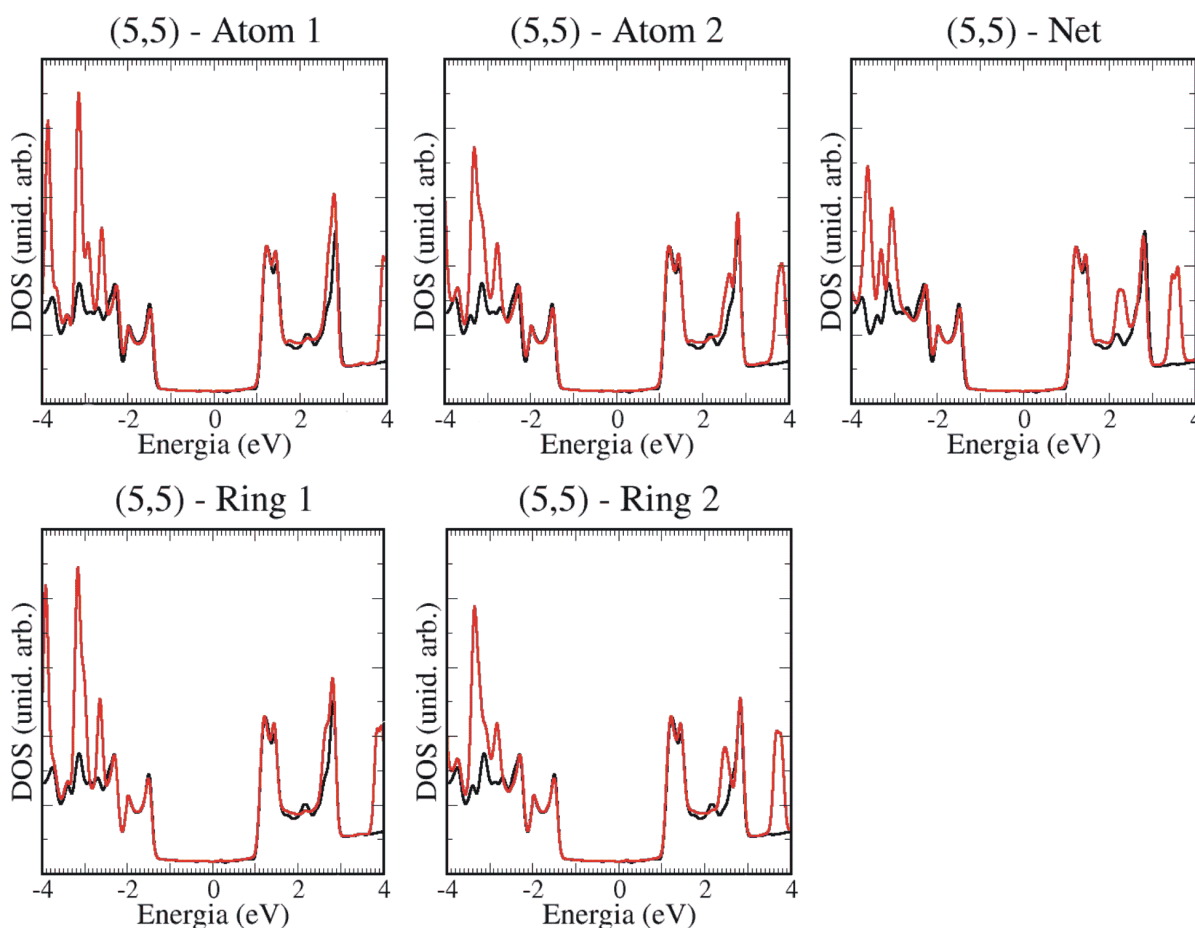


Figura 17: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para o tubo (5,5) puro (linhas pretas) e para o tubo (5,5) interagindo com o $CHCl_3$ (linhas vermelhas) em diferentes configurações.

Considerando verdadeira esta suposição, estes novos níveis só podem ser oriundos do $CHCl_3$. Para se confirmar tal hipótese é necessário plotar a densidade de estados projetada (PDOS) sobre a molécula. Isto é feito para a configuração *Net* na Figura 18. O lado direito da figura mostra a densidade de estados projetada sobre os átomos de cloro (linhas vermelhas), sobre o átomo de carbono (linhas pretas) e sobre o átomo de hidrogênio (linhas verdes) da molécula. Nota-se que os níveis moleculares correspondem exatamente aos níveis responsáveis pela diferença entre a DOS do sistema tubo-molécula e a DOS do tubo isolado, os quais não causam rearranjo significativo nos níveis (rehibridação) do tubo (lado esquerdo da Figura 18). Tais resultados confirmam que a interação entre o $CHCl_3$

e o tubo (5,5) puro é um processo de adsorção física.

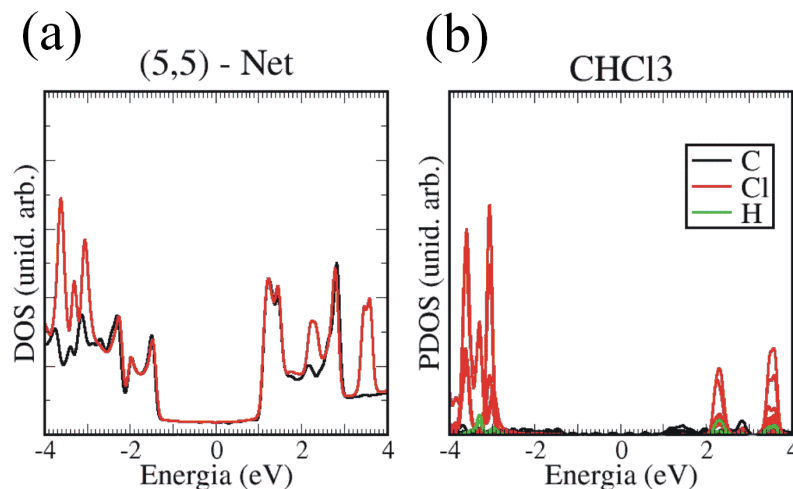


Figura 18: (a) DOS para o tubo (5,5) puro (linha preta) e para o tubo (5,5) interagindo com o $CHCl_3$ na configuração *Net* (linha vermelha). (b) PDOS para os átomos do $CHCl_3$ interagindo com o SWNT (5,5) na configuração *Net*.

Uma análise da DOS antes e depois da interação para o caso do tubo semicondutor (8,0) (Figura 19) mostra que o *gap* permanece inalterado. Observa-se, também, a presença de novos picos entre -4,0 eV e -2,0 eV e entre 2,5 eV e 4,0 eV. Porém, algo diferente acontece por volta de 2,0 eV, pois onde havia dois níveis, no caso do tubo puro, aparece agora um único nível, para o sistema interagente.

Para entender melhor o significado dessas mudanças é necessário recorrer-se à PDOS sobre a molécula. Na Figura 20(a) pode-se observar a PDOS sobre os átomos da molécula de $CHCl_3$ no caso da configuração *Atom 1*. Destacam-se quatro níveis localizados provenientes dos átomos de cloro entre -3,6 eV e -2,3 eV e outro em 3,0 eV que apenas se superpõem aos níveis do tubo puro. Isso mostra que os dois picos do tubo puro em volta de 2,0 eV se rearrumam superpondo-se um ao outro em decorrência da interação com a molécula.

Embora a molécula cause essa pequena perturbação nos estados do SWNT puro, o caráter geral da DOS ainda permite a classificação da interação como uma adsorção física. O caráter da interação $CHCl_3$ -SWNT(puro) será confirmado na próxima seção ao se discutir energias de ligação.

