

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE UnB DE PLANALTINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE  
MATERIAS

**Eder Carlos da Silva**

**Encapsulamento de  $\beta$ -caroteno em Nanotubo de Óxido de  
Zinco: um estudo teórico**

Brasília-DF/Brasil

2015

**Eder Carlos da Silva**

**Encapsulamento de  $\beta$ -caroteno em Nanotubo de Óxido de  
Zinco: um estudo teórico**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais como parte final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Luciano A. Fonseca

Co-orientador: Prof. Dr. David Lima Azevedo.

Brasília-DF/Brasil

2015

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

d586e da Silva, Eder Carlos  
Encapsulamento de  $\beta$ -caroteno em Nanotubo de Óxido de Zinco: um estudo teórico / Eder Carlos da Silva; orientador Antonio Luciano de Almeida Fonseca; co orientador David Lima Azevedo. -- Brasília, 2015. 96 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais) -- Universidade de Brasília, 2015.

1. Física Atômica e Molecular. 2. Nanotecnologia e Nanomateriais. 3. Funcionalização. I. de Almeida Fonseca, Antonio Luciano, orient. II. Lima Azevedo, David, co-orient. III. Título.

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

**Termo de Aprovação**

**“Encapsulamento de  $\beta$ -caroteno em Nanotubos de Óxido de Zinco:  
Um Estudo Teórico”.**

***Eder Carlos da Silva***

Banca Examinadora

---

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

---

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

---

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

À minha família e amigos.  
Em especial ao meu pai Ofiro Teodoro da Silva (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

Antes de qualquer pessoa expresso aqui minha gratidão ao Deus que eu sirvo, cujos motivos são tão substanciais que prefiro nem os citar.

Agradeço à minha esposa Brunna que me apoiou desde o princípio desta tarefa. Foi cheia de paciência e tolerância nos momentos de dificuldade e ausência. Agradeço a toda minha família pela motivação e paciência.

Gostaria de agradecer aos meus colegas de curso Lindomar, Charles e Wilson pela parceria e pelo conhecimento compartilhado ao longo desses anos. Ao Lindomar pela companhia e auxílio nas inúmeras viagens, as quais serviram de muita experiência consolidando uma amizade pura e verdadeira.

Aos professores Antonio Luciano, David Azevedo e Fábio pelas orientações que, sem as quais, nosso trabalho não poderia ser concretizado.

Aos professores Bernhard e Paulo Brito pelo carinho e apoio nas horas de dificuldades que enfrentamos. Estes dois professores fizeram um papel de pai (se é que eles aceitem eu assim dizer) desde o nosso ingresso no curso até o final. Se fosse citar aqui o que eles fizeram por nós (eu, Lindomar e Charles) tomaria muito espaço, mas fica aqui a minha gratidão sincera.

Ao Aristides e Jorivê (secretário do PPGCIMA) por toda a presteza oferecida e, assim, posso dizer que surgiu uma grande amizade.

Agradeço também à professora Renata, nossa coordenadora e ao professor Alex.

Agradeço à Faculdade Serra da Mesa representada pelo professor Rodrigo Gabriel Moisés pelo apoio financeiro no primeiro semestre do curso, bem como à CAPES pela bolsa. Agradeço, também, ao Colégio Conexão Serra da Mesa pelo apoio e compreensão das minhas ausências.

*“Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, e não tivesse caridade, seria como o metal que soa ou como o sino que tine.” (I Cor. 13:01)*

## RESUMO

Recentemente, o encapsulamento de moléculas  $\beta$ -caroteno em nanotubos de carbono foi obtido. Neste trabalho, apresentamos simulações de dinâmica molecular e resultados baseados no funcional da densidade *tight-binding* para um estudo teórico dos processos de encapsulamento em nanotubos de ZnO. Nossos resultados mostram que as moléculas sofrem deformações geométricas quando encapsuladas com mudanças significativas em sua estrutura eletrônica. Além disso, relatamos como ocorre a transferência de carga entre  $\beta$ -caroteno e nanotubo de ZnO, que mudanças ocorrem na densidade de estados (DOS) após o processo de encapsulamento e comparamos com os resultados anteriores para nanotubos de carbono.

Palavras-chave: Nanotubo de óxido de zinco, mecânica molecular, dinâmica molecular,  $\beta$ -caroteno, estrutura eletrônica, transferência de carga.

## ABSTRACT

Recently, the encapsulation of  $\beta$ -carotene molecules in carbon nanotubes was obtained. We present molecular dynamics simulations and results based on functional tight-binding density for a theoretical study of tunneling processes in ZnO nanotubes. Our results show that the molecules undergo geometric deformation when encapsulated with significant changes in its electronic structure. Furthermore, as is reported the transfer of charge between  $\beta$ -carotene and ZnO nanotube that change occurs in the density of states (DOS) after the encapsulation process and compared with previous results for carbon nanotubes.

Keywords: zinc oxide nanotube, molecular mechanics, molecular dynamics,  $\beta$ -carotene, electronic structure, charge transfer.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	13
<b>2</b>	<b>Nanotubos: uma visão geral</b>	16
2.1	Nanotecnologia	16
2.2	Nanomateriais	18
2.3	Nanotubos de carbono	20
2.4	Quiralidades: vetor quiral e de translação	23
2.5	Óxido de Zinco	31
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	34
3.1	Introdução	34
3.2	Campos de Força em Mecânica Molecular	34
3.3	Termos do Campo de Força	38
3.3.1	Contração e Estiramento de Ligações	38
3.3.2	Deformação dos Ângulos de Ligações	43
3.3.3	Termos Torsionais	44
3.3.4	Tensão Fora do Plano ou Potencial Diedral Impróprio	46
3.3.5	Termos Cruzados	47
3.3.6	Potencial de van der Waals	49
3.3.7	Potencial Eletrostático	51

3.4	Otimização de Geometria.....	53
3.5	Dinâmica Molecular.....	55
3.5.1	Método das Diferenças Finitas .....	56
3.5.2	Método de Verlet .....	57
3.6	Teoria do Funcional da Densidade .....	58
3.6.1	Aproximação da Densidade Local (LDA).....	64
3.6.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).....	66
3.6.3	<i>Tight-Binding</i> baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFTB <sup>+</sup> )66	
<b>4</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>69</b>
4.1	Introdução .....	69
4.2	Carotenóides – $\beta$ -caroteno.....	69
4.3	Metodologia.....	72
4.4	Características dos nanotubos.....	73
4.5	Análise dos Resultados.....	75
4.5.1	BC + ZnO <i>armchair</i> (12,12) .....	75
4.5.2	BC + ZnO <i>zigzag</i> (18,0) .....	78
4.5.3	Análise do HOMO e do LUMO.....	81
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>83</b>
<b>6</b>	<b>Referências .....</b>	<b>85</b>

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> fullereno $C_{60}$ .....	20
Figura 2.2: representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono: (a) nanotubo de parede simples, (b) nanotubo de paredes múltiplas. (Zarbin, 2007) .....	21
<b>Figura 2.3:</b> nanotubos sintetizados por Iijima em 1991: (a) nanotubo de cinco paredes, (b) nanotubo de duas paredes, (c) nanotubo com sete paredes. (Iijima, 1991) .....	22
<b>Figura 2.4:</b> base hexagonal do grafeno com seus respectivos vetores unitários. .....	24
<b>Figura 2.5:</b> rede hexagonal com o vetor quiral e o vetor de translação ( $n=3$ e $m=4$ ). .....	25
<b>Figura 2.6:</b> rede hexagonal com vetor quiral e vetor de translação ( $n=4$ e $m=0$ ). .....	26
<b>Figura 2.7:</b> base hexagonal com vetor quiral e vetor de translação ( $n=4$ e $m=4$ ) .....	27
<b>Figura 2.8:</b> nanotubo (a) zigzag, (b) armchair e (c) quiral. (Accelrys) .....	27
<b>Figura 2.9:</b> célula unitária hexagonal com o vetor de base $\mathbf{a}_1$ e seus respectivos componentes. ....	28
<b>Figura 2.10:</b> célula unitária do óxido de zinco na fase wurtzita. (Mariana, Sambrano, & Souza, 2010) .....	32