Quanto à interação com tubos com vacâncias, pode-se verificar (Tabela 2) que os valores de Δd_H e Δd_{Cl} não passaram de 0,02Å, enquanto $\Delta \alpha_H$ e $\Delta \alpha_{Cl}$ ficaram abaixo de 3,36°. A menor distância d_{a-a} encontrada foi de 2,44Å, sendo 0,67Å maior que d_{Cl} para a molécula isolada. Esses dados mostram uma perturbação ligeiramente maior na geometria

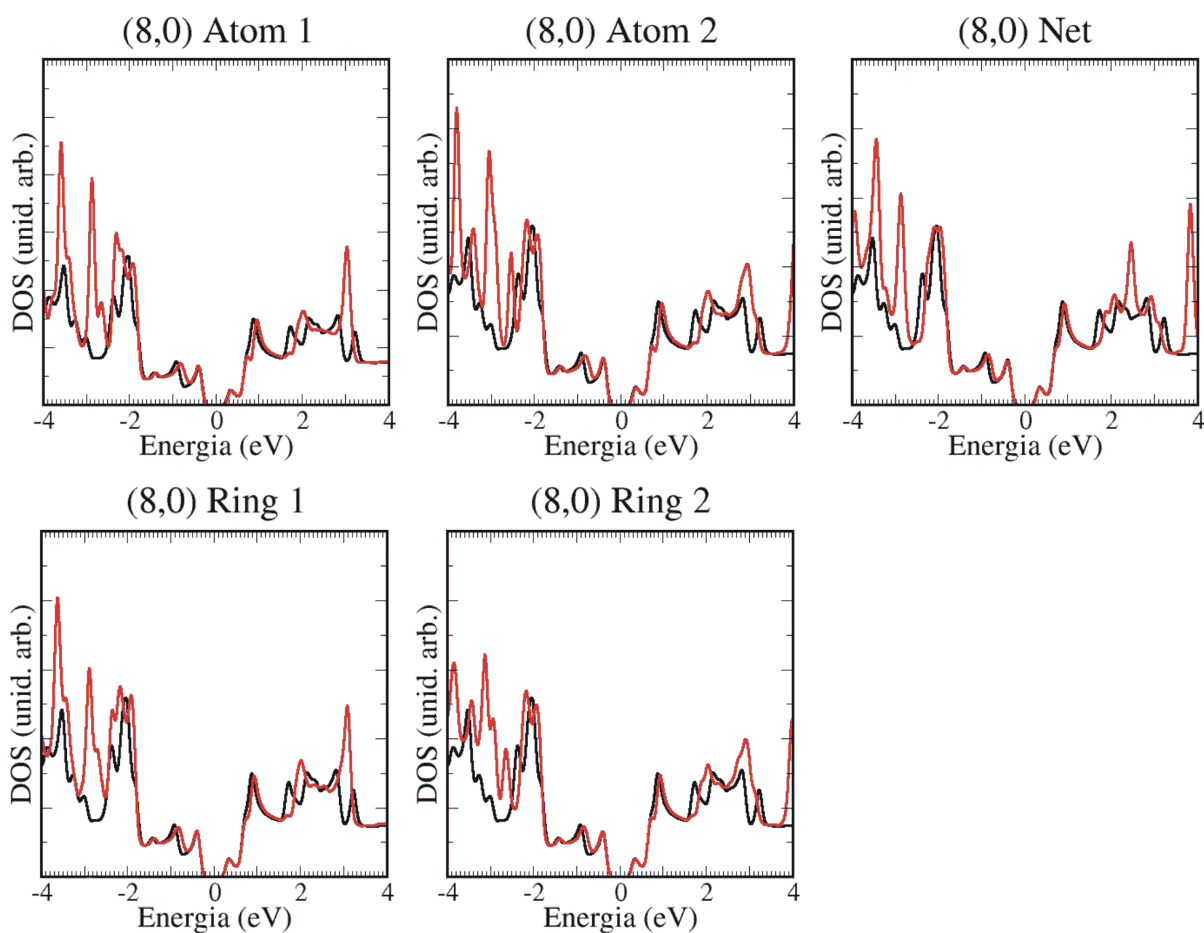


Figura 19: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para o tubo (8,0) puro (linhas pretas) e para o tubo (8,0) interagindo com o $CHCl_3$ (linhas vermelhas) em diferentes configurações.

da molécula, além de uma aproximação um pouco mais efetiva para o caso dos tubos com vacâncias. Em princípio, tais resultados são esperados, pois tubos defeituosos são menos estáveis e, conseqüentemente, mais reativos que os tubos puros.

A fim de se entender melhor a interação entre $CHCl_3$ e tubos com vacâncias, parte-se para a análise das DOS antes e depois da interação. Na Figura 21 (esquerda e centro) pode-se ver que a DOS permanece praticamente inalterada na vizinhança imediata do nível de Fermi e que há somente a superposição de novos níveis que correspondem aos níveis da molécula, como mostrado na PDOS sobre o $CHCl_3$ nas configurações *vac-B* (direita).

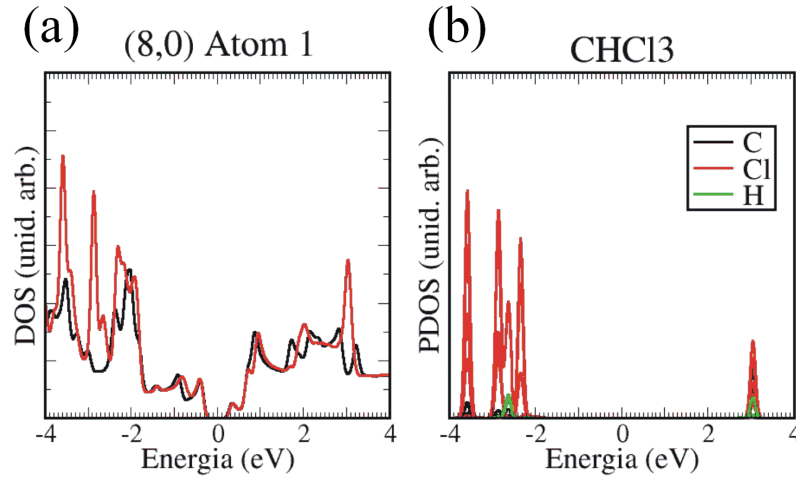


Figura 20: (a) DOS para o tubo (8,0) puro (linha preta) e para o tubo (8,0) interagindo com o $CHCl_3$ na configuração *Atom 1* (linha vermelha). (b) PDOS para os átomos do $CHCl_3$ interagindo com o SWNT (8,0) na configuração *Atom 1*.

Tabela 2: Máximas variações dos parâmetros estruturais da molécula de $CHCl_3$ próxima aos SWNTs (8,0) ou (5,5) com vacâncias em diferentes configurações e mínimas distâncias entre molécula e tubo.

Configuração	Δd_H (Å)	Δd_{Cl} (Å)	$\Delta \alpha_H$	$\Delta \alpha_{Cl}$	d_{a-a} (Å)	d_{a-t} (Å)
(8,0) - vac-A	0,00	0,00	$0,82^\circ$	$0,28^\circ$	$2,44^2$	2,27
(8,0) - vac-B	0,00	0,02	$2,68^\circ$	$3,36^\circ$	$2,85^2$	2,37
(5,5) - vac-A	0,00	0,01	$0,23^\circ$	$0,39^\circ$	$2,87^2$	2,35
(5,5) - vac-B	0,01	0,00	$0,73^\circ$	$0,67^\circ$	$3,11^2$	2,37

6.4 Propriedades energéticas

Um outro fator de extrema relevância para caracterizar a intensidade de uma interação entre dois sistemas, A e B, é a energia de ligação E_b envolvida no processo. Ela consiste basicamente na diferença entre a energia do sistema AB interagente e a soma das energias de A e B isolados um do outro. De acordo com a metodologia usada no trabalho, o modo mais sugestivo de se calcular esta grandeza é através da equação:

$$E_b = E(AB) - E(A) - E(B), \quad (6.1)$$

onde $E(AB)$ é a energia do sistema interagente, $E(A)$ ($E(B)$) é a energia do sistema A (B) isolado. No entanto, tal procedimento não é o mais adequado quando levamos em conta as ferramentas que estão sendo usadas. A razão é que o cálculo de $E(AB)$ envolve uma base maior que a utilizada no cálculo de $E(A)$ e $E(B)$ isoladamente. Deste modo, a liberdade variacional é maior no cálculo da energia do sistema interagente, provocando uma diminuição artificial no valor de E_b (BSSE do inglês *Basis Set Superposition Error*