<b>Figura 2.11:</b> variedades de nanoestruturas de óxido de zinco: (a) nano-pepinos-do-mar, (b) nanopontes, (c) nanoprismas, (d) nanopentes, (e) nanopregos e (f) nanodiscos. (Maciel, 2010).....	33
<b>Figura 3.1:</b> contração e estiramento entre dois átomos de uma molécula. (Frazão, 2009).....	39
<b>Figura 3.2:</b> curva de energia potencial definida pela Lei de Hooke. (Pereira & Gouveia, s.d.).....	40
<b>Figura 3.3:</b> curvas do oscilador harmônico e do oscilador anarmônico. (Pereira & Gouveia, s.d.).....	41
<b>Figura 3.4:</b> comparativo entre o potencial harmônico e o potencial de Morse.	42
<b>Figura 3.5:</b> variação angular entre duas ligações atômicas.....	43
<b>Figura 3.6:</b> torção sobre o eixo comum a dois planos imaginários. ....	44
<b>Figura 3.7:</b> gráfico da energia de torção em função do ângulo de torção para dois valores diferentes de $V_n$ , $Y$ e $n$ . (Garcez, 2007) .....	45
<b>Figura 3.8:</b> tensão fora do plano.....	46
<b>Figura 3.9:</b> contração-estiramento quadrático. ....	47
<b>Figura 3.10:</b> interação ligação-ângulo quadrática.....	48
<b>Figura 3.11:</b> interação ângulo-ângulo quadrática. ....	49
<b>Figura 3.12:</b> comparação entre o potencial empírico e o potencial Lennard-Jones.....	50
<b>Figura 3.13:</b> gráfico das energias atrativa, repulsiva e total para um par iônico $K^+Cl^-$ . ....	53
<b>Figura 3.14:</b> (a) molécula de água sem otimização de geometria; (b) molécula de água com otimização de geometria.....	54

<b>Figura 3.15:</b> diagrama que mostra o loop de auto consistência da solução da equação de Kohn-Sham.....	63
<b>Figura 4.1:</b> molécula $\beta$ -caroteno no estilo ball and stick. ....	71
<b>Figura 4.2:</b> modelo esquemático da molécula do $\beta$ -caroteno [30]. ....	71
<b>Figura 4.3:</b> curva da otimização geométrica aplicada pelo FORCITE-Energy à molécula do B-caroteno livre (antes do encapsulamento). A energia mínima obtida aproxima-se de 56,0 kcal/mol.....	72
<b>Figura 4.4:</b> (a) nanotubo armchair 12,12; (b) nanotubo zigzag 18,0.....	74
<b>Figura 4.5:</b> alguns frames da Dinâmica Molecular mostrando o encapsulamento: (a) posição inicial a 3,5 Å do $\beta$ -caroteno em relação ao nanotubo; (b) $\beta$ -caroteno entrando no nanotubo; (c) $\beta$ -caroteno terminando de ser introduzida no nanotubo; (d) $\beta$ -caroteno encapsulada.....	76
<b>Figura 4.6:</b> $\beta$ -caroteno encapsulada e afastada do centro do nanotubo.....	76
<b>Figura 4.7:</b> Alguns frames da Dinâmica Molecular mostrando o encapsulamento: (a) posição inicial a 3,5 Å do B-caroteno em relação ao nanotubo; (b) $\beta$ -caroteno entrando no nanotubo; (c) $\beta$ -caroteno terminando de ser introduzida no nanotubo; (d) $\beta$ -caroteno encapsulada.....	79
<b>Figura 4.8:</b> $\beta$ -caroteno encapsulada e afastada do centro do nanotubo.....	80

# LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4.1:</b> eficiência de transformação de diversos carotenos em vitamina A . .....	70
<b>Tabela 4.2:</b> valores importantes para os nanotubos armchair (12,12) e zigzag (18,0). .....	75
<b>Tabela 4.3:</b> valores das cargas antes e depois do encapsulamento para o $\beta$ -caroteno e para o nanotubo de ZnO armchair (12,12). Estes valores mostram que o BC cedeu <b>3,5475e</b> de carga para o nanotubo (12,12). .....	77
<b>Tabela 4.4:</b> modelo visual do $\beta$ -caroteno antes e depois do encapsulamento.	77
<b>Tabela 4.5:</b> diferentes valores de energia em kcal/mol para o $\beta$ -caroteno e para o nanotubo (12,12) .....	78
<b>Tabela 4.6:</b> valores das cargas antes e depois do encapsulamento para o $\beta$ -caroteno e para o nanotubo de ZnO zigzag (18,0). Estes valores mostram que o BC cedeu 2,2070e de carga para o nanotubo (18,0). .....	80
<b>Tabela 4.7:</b> modelo visual do $\beta$ -caroteno antes e depois do encapsulamento.	81
<b>Tabela 4.8:</b> diferentes valores de energia em kcal/mol para o $\beta$ -caroteno e para o nanotubo (18,0). .....	81
<b>Tabela 4.9:</b> valores da diferença entre o HOMO e o LUMO para os nanotubos armchair (12,12) e zigzag (18,0) antes e após o encapsulamento. A energia é dada em unidades de eV. .....	82

# 1 Introdução

Em 1991 o primeiro nanotubo de carbono (CNT- do inglês *carbon nanotube*) foi sintetizado por Sumiu Iijima (Iijima, 1991), fato que possibilitou um desenvolvimento substancial para algumas áreas da ciência e, em especial, a Ciência e Engenharia dos Materiais. Esse tipo de nanotubo apresenta propriedades mecânicas, térmicas e elétricas que o faz destacar dentre muitos materiais.

Os nanotubos de carbono podem se apresentar com paredes simples ou com múltiplas camadas (ou paredes múltiplas). As paredes dos nanotubos são formadas por folhas de grafeno enroladas em uma direção específica, o que vai definir a quiralidade do nanotubo. Desta forma podemos obter três tipos de quiralidade distintas (a quiralidade indica a direção do enrolamento do nanotubo), a saber, nanotubo *zigzag*, o nanotubo *armchair* e o nanotubo *chiral*.

Os nanotubos de carbono podem apresentar propriedades metálicas ou semicondutoras, essa diferença está diretamente ligada à quiralidade do nanotubo. A dureza deste material é um destaque para suas propriedades mecânicas, ou seja, são os candidatos a terem a estrutura mais dura da natureza visto que é baseado em ligações de carbono contidas no grafeno. Sua condutividade térmica também é elevada quando comparado com muitos materiais diferentes.

Percebe-se, também, que o fato de poder manipular as estruturas do nanotubo, suas propriedades poderão ser controladas e uma das opções é o encapsulamento de outras moléculas orgânicas, pois, desta forma poderá

ocorrer a funcionalização. Um grande exemplo desse tipo de funcionalização é o encapsulamento da molécula  $\beta$ -caroteno em nanotubo de carbono, o qual foi obtido recentemente de forma experimental (Yanagi, et al., 2006) e observado via absorção óptica, difração de raio x e espectroscopia Raman.

Mas, além do nanotubo de carbono, existem outros materiais que podem resultar em nanotubos como, por exemplo, nanotubo de nitreto de boro (BN), óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), silício (Si), germânio (Ge) e o material que vamos abordar neste trabalho, nanotubo de óxido de zinco (ZnO).

Tem sido crescente o interesse pelo estudo dos nanotubos de ZnO, os quais apresentam propriedades físicas e químicas notáveis assim como os CNT's (Moraes, et al., 2013). Ao modificar a forma, o diâmetro e o comprimento do nanotubo, percebe-se uma alteração nos regimes de condutividade.

Visto que para o nanotubo de óxido de zinco a funcionalização, as medidas de diâmetro, comprimento, comprimento de ligação e a quiralidade podem alterar suas propriedades manipulando-as de acordo com as necessidades, tentamos, neste trabalho, verificar se a molécula de  $\beta$ -caroteno pode ser encapsulada neste nanotubo. Vamos trabalhar com um nanotubo *zig zag* e com um *armchair*. Todavia, os diâmetros dos nanotubos serão comparados aos diâmetros do nanotubo de carbono quando do encapsulamento do  $\beta$ -caroteno.

Nosso trabalho é estritamente teórico e baseado em simulação computacional desde a formação das moléculas até os cálculos das propriedades de interesse.

Neste trabalho utilizamos da Mecânica Molecular com a o campo de força universal, Dinâmica Molecular, bem como a Teoria do Funcional da Densidade

(DFT – do inglês *Theory Functional Density*) e suas aproximações como, por exemplo a aproximação DFTB+ baseado no método *tight-binding*. Para empregar tais metodologias, tivemos que trabalhar com um *software* de simulação molecular denominado *Materials Studio*.

O método DFTB+ foi utilizado visando a análise da transferência de cargas entre o  $\beta$ -caroteno e o nanotubo de óxido de zinco e, também, a densidade de estados (DOS – do inglês *Density of States*) antes e após o encapsulamento tendo os átomos descritos pela Teoria do Funcional da Densidade.

Já as simulações de Dinâmica Molecular utilizando o campo de força universal, foram realizadas para verificarmos se o  $\beta$ -caroteno seria encapsulado e, se sim, qual seria o alinhamento da molécula com o eixo longitudinal do nanotubo.

Vista a necessidade de uma otimização da geometria dos sistemas estudados, foi necessária a utilização do pacote FORCITE com o módulo denominado *Geometry Optimization*. O processo computacional de otimização da geometria aplica o Princípio de Minimização da Energia como critério de convergência. Esse princípio físico garante que a forma mais estável de um sistema qualquer, é aquela em que a sua energia é a menor possível.

Assim, no primeiro capítulo apresentamos uma análise contextualizada no que diz respeito à nanotecnologia. Além disso, buscamos o entendimento das regras envolvidas na definição e classificação de nanotubos, destacamos o conceito de nanomateriais e, por fim, colocamos algumas características importantes do óxido de zinco (ZnO).

No segundo capítulo, abordamos toda a metodologia aplicada em nossa pesquisa sendo que esta já foi mencionada nos parágrafos anteriores. No capítulo 3, demonstramos os resultados obtidos com figuras e gráficos e no capítulo 4 apresentamos as conclusões.

## 2 Nanotubos: uma visão geral

### 2.1 Nanotecnologia

Em seu discurso intitulado “There's a Plenty of Room at the Bottom” (Há muito espaço lá embaixo) no ano de 1959, Richard Feynman – Nobel de Física de 1965 – já propunha uma conexão entre os avanços da tecnologia e sistemas com dimensões atômicas que depois alcançariam escalas nanométricas<sup>1</sup>. Para Feynman, o olhar científico sobre a Física em escalas muito diminutas seria uma oportunidade de se encontrar segredos até então desconhecidos, mesmo na escala atômica, bem como trazer bases fundamentais para um desenvolvimento tecnológico sem precedentes.

Feynman alertou o público em sua palestra para a possibilidade de manipular objetos numa escala atômica, fato que, para sua década, ainda seria um fato “inalcançável”. *“O que eu quero falar é sobre o problema de manipular e*

---

<sup>1</sup> Representa objetos numa escala de 1 nanômetro (nm), o qual corresponde à bilionésima parte de um metro ( $10^{-9}$  m).

*controlar coisas em escala atômica... Por que não podemos escrever os 24 volumes inteiros da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete?*". Feynman estava tão convicto de que suas idéias seriam precisas que ainda mencionou seu uso no ano de 2000 como algo extremamente simples: *"No ano 2000, quando olharem para esta época, elas se perguntarão por que só no ano de 1960 que alguém começou a se movimentar seriamente nessa direção."* (Belisário & Sousa, 2002)<sup>2</sup>

Percebe-se que o assunto abordado por Richard Feynman em forma de prelúdio à nanotecnologia suportou as poderosas críticas emanadas da comunidade científica da época. A escala prevista por Feynman seria denominada atômica e não nanométrica, ou seja, o prefixo nano ainda não era utilizado, mas, como deu início às ideias do muito pequeno, pode-se verificar a iniciação do caminho da nanociência e da nanotecnologia.

Conforme a importância dos estudos do submundo atômico fora reconhecida, em 1974 o termo nanotecnologia foi cunhado por Norio Taniguchi e, no mesmo ano, Aviram e Seiden patentearam o primeiro aparelho eletrônico molecular. Em 1981, Eric Drexler publica o primeiro artigo sobre nanotecnologia. Drexler foi o primeiro doutor na área da nanotecnologia e escreveu o primeiro livro da área *"Engines of creation: the coming era of nanotechnology"*. (Schulz, 2013).

Todavia, atualmente a busca por materiais de dimensões extremamente pequenas (para ser mais detalhista, em dimensões nanométricas) com a

---

<sup>2</sup> Trecho do discurso de Feynman realizado em 29 de dezembro de 1959, no encontro anual da Sociedade Americana de Física (APS) no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech).

utilização da nanotecnologia se consolidou de forma a representar um modelo de progresso e de investimentos descomunais. As técnicas de fabricação estão cada vez mais sofisticadas e os métodos mais rebuscados.

Vendo o avanço das pesquisas em nanotecnologia no mundo e tendo a área como promissora, o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação está buscando cada vez recursos para desenvolver significativamente o setor. Foi publicada no “Portal Brasil” em novembro de 2013 uma matéria exibindo a expectativa de investimentos do governo brasileiro nas atividades ligadas à nanotecnologia. O MCTI destinará em 2014 recursos da ordem de R\$ 300 milhões em nanotecnologia.

“A nanotecnologia no Brasil contará com mais investimentos e um curso de excelência na área da engenharia em 2014. A expectativa é a de que os recursos a serem disponibilizados pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) para o setor dobrem, passando de R\$ 150 milhões, neste ano, para R\$ 300 milhões no ano que vem.”

(Portal Brasil, 2014).

## 2.2 Nanomateriais

Os nanomateriais são materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões físicas na escala de algumas dezenas de nanômetros como, por exemplo, as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  encontradas atualmente nos protetores solares, as quais possuem a capacidade de refletir a radiação UV e são transparentes para a região do visível. A dimensão dos átomos está abaixo

da nanométrica e a dimensão de algumas moléculas como as proteínas, por exemplo, é superior a um nanômetro. Entretanto, o tamanho que está dentro do interesse da nanociência e/ou da nanotecnologia está entre 100 nm e o nível atômico (0,1 nm) (Brito & Pontes, 2010)

Um fator muito interessante carregado pelos nanomateriais é a modificação de algumas propriedades encontradas nos mesmos compostos em dimensões mais convencionais, ou seja, os interesses em estudar materiais de dimensões nanométricas estão nas possibilidades de manipular novas propriedades físicas e químicas que não são encontradas no mesmo material nas escalas microscópicas ou macroscópicas. Além disso, existe uma grande quantidade de átomos superficiais nos nanomateriais, o que faz com que aumente a possibilidade de interação com o ambiente externo ao nanomaterial.

“Algumas das características físicas e químicas exibidas pela matéria podem experimentar mudanças drásticas na medida em que o tamanho da partícula se aproxima das dimensões atômicas...Além disso, as propriedades podem depender do tamanho nesse domínio em nanoescala. Alguns desses efeitos têm sua origem na mecânica quântica, enquanto outros estão relacionados a fenômenos de superfície – a proporção de átomos localizada em sítios na superfície de uma partícula aumenta dramaticamente na medida em que o tamanho da partícula diminui.” (Callister & Rethwisch, 2012)

## 2.3 Nanotubos de carbono

Dentre os nanomateriais, se destacam os nanotubos, nanofios e os pontos quânticos. Em 1991 Sumio Iijima descobre o nanotubo de carbono. O nanotubo de carbono corresponde a fulerenos (forma alotrópica do carbono constituída de 60 átomos de carbono obtendo uma simetria esférica (Figura 2.1) alongados, os quais são enrolados em uma estrutura cilíndrica. Também podemos dizer que são rolos de grafeno em forma de cilindros. Os nanotubos de carbono podem ser de paredes simples ou de paredes múltiplas. Para designar o nanotubo de parede simples utiliza-se a sigla SWNT, do inglês *single-wall nanotubes* e para os nanotubos de paredes múltiplas a sigla MWNT, do inglês *multiwalled nanotubes*.