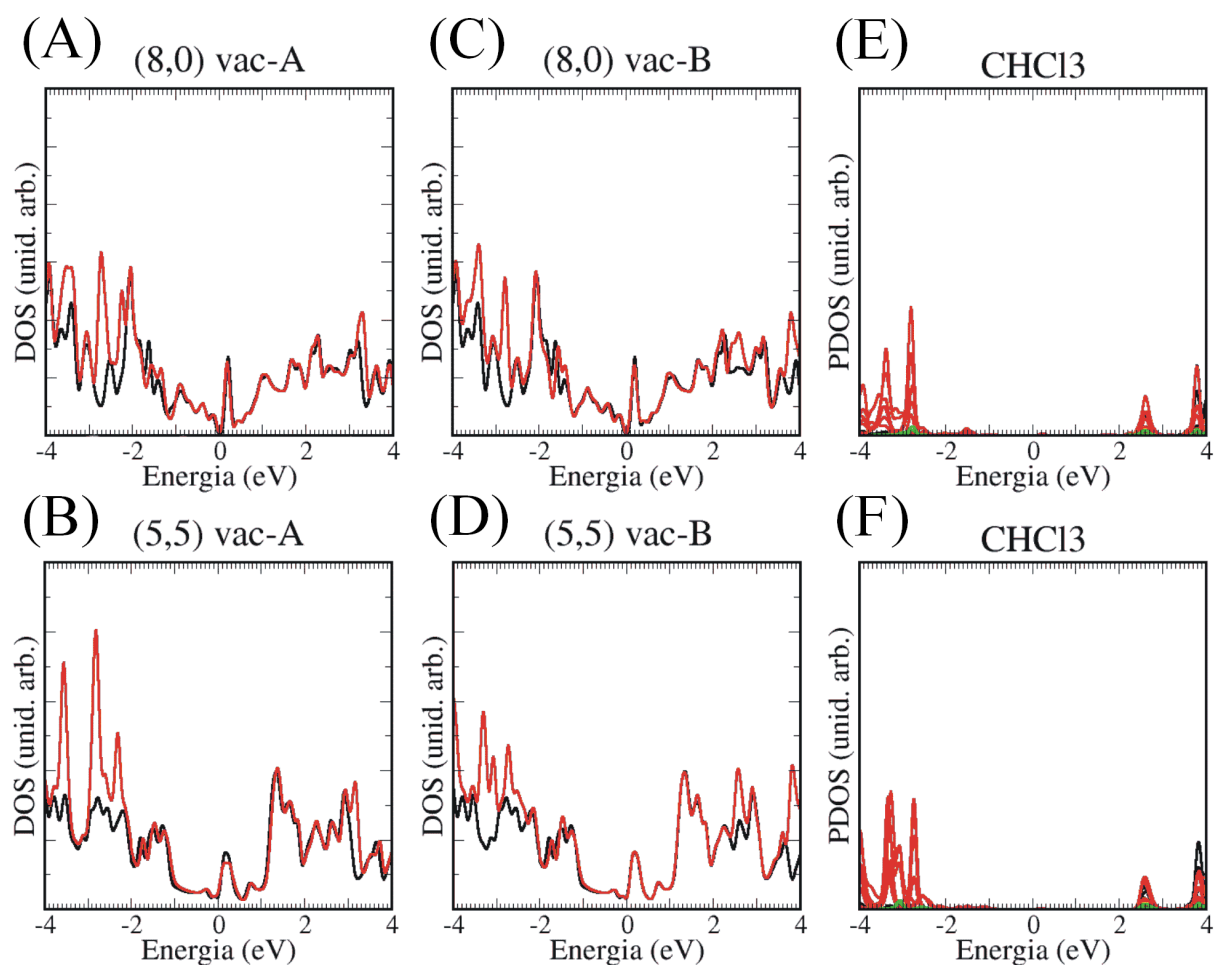


Figura 21: A-D: DOS para os tubos (5,5) (B e D) e (8,0) (A e C) vacacionados (linhas pretas) e para o mesmo interagindo com o $CHCl_3$ (linhas vermelhas). E-F: PDOS sobre o $CHCl_3$ para as configurações *vac-B* (E-(8,0); F-(5,5)).

que significa erro de superposição de base). No caso em que A é um tubo (5,5) puro e B a molécula de $CHCl_3$, por exemplo, o cálculo de $E(AB)$ envolve um total de 837 orbitais, enquanto o cálculo de $E(SWNT)$ envolve 780 orbitais e $E(CHCl_3)$ 57 orbitais. Para corrigir esse problema utiliza-se a relação:

$$E_b = E(AB) - E(AB^{ghost}) - E(A^{ghost}B), \quad (6.2)$$

na qual o superscrito *ghost* refere-se à presença de funções orbitais nas correspondentes posições dos átomos, mas sem a existência de potencial atômico e sem acréscimo de elétrons oriundos destes átomos “fantasmas”. Assim, calcula-se a energia de A ($E(AB^{ghost})$) expandindo-se suas funções eletrônicas com uma base composta não só pelos orbitais de A, mas também pelos orbitais centralizados nas posições dos átomos de B e vice-versa para a energia de B ($E(A^{ghost}B)$) [64].

Fazendo-se uso da equação 6.2, foram calculadas as energias de ligação entre o $CHCl_3$ e os tubos puros ou com vacâncias. Como mostra a Tabela 3, a energia de ligação entre o $CHCl_3$ e o tubo (5,5) variou entre -0,20 eV e -0,07 eV, enquanto para tubos vacacionados verificou-se os valores -0,12 eV (vac-A) e -0,14 eV (vac-B). Resultados semelhantes foram encontrados para o tubo (8,0). No caso de tubos puros, E_b variou de -0,15 eV até -0,10 eV, ao passo que foram encontrados os valores -0,06 eV e -0,10 eV para as configurações vac-A e vac-B, respectivamente.

Tabela 3: Energias de ligação E_b entre a molécula de $CHCl_3$ e os tubos (5,5) e (8,0) puros e com vacâncias.

(5,5)	E_b (eV)	(8,0)	E_b (eV)
Atom 1	-0,12	Atom 1	-0,15
Atom 2	-0,12	Atom 2	-0,13
Ring 1	-0,07	Ring 1	-0,14
Ring 2	-0,13	Ring 2	-0,10
Net	-0,20	Net	-0,11
vac-A	-0,12	vac-A	-0,06
vac-B	-0,14	vac-B	-0,10

Tais valores possuem módulo bem menor que o de uma ligação química (por exemplo, calculou-se $E_b = -9,32$ eV para a ligação C-C, com o mesmo método), mas ao mesmo tempo são maiores do que kT à temperatura ambiente (0,025 eV). Pode-se afirmar, então, que a interação tubo-molécula não chega a ser uma ligação química. Porém, ela é intensa o suficiente para manter a molécula agregada à superfície do tubo mesmo à temperatura de 300K, caracterizando, assim, uma adsorção física.

Também é interessante comparar esses valores de E_b com a energia de ligação entre o $CHCl_3$ e a água, a fim de se avaliar a viabilidade de se extrair THMs de soluções aquosas com nanotubos de carbono. Um cálculo simulando o $CHCl_3$ aproximando seu hidrogênio do oxigênio da molécula de água mostra que a energia de ligação entre as duas moléculas é de -0,26 eV. Esta interação é levemente mais intensa que a interação entre o THM e o SWNT (que chega a ter uma energia de ligação de -0,20 eV para o tubo (5,5) na configuração *Net*). Entretanto, essa diferença não é grande o suficiente para ser levada em consideração, pois essa pequena variação pode estar dentro da margem de erro inerente ao método utilizado, o que é um problema crítico quando se trata de interações fracas. Deste modo, pode-se afirmar que as interações $CHCl_3 - H_2O$ e $CHCl_3 - SWNT$ possuem energias de ligação da mesma ordem. Sendo assim, a extração de THMs de soluções aquosas por meio de nanotubos de carbono é possível do ponto de vista teórico.