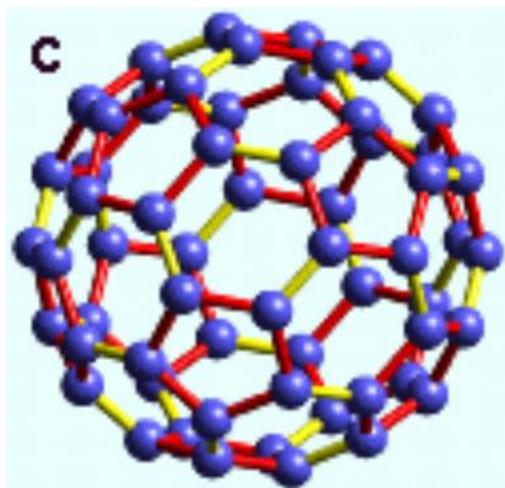
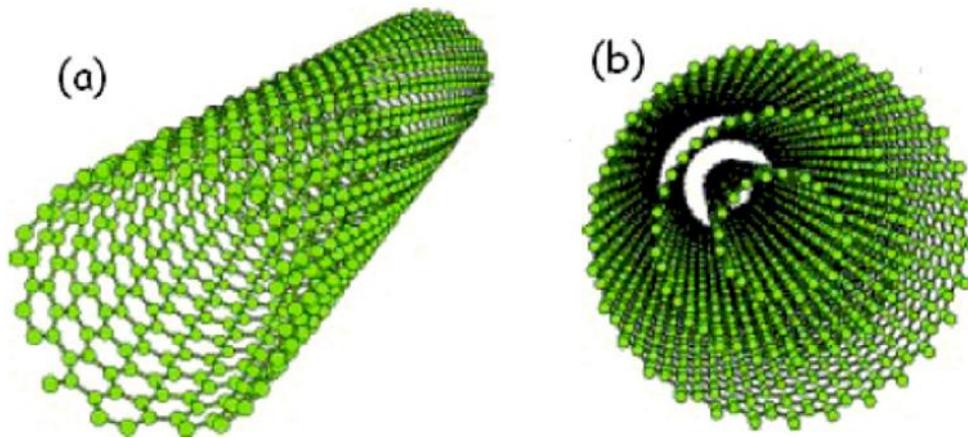


Figura 2.1: fulereno  $C_{60}$

Os nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT) são aqueles que apresentam apenas uma folha de grafeno enrolada, essa forma pode ser verificada na figura 2.2a. Já o nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWNT) são constituídos por duas ou mais camadas simples de cilindros

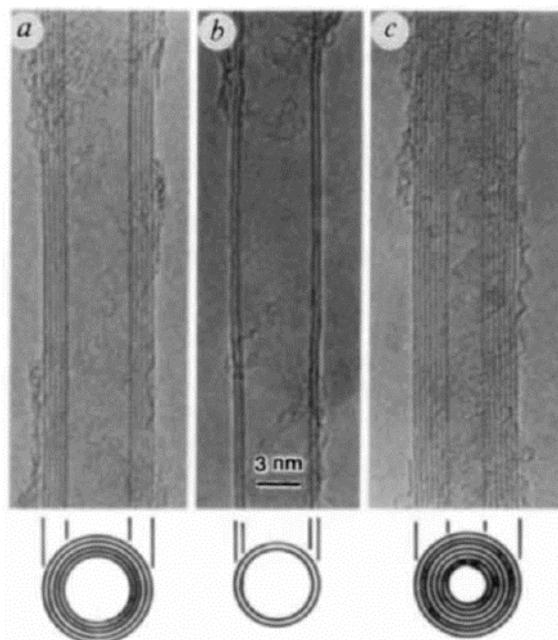
coaxiais, ver figura 2.2b. Neste trabalho será usada a sigla CNT para nanotubo de carbono (do inglês *Carbon Nanotube*).



*Figura 2.2: representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono: (a) nanotubo de parede simples, (b) nanotubo de paredes múltiplas. (Zarbin, 2007)*

Em função de sua nanoescala, o nanotubo de carbono apresenta propriedades bastante interessantes possibilitando várias aplicações tecnológicas. Segundo Zarbin (Zarbin, 2007), os CNTs apresentam propriedades muito distintas das usuais podendo ter características metálicas, semicondutoras ou até supercondutoras, isso de acordo com sua estrutura, diâmetro e quiralidade. Os CNTs possuem alta resistência química, resistência à oxidação, à temperatura e baixa densidade.

Iijima conseguiu três nanotubos de carbono com paredes variadas, um com sete paredes (Figura 2.3a), um com cinco (Figura 2.3b) outro com duas paredes (Figura 2.3c). Para o nanotubo de sete paredes, o diâmetro encontrado foi de 2,2 nm.



*Figura 2.3: nanotubos sintetizados por lijima em 1991: (a) nanotubo de cinco paredes, (b) nanotubo de duas paredes, (c) nanotubo com sete paredes. (Iijima, 1991)*

Todavia, mesmo que o primeiro nanotubo descoberto foi o de carbono, existem outras composições que já formaram nanotubos que estão sendo estudados incessantemente. Temos os seguintes exemplos: nanotubo de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o de silício (Si), o de germânio (Ge), o de nitreto de boro (BN) e o de óxido de zinco (ZnO) sendo que este é o objeto de estudo do presente trabalho. Desta forma, o tipo de material utilizado na formação do nanotubo também será tomado como um parâmetro para obtenção de suas propriedades, ou seja, dependendo do material cada um possuirá propriedades distintas.

## 2.4 Quiralidades: vetor quiral e de translação

Mas, além do material que o constitui, o nanotubo tem suas propriedades baseadas em sua geometria, ou seja, a forma com que se “enrola” a folha de grafeno, por exemplo, no caso do nanotubo de carbono, determinará algumas propriedades peculiares. Estamos falando da “helicidade” ou da “quiralidade” da rede bidimensional do material que o constitui em relação ao eixo do tubo. No caso da folha de grafeno, há uma simetria hexagonal e, para encurvar a folha, deve-se observar sua orientação com a intenção de não deixar ligações pendentes. O resultado do enrolamento precisa formar um cilindro perfeito.

Existem muitas formas de enrolar a folha hexagonal, onde se define o nanotubo *zigzag*, *armchair* e o *quiral*, o qual exhibe simetria espiral. Os nanotubos do tipo *zigzag* e *armchair* são conhecidos como aquirais. Para especificar esses grupos de nanotubo, precisamos de uma base vetorial que determinará um vetor resultante denominado vetor quiral ( $\vec{C}_h$ ), sobre o qual será enrolado o nanotubo. O perímetro da circunferência do tubo corresponderá ao módulo do vetor quiral ( $\vec{C}_h$ ).

Os vetores unitários de base são  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  conforme indica a figura 2.4. Eles têm origem num mesmo átomo e se estendem dentro do hexágono com a extremidade localizada em átomos distintos. Para determinar o vetor  $\vec{C}_h$ , será necessário extrair o vetor soma dos múltiplos inteiros dos vetores de base, ou seja, define-se dois vetores múltiplos inteiros de  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  onde  $n$  e  $m$  representam os inteiros ( $n$  e  $m$  obedecem a seguinte relação:  $n \geq 0$  e  $m \geq 0$  ou, de outra forma,  $0 \leq m \leq n$ ) e, assim, o vetor  $\vec{C}_h$  será a soma vetorial de  $n\vec{a}_1$  e  $m\vec{a}_2$ .

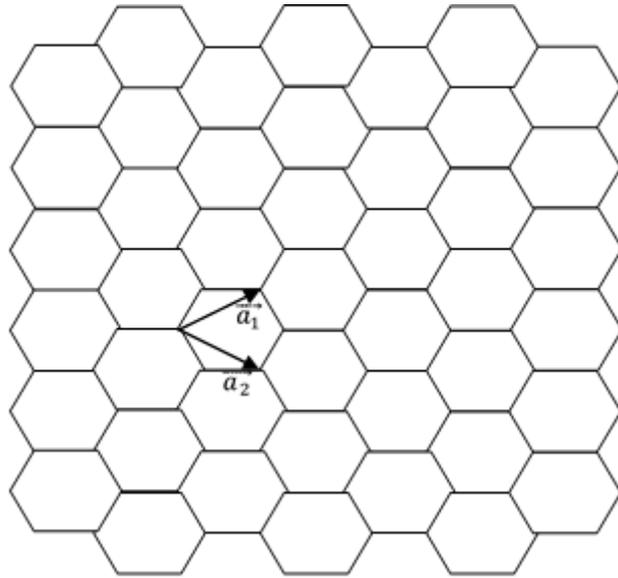


Figura 2.4: base hexagonal do grafeno com seus respectivos vetores unitários.

Os nanotubos *zigzag* são formados quando se faz  $n = 0$  ou  $m = 0$ , se  $n = m$  o tubo será *armchair* e, para  $n \neq 0$  e  $m \neq 0$  com  $n \neq m$ , forma-se o nanotubo *quiral*. A figura 2.5 evidencia o vetor  $\vec{C}_h$  que é obtido a partir dos vetores de base, bem com o vetor de translação  $\vec{T}$ . O vetor  $\vec{T}$  é subentendido como um vetor perpendicular ao vetor *quiral* perfazendo o eixo do nanotubo e definindo seu comprimento (o módulo de  $\vec{T}$  é igual ao comprimento da unidade do nanotubo), ou seja, o vetor  $\vec{T}$  é importante para a obtenção do comprimento longitudinal do nanotubo.

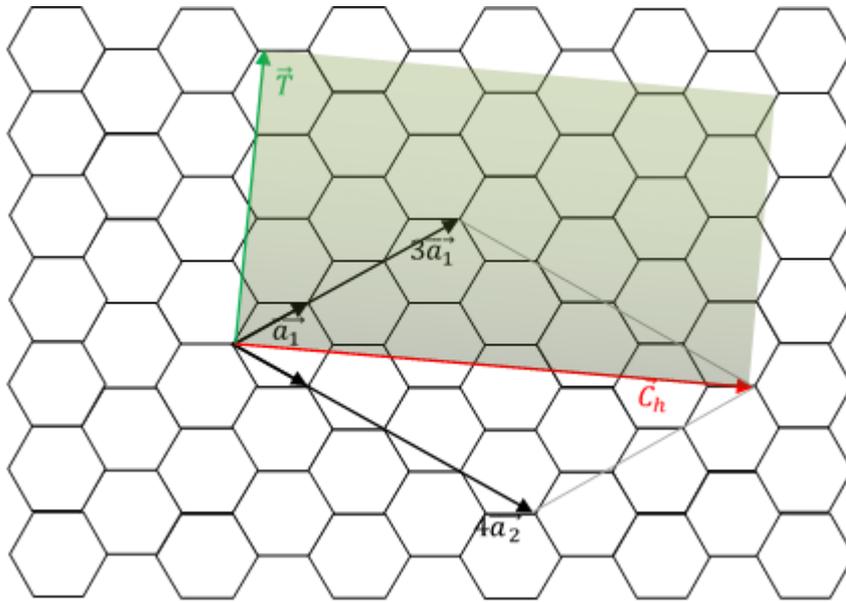


Figura 2.5: rede hexagonal com o vetor quiral e o vetor de translação ( $n=3$  e  $m=4$ ).

Percebe-se, portanto, que:

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

O retângulo destacado na figura 2.5 quando enrolado será a parede do nanotubo. Pelas configurações dos múltiplos de  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  ( $n = 3$  e  $m = 4$ ), o vetor quiral definirá as bordas da circunferência do nanotubo com características deformadas, sendo assim, um tipo de nanotubo quiral.

Para o nanotubo *zigzag*, a borda da circunferência faz corresponde ao nome atribuído. Na figura 2.6, verifica-se  $n = 0$  e  $m = 4$  e o vetor quiral na mesma direção e sentido do vetor de base  $\vec{a}_2$ . O vetor de translação  $\vec{T}$  tem sempre sua direção perpendicular ao vetor  $\vec{C}_h$ .

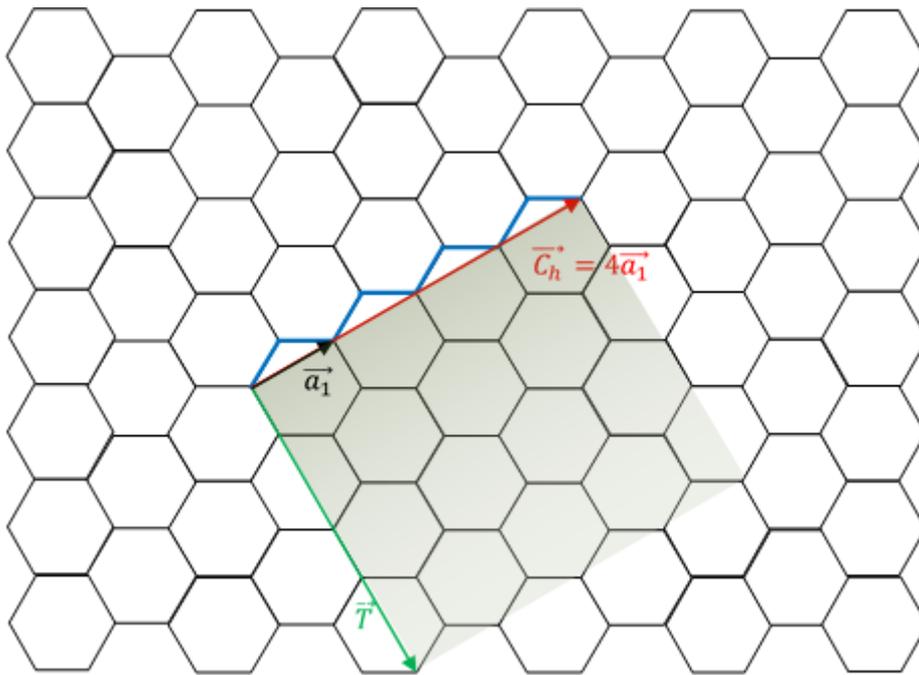


Figura 2.6: rede hexagonal com vetor quiral e vetor de translação ( $n=4$  e  $m=0$ ).

Na figura 2.7 é possível perceber o formato da borda da circunferência do nanotubo destacada de azul. É nítida a aparência de uma poltrona (*armchair* em inglês). Nesta situação, os múltiplos  $n$  e  $m$  são iguais e possuem módulo 4. O vetor quiral tem direção horizontal e o vetor de translação está completamente na vertical e a área sombreada corresponde à parede do nanotubo.

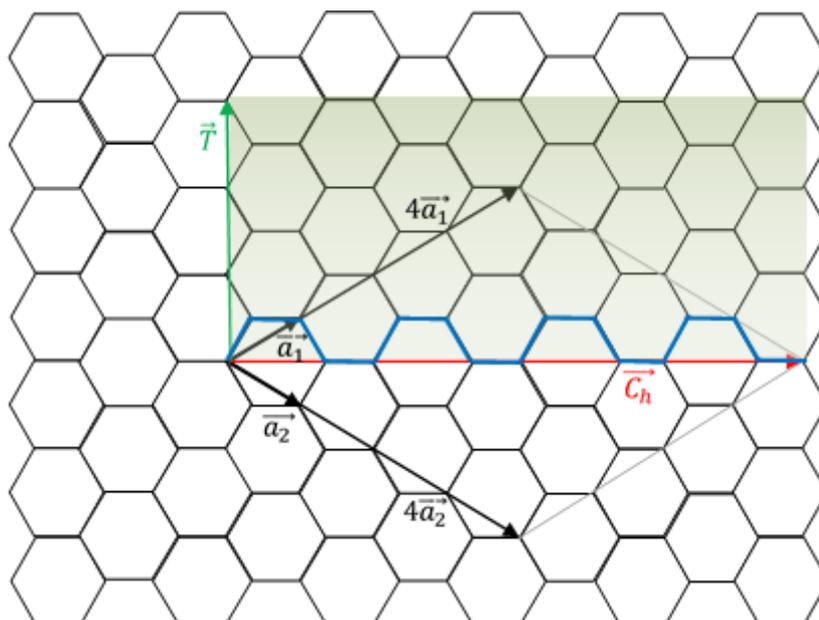


Figura 2.7: base hexagonal com vetor quiral e vetor de translação ( $n=4$  e  $m=4$ )

Os nanotubos aquirais formam imagens refletidas no espelho de modo que o hexágono é visto sem sobreposição, mas o nanotubo quiral não gera imagem com o hexágono visível em sua totalidade, pois aparece uma certa sobreposição das outras células unitárias. Sendo assim, pode-se perceber essa questão na figura 2.8.