Neste ponto, é importante ressaltar que a correção BSSE [64] é crucial para este tipo

de interação. A sua não utilização em um cálculo baseado em LDA, que naturalmente tende a superestimar a ligação, poderia levar a um resultado muito distante da realidade. Em certos casos o efeito da correção pode até não ser muito acentuado, como para o tubo (5,5) interagindo com o $CHCl_3$ na configuração *Ring 1* ($E_b = -0,07eV$ com correção e $E_b = -0,10eV$ sem correção). Entretanto, para o caso do tubo (8,0) interagindo com o $CHCl_3$ na configuração *Net*, a energia de ligação é de $-0,11 eV$ com a correção, enquanto que sem a correção, seu valor passa para $-0,80 eV$ (cerca de 727% maior).

6.5 Demais THMs

Nesta seção são apresentados os resultados de cálculos comparativos envolvendo os THMs bromados e os tubos (5,5) e (8,0) puros. A configuração escolhida para estes sistemas foi a *Net* por sofrer maior influência do número de átomos de cloro ou bromo na molécula, já que os três halogênios do THM estão próximos ao tubo. Foram simuladas a presença das moléculas $CHCl_2Br$, $CHClBr_2$ ou $CHBr_3$ próximas à superfície dos tubos. Para o $CHCl_2Br$ e o $CHClBr_2$ foram utilizadas duas configurações para cada caso, uma em que o sistema *Tubo + THM* apresenta um espelho de simetria (S) e outra em que isso não ocorre (N). Esses sistemas estão ilustrados na Figura 22 para o tubo (8,0).

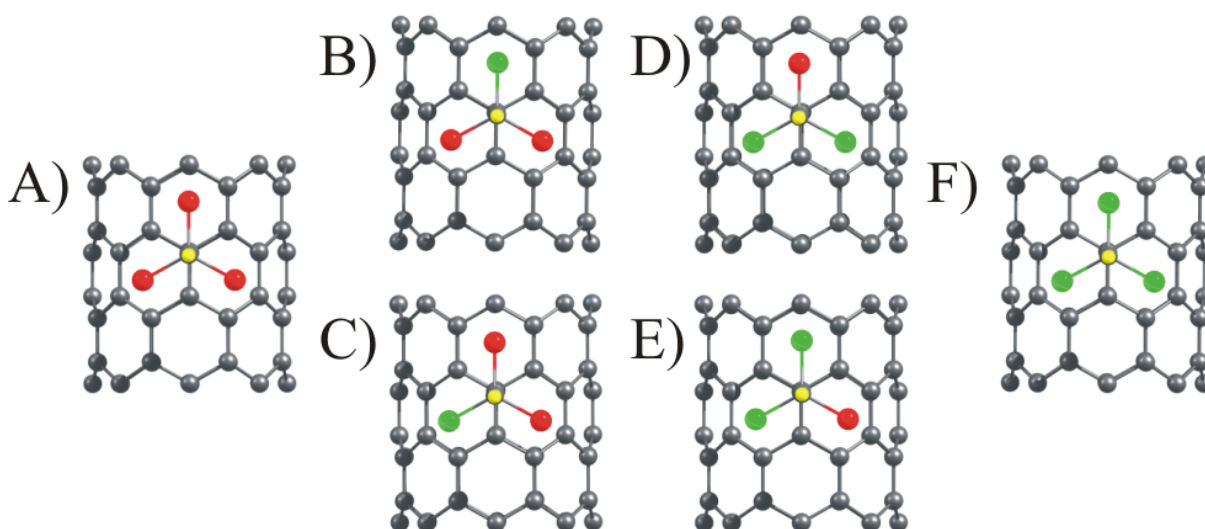


Figura 22: Configurações estudadas para a interação entre o tubo (5,5) e (A) $CHCl_3$; (B) $CHCl_2Br$ com simetria; (C) $CHCl_2Br$ sem simetria; (D) $CHClBr_2$ com simetria; (E) $CHClBr_2$ sem simetria e (F) $CHBr_3$.

Novamente, foi verificado que a geometria dos THMs permanece praticamente inalterada quando na presença do nanotubo. Isto pode ser visto na Tabela 4, onde são listadas as máximas variações nas distâncias interatômicas (Δd) e ângulos de ligação ($\Delta\alpha$) das

moléculas. Apenas três sistemas apresentaram uma elongação máxima de 0,01Å nas ligações do THM, enquanto nenhum alongamento significativo foi observado nos outros. Os THMs interagindo com o tubo (8,0) apresentaram distorções angulares maiores que os THMs próximos ao tubo (5,5), chegando até 3,87° contra um máximo de 0,97° para o caso do SWNT metálico.

Tabela 4: Máximas variações dos parâmetros estruturais dos THMs interagindo com os SWNTs (8,0) ou (5,5) na configuração *Net* e mínimas distâncias entre molécula e tubo.

(5,5) +	$CHCl_3$	$CHCl_2Br$ S	$CHCl_2Br$ N	$CHClBr_2$ S	$CHClBr_2$ N	$CHBr_3$
Δd (Å)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
$\Delta\alpha$	0,55°	0,93°	0,85°	0,93°	0,82°	0,97°
d_{a-a} (Å)	3,20	3,19	3,21	3,30	3,20	3,29
d_{a-t} (Å)	2,88	2,87	2,86	2,93	2,87	2,96
(8,0) +	$CHCl_3$	$CHCl_2Br$ S	$CHCl_2Br$ N	$CHClBr_2$ S	$CHClBr_2$ N	$CHBr_3$
Δd (Å)	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
$\Delta\alpha$	2,50°	2,77°	3,49°	3,84°	3,17°	3,87°
d_{a-a} (Å)	3,06	3,19	3,06	3,06	3,14	3,21
d_{a-t} (Å)	2,74	2,77	2,74	2,76	2,73	2,82

No entanto, um fato que chama a atenção é que as distorções na estrutura do THM aumentam quando a molécula em questão possui mais átomos de bromo. Um comportamento levemente parecido ocorre em relação aos valores de energia de ligação *Tubo - Molécula*. Estes valores são calculados com a Equação 6.2 e estão listados na Tabela 5.

Tabela 5: Energias de ligação E_b entre os THMs e os tubos (5,5) e (8,0) puros na configuração *Net*.

(5,5) +	$CHCl_3$	$CHCl_2Br$ S	$CHCl_2Br$ N	$CHClBr_2$ S	$CHClBr_2$ N	$CHBr_3$
E_b (eV)	-0,20	-0,20	-0,19	-0,21	-0,21	-0,21
(8,0) +	$CHCl_3$	$CHCl_2Br$ S	$CHCl_2Br$ N	$CHClBr_2$ S	$CHClBr_2$ N	$CHBr_3$
E_b (eV)	-0,11	-0,16	-0,11	-0,11	-0,16	-0,16

Observa-se que para o tubo (5,5) houve um aumento muito pequeno na energia de ligação ao se passar do $CHCl_3$ para o $CHBr_3$. Quanto ao tubo (8,0), observou-se que todos os THMs bromados apresentaram energia de ligação 0,05 eV maior que o $CHCl_3$.

Apesar das diferenças entre as grandezas físicas que caracterizam a interação THM-Tubo para as moléculas bromadas, os processos ainda devem ser classificados como adsorções físicas. Energias e distâncias de ligação apontam o que é confirmado pelas DOS (Figura 23). Apesar de apresentar mais níveis no intervalo de -4,0 até 4,0 eV, há apenas superposições de novos níveis e a vizinhança do nível de Fermi permanece praticamente inalterada.