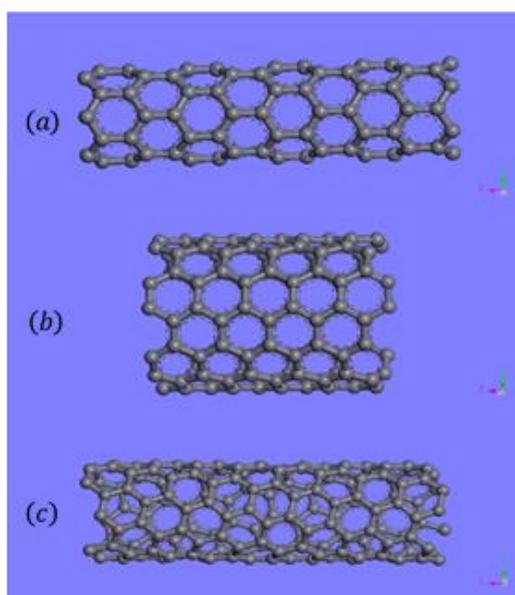


Figura 2.8: nanotubo (a) zigzag, (b) armchair e (c) quiral. (Accelrys)

Fazendo uma relação entre o parâmetro de rede  $a$  da célula unitária hexagonal e as coordenadas  $x$  e  $y$  do vetor de base  $\vec{a}_1$  (Figura 2.9), o mesmo vale para  $\vec{a}_2$ , temos:

$$\vec{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{j} \quad e \quad \vec{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{i} - \frac{a}{2}\hat{j} \quad (2.2)$$

Onde,

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

com  $a_{c-c} = 1,42 \text{ \AA}$  e, portanto,  $a = 2,46 \text{ \AA}$ .

Na figura 2.9 podemos perceber com clareza os componentes do vetor  $\vec{a}_1$ , sua direção em relação à horizontal ( $30^\circ$ ), bem como a aresta do hexágono, a qual representa a distância entre dois carbonos vizinhos ( $a_{c-c}$ )

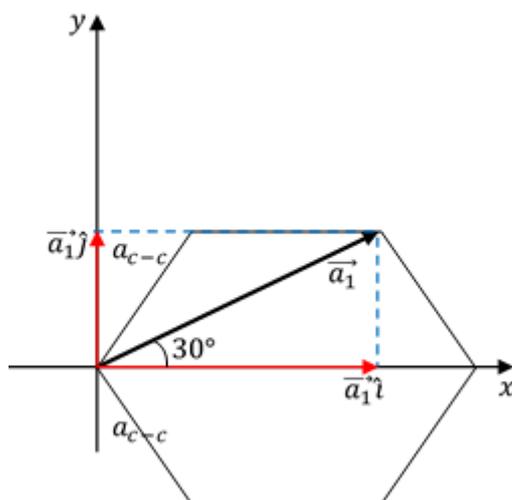


Figura 2.9: célula unitária hexagonal com o vetor de base  $\mathbf{a}_1$  e seus respectivos componentes.

O nanotubo pode ser caracterizado, também, pelo seu diâmetro  $dt$  e pelo ângulo quiral  $\theta$ . Associando o diâmetro ao vetor quiral temos:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h}}{\pi} = \frac{\sqrt{3}}{\pi} a_{c-c} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.4)$$

Seguindo a definição do produto escalar, vemos que o ângulo quiral também está definido em termos dos números inteiros  $(n, m)$ . Assim:

$$\cos\theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| \cdot |\vec{a}_1|} \quad (2.5)$$

com,

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a \cos 30^\circ \hat{i} + a \sin 30^\circ \hat{j} \\ \vec{a}_2 = a \cos 30^\circ \hat{i} - a \sin 30^\circ \hat{j} \end{cases} \quad (2.6)$$

Daí inferimos que:

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| \cdot |\vec{a}_1|} \right) = \cos^{-1} \left( \frac{2n + m}{2 \sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \right) \quad (2.7)$$

observando que o valor de  $\theta$  obedece o intervalo  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ .

Agora podemos classificar os nanotubos através do seu ângulo quiral.

Dessa forma, temos:

1- Para  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ , temos o nanotubo *quiral*, onde,

$$\cos\theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (2.8)$$

2- Para  $\theta = 0^\circ$ , temos o nanotubo *zigzag* com:

$$\cos\theta = \frac{2n}{2n} = 1 \quad (2.9)$$

3- Para  $\theta = 30^\circ$ , temos o nanotubo *armchair* com:

$$\cos\theta = \frac{3n}{2n\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (2.10)$$

Sendo assim, os vetores de translação  $\vec{T}$  e quiral  $\vec{C}_h$  definem a célula unitária do nanotubo, e o vetor de translação, por sua vez, assume a seguinte equação:

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \quad (2.11)$$

onde  $t_1$  e  $t_2$  são números inteiros em função dos índices  $n$  e  $m$  da forma:

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad e \quad t_2 = \frac{2n + m}{d_R} \quad (2.12)$$

sendo  $d_R$  o máximo divisor comum de  $2m + n$  e  $2n + m$ .

Para o módulo de  $\vec{T}$ , o qual equivale ao comprimento do tubo, temos:

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3} \cdot |\vec{C}_h|}{d_R} = \frac{a\sqrt{3}}{d_R} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.13)$$

## 2.5 Óxido de Zinco

As estruturas de óxido de zinco (ZnO) têm sido bastante valorizadas em função de suas propriedades. Essas estruturas do tipo II-VI são semicondutoras e apresentam propriedades piezoelétricas (propriedade que atribui ao material a condição de criar corrente elétrica mediante estímulos mecânicos), ópticas, catalíticas e possui energia da banda proibida de aproximadamente 3,2 eV (Moraes, et al., 2013). Assume forma cristalina de cor branca representado quimicamente pela fórmula ZnO. Suas propriedades optoeletrônicas e fotoquímicas aumentaram sua utilização em células solares.

À temperatura ambiente o óxido de zinco se encontra na fase Wurtzita (Figura 2.10), consistindo em uma estrutura hexagonal com parâmetros de rede  $a = 3,249 \text{ \AA}$  e  $c = 5,206 \text{ \AA}$  (Moraes, et al., 2013), na qual os átomos de oxigênio formam um empilhamento hexagonal compacto e os átomos de zinco ocupam a metade dos interstícios tetraédricos.

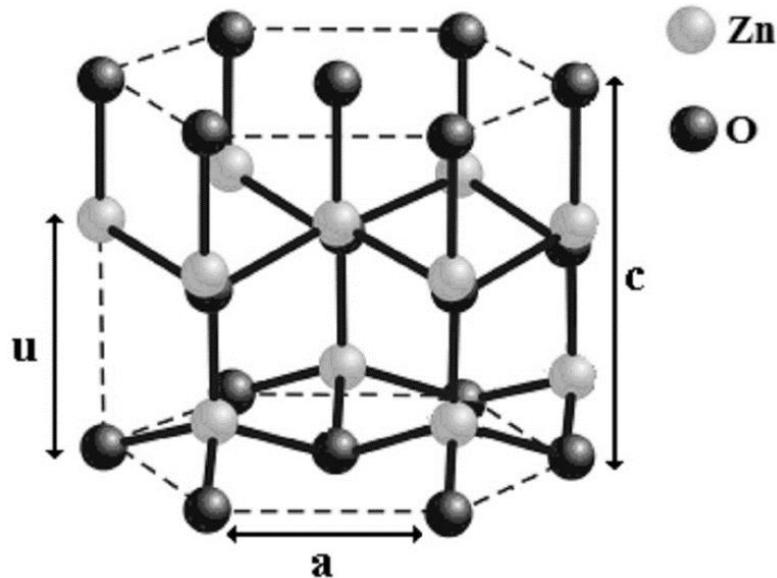


Figura 2.10: célula unitária do óxido de zinco na fase wurtzita. (Mariana, Sambrano, & Souza, 2010)

O plano basal  $a$  e o plano uniaxial  $c$  são parâmetros de rede externos e o parâmetro interno  $u$  descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo  $z$ . Podemos descrever o parâmetro interno  $u$  e o volume  $V$  da célula unitária em relação aos parâmetros externos. (Mariana, Sambrano, & Souza, 2010)

Assim, temos:

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (2.14)$$

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (2.15)$$

O ZnO se apresenta com forte tendência como um composto não estequiométrico, isso porque há grande facilidade de perda de ânions oxigênio na forma molecular em sua superfície e, também, porque há tendência de redução dos íons zinco (II) garantindo, assim, a neutralidade do material.