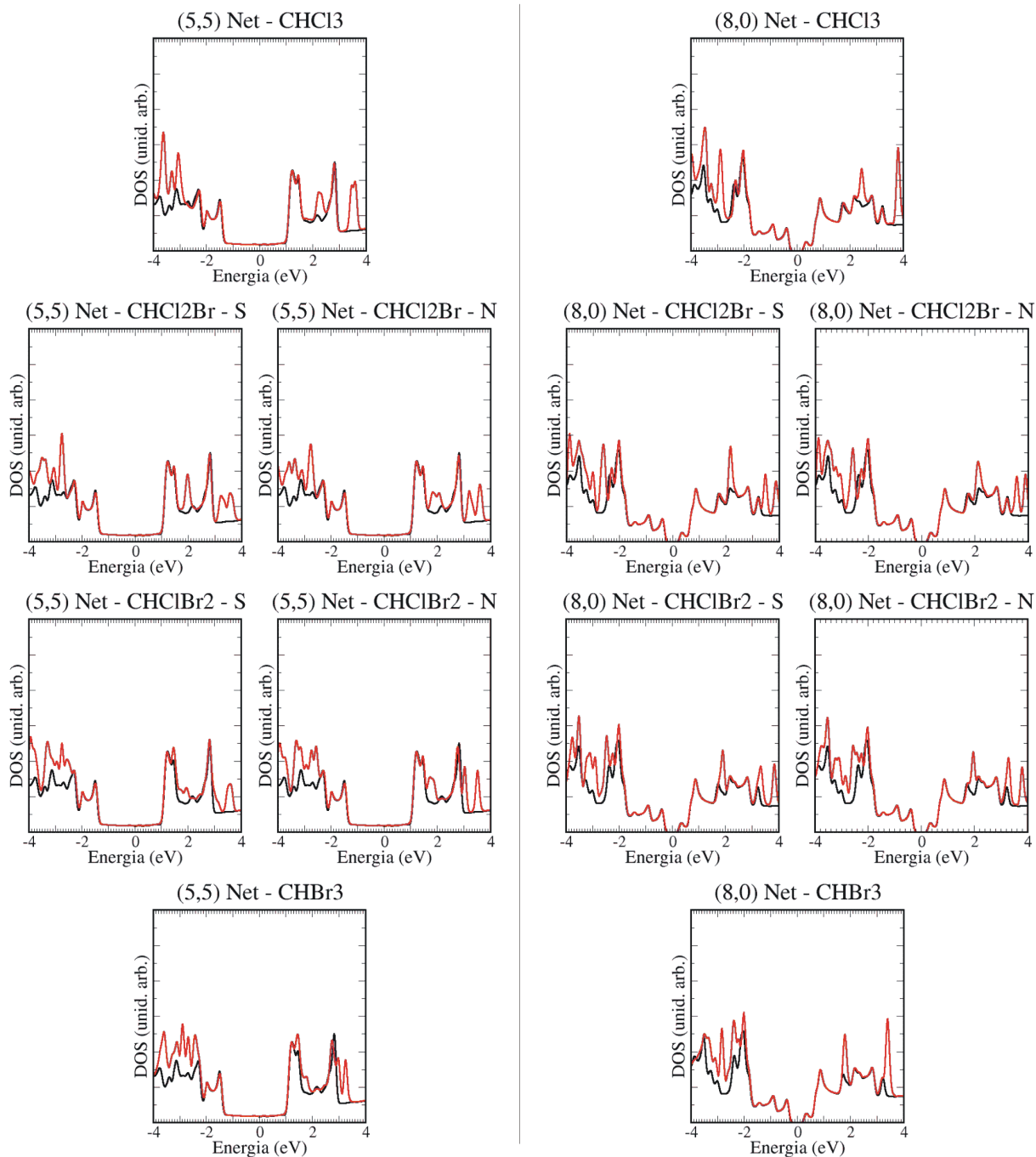


Figura 23: DOS para os tubo (5,5) e (8,0) puros (linhas pretas) e para os mesmos interagindo com os THMs (linhas vermelhas) na configuração *Net*.

7 THMs em SWNTs carboxilados

7.1 Introdução

A estabilidade estrutural faz com que o nanotubo seja bastante inerte, o que torna sua química um desafio. A baixa solubilidade dos nanotubos é um sério problema, visto que a grande maioria dos processos químicos e biológicos ocorre em solução e quando se consegue realizar processos químicos com nanotubos *as grown*, a caracterização dos produtos se torna bastante problemática [66]. A funcionalização através da ligação química ou adsorção física de grupos químicos na superfície dos nanotubos é uma rota de grande sucesso em tornar nanotubos aptos para aplicações como sensores ou adsorventes de compostos tóxicos. Nanotubos funcionalizados deste modo são mais solúveis, reativos e biocompatíveis que nanotubos puros. A carboxilação, que consiste em agregar um grupo $-COOH$ na superfície do tubo, tem se mostrado de grande valia, pois é fácil de se obter e serve de intermediário para outros tipos de funcionalização mais complexas, tais como esterificação ou amidação [66].

Diante desse contexto, torna-se interessante avaliar a interação dos trihalometanos com tubos carboxilados. Para isto aproximou-se a molécula dos tubos (5,5) e (8,0) carboxilados numa configuração chamada de *Carb*, mostrada na Figura 24. O plano do grupo $COOH$ é perpendicular ao eixo do SWNT e o átomo de hidrogênio da molécula se aproxima do grupo OH ao longo desse mesmo plano.

Considerando a possibilidade da ocorrência de uma reação química, estudou-se também a estabilidade dos complexos *Tubo* – $COCCl_3$, em duas configurações denominadas por *Orto 1* e *Orto 2*, e *Tubo* – $COOCCl_3$, configuração *Orto 3*. Em todas elas, o plano COC do grupo $COCCl_3$ ou $COOCCl_3$ é perpendicular ao tubo. Entretanto, no caso *Orto 1* (*Orto 2*), apenas um (dois) átomo(s) de cloro está(ão) próximo(s) do tubo, como mostrado na Figura 24.

A próxima seção se dedica à configuração *Carb*, enquanto a seguinte às configurações

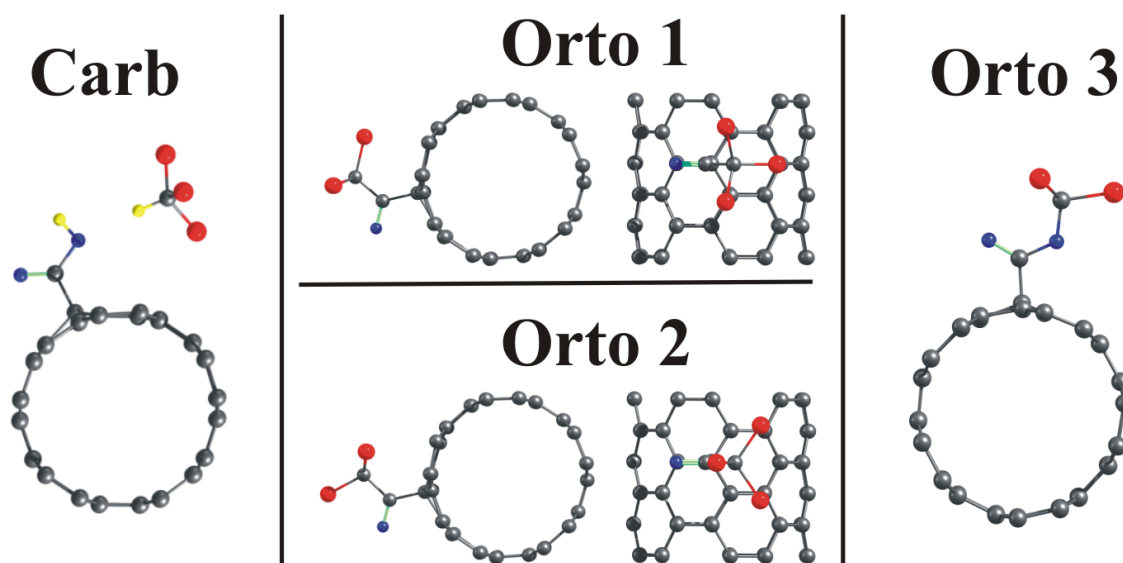


Figura 24: Configurações estudadas para a interação entre a molécula de $CHCl_3$ e o tubo (5,5) carboxilado (esquerda), para o complexo $Tubo - COCCl_3$ (centro) e para o complexo $Tubo - COOCCl_3$ (direita).

Orto. Os sistemas em estudo neste capítulo serão analisados, como no capítulo anterior, através das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas obtidas usando cálculos de primeiros princípios.

7.2 Configuração *Carb*

Na Tabela 6 são mostrados os valores de ΔX ($X = \alpha_H, \alpha_{Cl}, d_H, d_{Cl}$), que foram definidos no capítulo anterior, para a molécula de $CHCl_3$ que interage com os tubos carboxilados na configuração *Carb*.

Tabela 6: Máximas variações dos parâmetros estruturais da molécula de $CHCl_3$ próxima aos SWNTs (8,0) e (5,5) carboxilados e mínimas distâncias entre a molécula e o grupo $COOH$ (d_{m-g}) e entre a molécula e o tubo (d_{a-t}).

Configuração	Δd_H (Å)	Δd_{Cl} (Å)	$\Delta \alpha_H$	$\Delta \alpha_{Cl}$	d_{m-g} (Å)	d_{a-t} (Å)
(5,5) - Carb	0,00	0,01	1,35°	0,52°	2,37	3,53
(8,0) - Carb	0,00	0,01	1,30°	0,20°	2,39	3,78

As distâncias interatômicas não mudaram mais que $0,01\text{Å}$, ao passo que os ângulos não sofreram variação maior que $1,35^\circ$. A molécula permaneceu a uma grande distância do tubo, mas sua distância para o grupo foi bem menor, ficando por volta de $2,40\text{Å}$. Desta maneira, vê-se que há certa afinidade entre o tubo carboxilado e a molécula de $CHCl_3$, o que pode permitir um possível processo químico subsequente.

Tal afinidade revela-se, também, através dos valores da energia de ligação entre o tubo carboxilado e a molécula (E_b , como calculada no capítulo anterior) que foram $-0,18$ eV para o tubo (5,5) e $-0,16$ eV para o tubo (8,0). O comportamento dos níveis de energia podem ser analisados a partir da comparação entre a DOS do tubo carboxilado isolado e para o mesmo na presença do $CHCl_3$ (gráficos à esquerda da Figura 25).

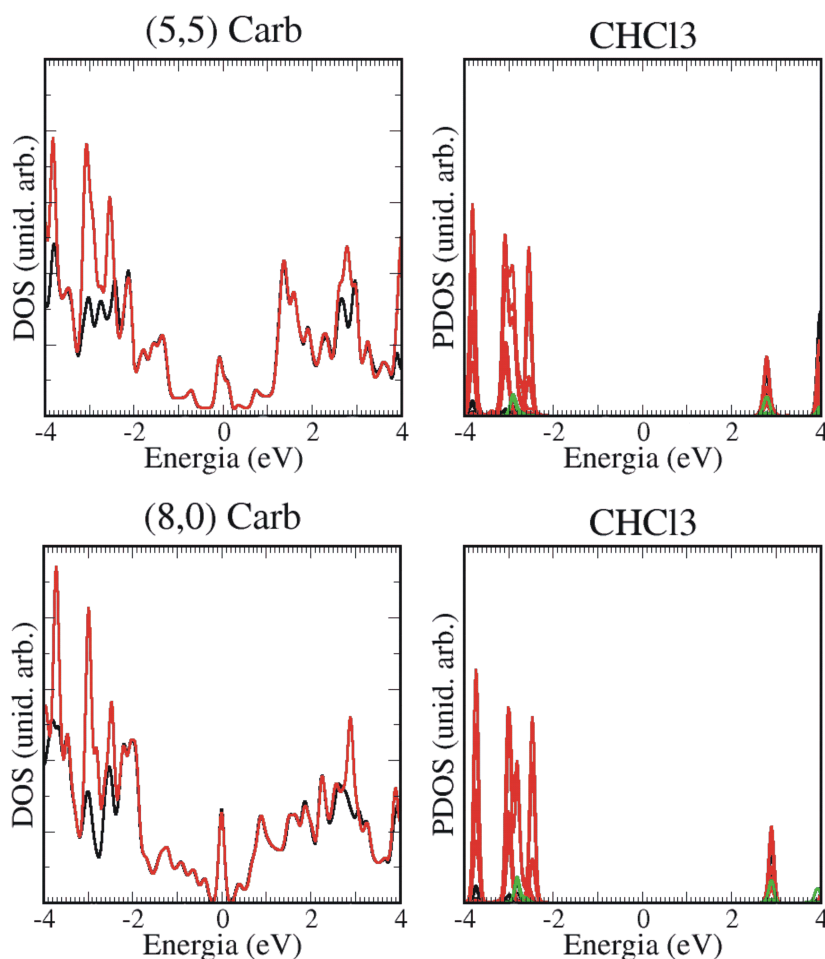


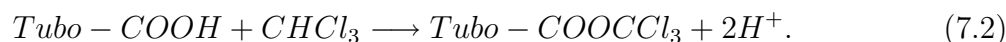
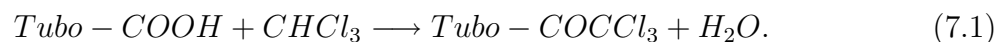
Figura 25: Esquerda: DOS para os SWNTs (5,5) e (8,0) carboxilados isolados (linhas pretas) e para os mesmos na presença do $CHCl_3$ (linhas vermelhas). Direita: PDOS sobre a molécula de $CHCl_3$.

Pode-se ver que há apenas a superposição de novos níveis quando da presença da molécula. A PDOS sobre o $CHCl_3$ mostra que estes estados são oriundos do trihalometano e não de um rearranjo dos níveis do SWNT.

Essa adsorção física nos tubos carboxilados é bastante interessante, visto que o grupo $COOH$ é bastante reativo. Deste modo, tal adsorção pode abrir o caminho para uma reação química entre a molécula e o grupo $COOH$, podendo ser um fator de alta relevância para se justificar a utilização de nanotubos de carbono carboxilados como filtro para os trihalometanos.

7.3 Complexos *Tubo* – $COCCl_3$ e *Tubo* – $COOCCl_3$

Tendo em vista a discussão do final da seção anterior, consideramos a possível ocorrência das seguintes reações, viáveis do ponto de vista químico.



Nesta seção se fará a análise dos sistemas *Tubo* – $COCCl_3$ e *Tubo* – $COOCCl_3$ nas configurações *Orto* 1, 2 e 3, como descrito no início do capítulo. Tais configurações são mostradas na Figura 24 para o tubo (5,5), com estruturas análogas para o tubo (8,0).

Na Figura 26 são definidos os parâmetros estruturais α_T e d_C para o sistema *Tubo* – $COCCl_3$, com definições análogas para *Tubo* – $COOCCl_3$. Já os valores de d_C e os três valores de α_T para cada configuração são mostrados na Tabela 7.

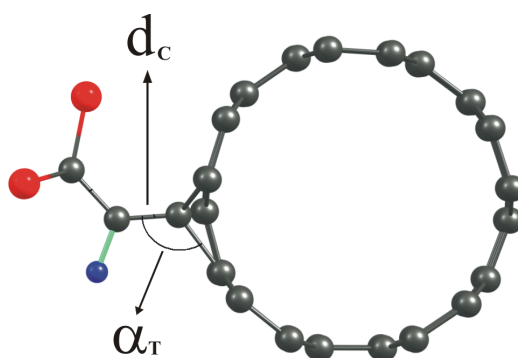


Figura 26: Parâmetros estruturais para as configurações *Orto*.

Tabela 7: Parâmetros estruturais para as configurações *Orto*.