O óxido de zinco é o único material que apresenta a propriedade de semicondutor e piezoelétrico juntas. Já foram sintetizados nanoanéis, nanofitas, nanofios, nanotubos dentre outros tipos de nanoestruturas como, por exemplo, varetas, pentes e folhas. (Wang, 2004)

Na figura 2.11 podemos observar a vasta quantidade de nanoestruturas peculiares de óxido de zinco já sintetizadas. Considerando a grande diversidade, é inconveniente destacar todas as morfologias de nanoestruturas de ZnO, uma vez que tais materiais dependem diretamente da variação de inúmeros parâmetros de síntese. Das estruturas abaixo, nenhuma é o nanotubo.

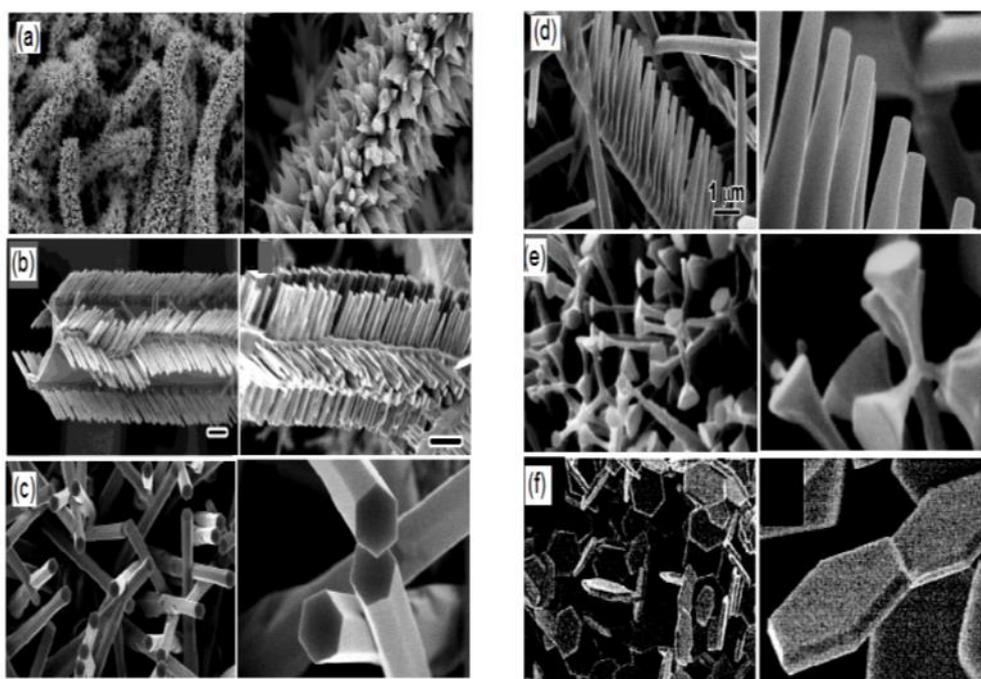


Figura 2.11: variedades de nanoestruturas de óxido de zinco: (a) nanopepinos-do-mar, (b) nanopontes, (c) nanoprismas, (d) nanopentes, (e) nanopregos e (f) nanodiscos. (Maciel, 2010)

## 3 Metodologia

### 3.1 Introdução

Neste capítulo serão abordados alguns métodos utilizados no estudo de sistemas moleculares que serão utilizados. Serão apresentados métodos teóricos que são empregados em Modelagem Molecular, como Mecânica Molecular e Dinâmica Molecular associada ao Campo de Força Universal, os quais são recursos para determinar propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas moleculares a serem analisados. Além disso, utilizamos de algoritmos de simulação contidos no Cerius<sup>2</sup> para observar o possível encapsulamento do  $\beta$ -caroteno no nanotubo de óxido de zinco. Também foi utilizado o pacote DFTB<sup>+</sup> para obtenção de resultados que dizem respeito às transferências de cargas e à análise da densidade de estados (DOS) nos sistemas estudados

### 3.2 Campos de Força em Mecânica Molecular

Na Mecânica Quântica encontramos problemas que buscam encontrar as funções de onda e energias em átomos de diferentes espécies. Porém, a partir da equação de Schrödinger, só temos solução analítica exata para sistemas com dois corpos (Levine, 2000). No entanto, neste trabalho temos sistemas com mais de mil átomos, o que implica na necessidade de alternativas além da mecânica quântica. Para tanto recorreremos aos métodos de Campo de Força da Mecânica

Molecular, os quais consideram os átomos de um sistema apenas como massas que podem ser representados pelos núcleos atômicos desprezando, assim, o movimento dos elétrons (Leach, 2001). Em outras palavras, a Mecânica Molecular concebe a grosso modo, a estrutura molecular como um conjunto de esferas unidas entre si por molas (ligações) com suas respectivas constantes de força.

Desta forma, a Mecânica Molecular proporciona um custo computacional bem menor em relação à Mecânica Quântica no uso de suas condições. Percebe-se, também, que a Mecânica Molecular oferece resultados acerca das propriedades estruturais dos sistemas estudados tão confiáveis como a Mecânica Quântica. O mesmo não podemos afirmar acerca das propriedades eletrônicas das moléculas.

O método da Mecânica Molecular a partir de dados experimentais desenvolve o campo de força conveniente para cada sistema em análise, porque dependendo do tipo de átomo que constitui o sistema, existirão diferentes parâmetros ou formas funcionais de potenciais. Dentre vários tipos de potenciais que consideramos, podemos destacar alguns, a saber, o potencial de estiramento, a variação dos ângulos de ligação entre os átomos, termos de torção, termos cruzados, Van der Waals, termos de interações coulombianas e etc.

Todos os métodos da Mecânica Molecular apresentam um mesmo princípio que é o de se obter o campo de forças, mas tem um fator que os diferenciam, é o número e o tipo das funções de energia potencial que compõem

o campo de forças. Para cada tipo de sistema pode se aplicar em campos de forças distintos.

Sendo assim, o Campo de Força ou Campo de Força Empírico pode ser compreendido como um conjunto de funções de energias clássicas, cujos parâmetros são obtidos por espectroscopia, de forma experimental ou então por cálculos *ab initio*, de forma teórica (Herrera J. O., 1988)

Para se desenvolver um campo de forças são necessários alguns passos, os quais são:

- 1- Buscar um conjunto de equações para expressar as funções de energia potencial que compõem a equação;
- 2- Parametrizar as equações;
- 3- Revisar e reparametrizar as equações confrontando-as com os valores experimentais.

Os parâmetros que se aproximam mais dos resultados experimentais são os que definem determinado campo de força.

Sendo assim, podemos encontrar vários tipos de campos de forças na literatura como, por exemplo, MM2, MM3, MM4, AMBER e UFF. Este último campo citado, o UFF, é chamado Campo de Força Universal (*Universal Forcefield*) desenvolvido por Rappé e seus colaboradores (Rappé, Casewit, Colwell, Goddard III, & Skiff, 1992). Utilizamos deste campo de força para realizar as simulações referentes ao encapsulamento do  $\beta$ -caroteno no nanotubo de ZnO. Os resultados obtidos a partir desse campo de forças são muito precisos e, conseqüentemente, bastante aceitáveis sendo que os parâmetros são gerados com base em regras fisicamente realísticas.