Configuração	d_C (Å)	α_T (°)
(5,5) - Orto 1	1,53	107,30 - 105,75 - 105,75
(5,5) - Orto 2	1,56	109,19 - 107,55 - 107,55
(5,5) - Orto 3	1,50	107,13 - 103,84 - 103,84
(8,0) - Orto 1	1,53	99,81 - 110,41 - 107,54
(8,0) - Orto 2	1,49	100,88 - 110,73 - 102,59
(8,0) - Orto 3	1,48	109,80 - 105,19 - 98,58

Pode-se notar que os valores de d_C e α_T se aproximam, respectivamente, da distância $d(C-C)=1,54 \text{ \AA}$ e do ângulo $C\hat{C}C = 109,5^\circ$ no diamante. Essa geometria produz uma forte rehibridização dos orbitais do átomo de carbono do tubo que se liga ao grupo $COCCl_3$. Como é conhecido na literatura, esta quebra de simetria produz um nível localizado no nível de Fermi [60] que pode ser observado na Figura 27 no gráfico da

DOS para os tubos puros e para as estruturas *Tubo* – $COCCl_3$, *Tubo* – $COOCCl_3$ e *Tubo* – $COOH$ (neste último, o plano $COOH$ é ortogonal ao eixo do SWNT).

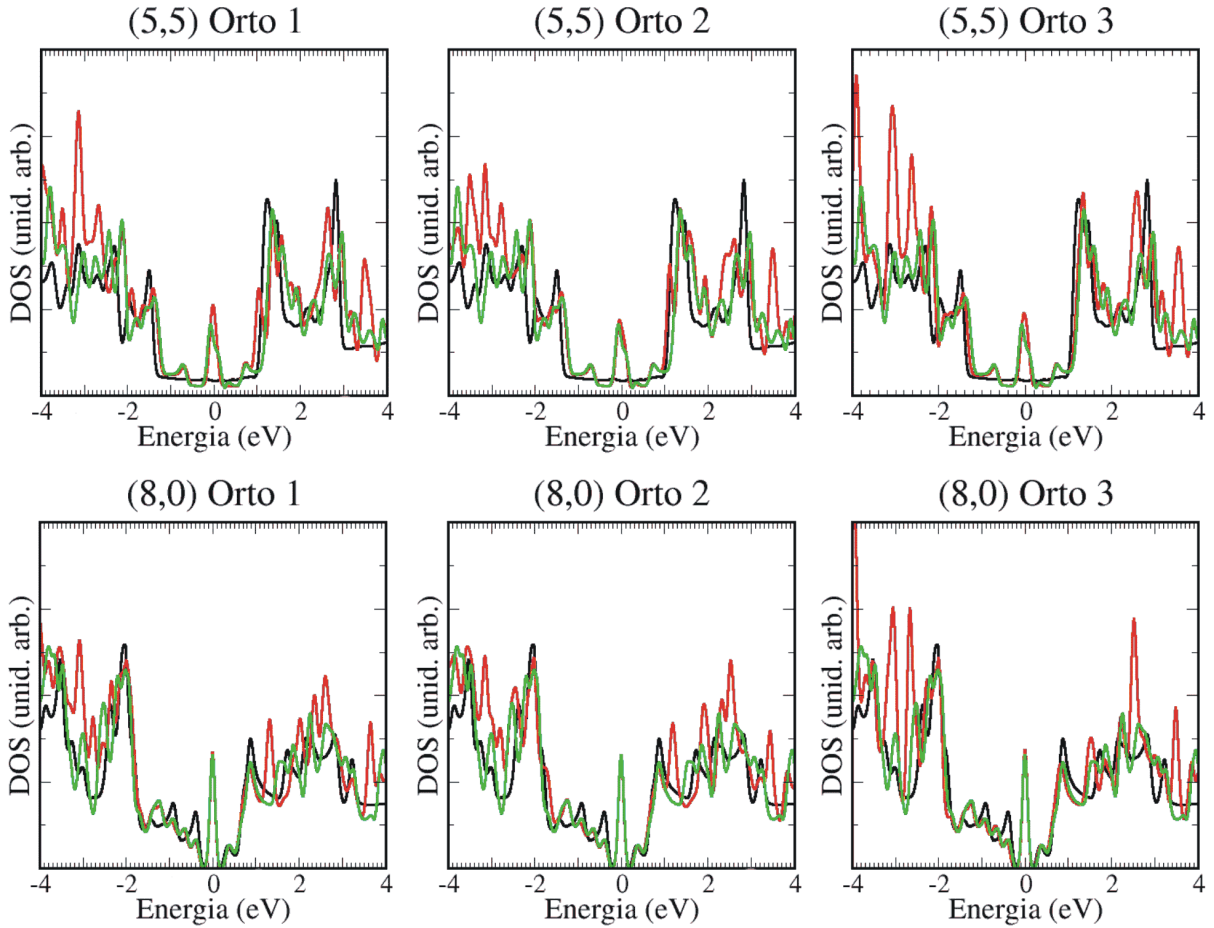


Figura 27: DOS para os SWNTs (5,5) e (8,0) puros (linhas pretas), carboxilados isolados (linhas verdes) e para as configurações *Orto* (linhas vermelhas).

Calculou-se ainda a energia de ligação E_{b1} , entre o grupo $COCCl_3$ ou $COOCCl_3$ e o tubo, e a energia de ligação E_{b2} , entre o grupo CCL_3 e o complexo *Tubo* – CO ou *Tubo* – COO , através das relações:

$$E_{bn} = E(AB) - E(AB^{ghost}) - E(A^{ghost}B), \quad (7.3)$$

Onde $A = \textit{Tubo}$ e $B = COCCl_3$ ou $COOCCl_3$ para $n=1$. Para $n=2$ $A = \textit{Tubo} - CO$ ou $\textit{Tubo} - COO$ e $B = CCL_3$.

Os resultados estão expostos na Tabela 8 que mostra também as energias de ligação E_{b3} entre o tubo e o grupo $COOH$ no caso de um tubo carboxilado isolado.

Estes valores mostram que os grupos $COCCl_3$ e $COOCCl_3$ se agregam na superfície

Tabela 8: Energias de ligação para as configurações *Orto*.

Configuração	E_{b1} (eV)	E_{b2} (eV)	E_{b3} (eV)
(5,5) - Orto 1	-1,97	-3,97	-5,99
(5,5) - Orto 2	-2,26	-3,93	-5,99
(5,5) - Orto 3	-2,20	-3,50	-5,99
(8,0) - Orto 1	-1,82	-3,88	-5,55
(8,0) - Orto 2	-1,31	-3,98	-5,55
(8,0) - Orto 3	-1,94	-3,35	-5,55

do tubo de maneira bastante estável, com energias de ligação que podem chegar a -2,26 eV, ao passo de que o grupo CCl_3 se liga ao sistema *Tubo* – CO ou *Tubo* – COO com energias próximas de -4,0 eV.

As reações 7.1 e 7.2 são, em princípio, favoráveis do ponto de vista químico por se tratar de uma reação de desidratação (7.1) e outra que libera íons H^+ em um ambiente ácido (7.2). Porém, como E_{b1} é cerca de um terço E_{b3} , torna-se necessária a realização de experimentos para se verificar a real ocorrência de tais complexos.

Conclusões

Neste trabalho foram realizados cálculos de primeiros princípios, baseados na DFT, para a interação $CHCl_3$ - $SWNT$ utilizando-se diferentes geometrias envolvendo tubos puros, com vacâncias e carboxilados. Além disso, foram estudados complexos que podem ser resultado de reações químicas entre o $CHCl_3$ e nanotubos carboxilados e ainda, realizado um estudo comparativo entre diferentes THMs e nanotubos de carbono puros.

Assim como já foi apontado no Capítulo 6, não há grande diferença entre a interação do $CHCl_3$ com tubos puros ou com vacâncias. Em ambos os casos, o fenômeno em questão é uma adsorção física. Tal afirmativa é baseada em três fatores:

- 1 - Pequena variação dos parâmetros estruturais dos sistemas quando interagindo um com o outro;
- 2 - Alteração muito leve ou inexistente na estrutura eletrônica dos nanotubos;
- 3 - Pequenas energias de ligação Tubo - Molécula.

Este resultado é bastante interessante, pois indica a possibilidade de nanotubos de carbono poderem ser aplicados como filtros não só eficientes na remoção de THMs, mas também renováveis graças à baixa energia de ligação entre os THMs e os nanotubos. O potencial renovável é uma grande vantagem em relação a materiais amplamente usados, como o carvão ativado que necessita de constante renovação do meio filtrante.

Os resultados expostos no Capítulo 6 também apontam para um possível aumento na intensidade da interação em função do aumento do número de átomos de bromo no THM em questão. No entanto, as diferenças entre as propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas, à medida que o número de átomos de bromo aumenta no THM, são muito suaves e podem estar dentro da margem de erro das aproximações envolvidas nos cálculos. Afirmações mais conclusivas só poderão ser alcançadas através de experimentos.

No que diz respeito à interação do $CHCl_3$ com tubos carboxilados, mostrou-se se que o THM é adsorvido fisicamente nos tubos, tornando possível a ocorrência de reações químicas com o reativo grupo carboxila ($COOH$). Considerando estas possíveis reações, foram estudados os complexos $Tubo - COCCl_3$ e $Tubo - COOCCl_3$. Os resultados

mostraram que ambos os grupos $COCCl_3$ e $COOCCl_3$ agregam-se à superfície dos nanotubos com fortes energias de ligação que ficam no intervalo de -1,31 eV até -2,26 eV, enquanto o grupo CCl_3 se liga ao restante da estrutura com energias que vão de -3,35 eV a -3,98 eV. Sendo assim, os complexos estudados são previstos como estáveis do ponto de vista teórico. Deste modo, os nanotubos carboxilados mostram-se também promissores como materiais componentes em filtros para THMs.

Mostrou-se nesta dissertação que a utilização dos nanotubos de carbono como material na extração de THMs de soluções aquosas é viável do ponto de vista de Química e Física. Contudo, sua utilização na prática depende, além de experimentos complementares, de protocolos mais seguros acerca dos riscos que seus detritos, liberados na água por ocorrência do processo de adsorção, podem acarretar ao organismo humano.

Referências

- 1 Sumário da 8ª Conferência Internacional em Ciência e Aplicações de Nanotubos de Carbono-NT07. Disponível em <http://nanotube.msu.edu/nt07/presentations/Summary-Dresselhaus.pdf> / Acessado em 04/01/08.
- 2 J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics, Revised Edition*, Addison-Wesley, Reading (1994).
- 3 G. B. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists, Third Edition*, Academic Press, New York (1985).
- 4 R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (1998).
- 5 H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, *Nature* 318, 56 (1985).
- 6 S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
- 7 S. Iijima e T. Ichihashi, *Nature* 363, 603 (1993).
- 8 D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez e R. Beyers, *Nature* 363, 605 (1993).
- 9 M. Monthieux, V. L. Kuznetsov, *Carbon* 44, 1621 (2006).
- 10 N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics, College Edition*, Thomson Learning, Stamford (1976).
- 11 H. Dai, *Surf. Sci.* 500, 218 (2002).
- 12 R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2447 (1998).
- 13 H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* 297, 787 (2002).
- 14 L. Gangloff et al, *Nano Lett.* 4, 1575 (2004).
- 15 A. Bianco, K. Kostarelos, M. Prato, *Current Opinion in Chemical Biology* 9(6), 674 (2005).
- 16 J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* 287, 622 (2000).
- 17 M. S. Dresselhaus, *Basic Research Needs for the Hydrogen Economy*, 2nd ed., Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy, Washington, DC (2004).

- 18 A. D. E. Krishnan, T. W. Ebbesen, P. Yianilos, M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B* 58, 14013 (1998).
- 19 S. T. Meyer, *Cad. Saúde Públ.*, Rio de Janeiro, 10, 99 (1994).
- 20 R. J. Bull, L. S. Brinbaum, K. P. Cantor, J. B. Rose, B. E. Butterworth, R. Pegram, J. Tuomisto, *Fundam. Appl. Toxicol.* 28, 155 (1995).
- 21 C. Lu, Y. L. Chung, K. F. Chang, *Water Res.* 39, 1183 (2005).
- 22 G. Degrémont, *Water Treatment Handbook*, John Wiley & Sons, New York (1979).
- 23 E. J. Laubusch, Chlorination and other disinfection processes. In: *Water quality and treatment: a handbook of public water supplies* (American Water Works Association - AWWA), McGraw-Hill, New York (1971).
- 24 M. Y. Tominaga e A. F. Melo, *Rev. Saúde Públ.* 33 (4), 413 (1999).
- 25 <http://www.epa.org> / Acessado em 01/12/07.
- 26 World Health Organization, *Guidelines For drinking water quality*, vol. 2, 2^a ed, Gêneva (1996).
- 27 Ministério da Saúde, Portaria nº 36 de 19 de janeiro de 1990. *Diário Oficial da União*, Brasília, 23 jan.1990. p 1651-54.
- 28 J. D. M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, *Teoria Quântica de moléculas e Sólidos*, Livraria da Física, São Paulo (2004).
- 29 C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23, 69 (1951).
- 30 E. H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.* 53, 603 (1981).
- 31 R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford, New York (1989).
- 32 P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- 33 W. Kohn, L Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- 34 D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- 35 J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- 36 J. P. Perdew, K. Burke, M. Erzenhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996) e 78, 1396 (1997).
- 37 C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988) e A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).
- 38 J. P. Perdew, Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- 39 J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33, 8822 (1986).
- 40 A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).

- 41 P. Ziesche, S. Kurth, J. P. Perdew, *Comp. Mat. Sci.* 11, 122 (1998).
- 42 F. Tournus, J. C. Charlier, *Phys. Rev. B* 71 165421 (2005).
- 43 M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke, M Scheffler, *Phys. Rev. B* 57, 2134 (1998).
- 44 B. J. Austin, V. Heine, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 127, 276 (1962).
- 45 D. R. Hamann, M Schlüter, C Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- 46 G. P. Kerker, *J. Phys. C* 13, L189 (1980).
- 47 N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- 48 G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982).
- 49 D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 32, 8412 (1985).
- 50 L. Kleinman, D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48, 1425 (1982).
- 51 J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, *Phys. Rev. B* 64, 235111 (2001).
- 52 J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P Ordejón, D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* 14, 2745 (2002).
- 53 O. F. Sankey, D. J. Niklewsky, *Phys. Rev. B* 40, 3979 (1989).
- 54 D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, R. Kaschner, *Phys. Rev. B* 51, 12947 (1995).
- 55 A. P. Horsfield, *Phys. Rev. B* 56, 6594 (1997).
- 56 H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- 57 F. Tournus, S. Latil, M. I. Heggie, J. C. Charlier, *Phys. Rev. B* 72, 075431 (2005).
- 58 S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. Silva, A. Fazzio, *Phys. Rev. B* 67, 205414 (2003).
- 59 S. B. Fagan, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, P. Corio, M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* 406, 54 (2005).
- 60 M. V. Veloso, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, S. B. Fagan, R. Mota, *Chem. Phys. Lett.* 430, 71 (2006).
- 61 S. B. Fagan, E. C. Girão, J. Mendes Filho, A. G. Souza Filho, *Int. J. Quantum Chem.* 106, 2558 (2006).
- 62 S. B. Fagan, *Funcionalização de Nanotubos de Carbono*, Tese de Doutorado, UFSM (2003).
- 63 IUPAC Compendium of Chemical Terminology, disponível *on line* em <http://www.iupac.org/publications/compendium/index.html> / Acessado em 04/01/08.
- 64 S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19, 553 (1970).

-
- 65 R. Sharma, P. Rez, M. Brown, G. Du, M. M. J. Treacy, *Nanotechnology* 18, 125602 (2007).
- 66 S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* 35, 1105 (2002).