De uma forma geral o campo de força universal pode ser representado pela seguinte equação:

$$\begin{aligned}
V(\vec{r}_N) = & \sum_b D_b [1 - \exp(-a(b - b_0))]^2 \\
& + \sum_{\theta} H_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \\
& + \sum_{\varphi} H_{\varphi} [1 + s \cos(n\varphi)] \\
& + \sum_x H_x X^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
& + \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0) \\
& + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'\varphi} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \cos\varphi \\
& + \sum_x \sum_{x'} F_{xx'} XX' + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left( 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{A_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{B_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right) \quad (3.1)
\end{aligned}$$

sendo que  $V(\vec{r}_N)$  é a energia potencial que está em função da coordenada ( $\vec{r}$ ) de N partículas.

A seguir, procederemos à identificação de cada um dos termos da equação 3.1. Os três primeiros termos são conhecidos como Campo de Força de Urey-Bradley. O primeiro destes representa o potencial harmônico de Morse que modela o estiramento  $b$  das ligações. O segundo termo também é harmônico e reflete o somatório sobre todos os ângulos de valência,  $\theta$ , da molécula. O terceiro termo, por sua vez, modela um potencial torcional que simula a variação da energia em função da variação dos ângulos diedrais  $\varphi$ . Note que os próximos cinco termos são termos cruzados, conhecidos como Campo de Força de Valência Geral, que representam as interações entre os quatro tipos de coordenadas internas: estiramento quadrático, interação ângulo-ângulo

quadrática, interação ligação-ângulo quadrática, torção ângulo-ângulo e, interações do tipo tensão fora de plano com tensão fora de plano, respectivamente. Por fim, o último desses termos, conhecido como Campo de Força Central, diz respeito às interações entre átomos não ligados  $i$  e  $j$ , um somatório dos potenciais atrativos e repulsivos de Lennard-Jones, e de Coulomb.

É importante lembrar que o campo de força define a forma funcional de cada termo da equação 3.1 e parâmetros como  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $D_b$ ,  $a$  e  $b_0$ , dentre outros.

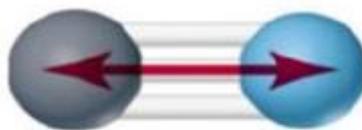
Mas não há uma forma única para o campo de força (Rappé, Casewit, Colwell, Goddard III, & Skiff, 1992). Ele é empírico e a sua forma funcional a ser escolhida deve ser aquela que convenientemente gera resultados mais realistas. A literatura coleciona uma grande quantidade de funções de energia potencial para construção do campo de força empírico, mostrando que a escolha mais sensata é uma espécie de “estado da arte” da MM (Cramer, 2004).

### **3.3 Termos do Campo de Força**

#### **3.3.1 Contração e Estiramento de Ligações**

Como se percebe na figura 3.1, o comprimento das ligações entre os átomos sofre uma variação, o que indica que podemos recorrer à lei de Hooke

para compreender tal movimento, pois à medida em que ocorre essa variação no comprimento de ligação, também varia a energia potencial.



Contração-estiramento  
da ligação

*Figura 3.1: contração e estiramento entre dois átomos de uma molécula. (Frazão, 2009)*

A curva de energia potencial definida pela Lei de Hooke é mostrada na figura 3.2 e descrita como:

$$V = - \int F(x) dx = \frac{1}{2} k(b - b_0)^2 \quad (3.2)$$

onde  $k$  é a constante elástica do oscilador e  $b_0$  é o comprimento de referência ou comprimento natural, o qual é o comprimento da ligação na condição em que todos os outros termos do campo de força são nulos. Vale lembrar que o comprimento de referência não é o mesmo que o comprimento de equilíbrio, sendo que este representa o comprimento em que a energia potencial tende a zero, ou seja, representa o comprimento de mínimo de energia.

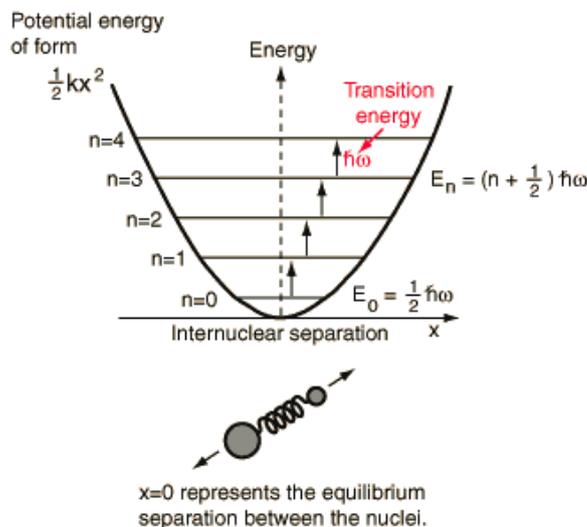


Figura 3.2: curva de energia potencial definida pela Lei de Hooke. (Pereira & Gouveia, s.d.)

Todavia, as curvas de energia potencial das ligações não são simétricas como prevê o oscilador harmônico. Se os átomos se aproximam, é acrescentada a força de repulsão à ligação entre eles, se os átomos se separam, aproxima-se da energia de dissociação da molécula, e a função harmônica aumenta mais rapidamente.

De outra forma, o limite elástico das vibrações impõe limites à Lei de Hooke. Percebe-se que o potencial harmônico da Lei de Hooke consegue descrever razoavelmente o potencial real apenas na região próxima ao ponto de mínimo da curva (Figura 3.3). Isso quer dizer que, esse potencial é consistente com vibrações de baixa energia ou, em outras palavras, com números atômicos vibracionais pequenos. A equação 3.3 sugere a inclusão de termos superiores ao de segunda ordem na Lei de Hooke:

$$V = \frac{k}{2} (b - b_0)^2 (1 - k'(b - b_0) - k''(b - b_0)^2 - k'''(b - b_0)^3 - \dots) \quad (3.3)$$

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

Nesta perspectiva, podemos obter a título de comparação uma curva do oscilador realístico e a curva do oscilador harmônico, isso na Figura 3.4.

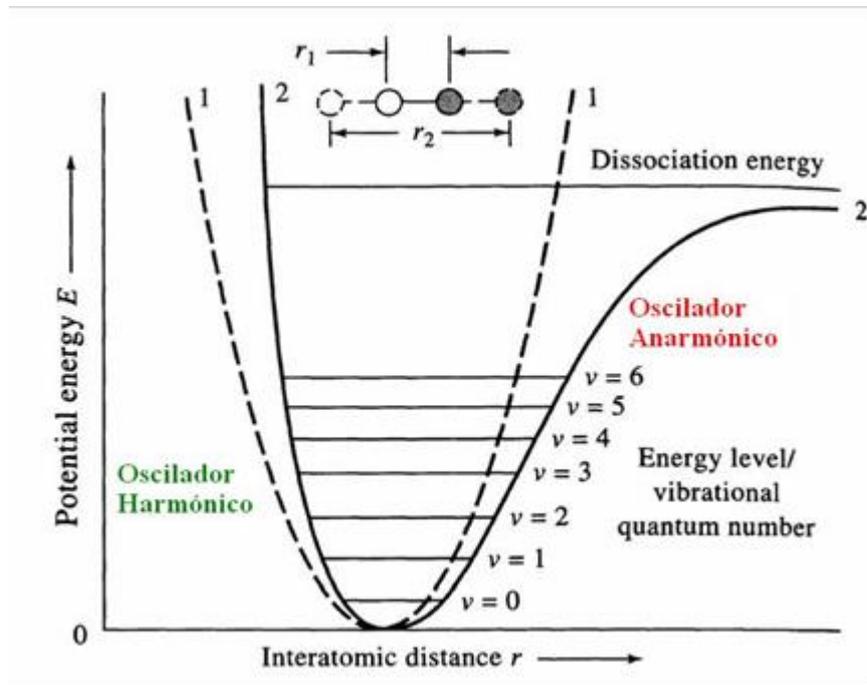


Figura 3.3: curvas do oscilador harmônico e do oscilador anarmônico. (Pereira & Gouveia, s.d.)

O potencial que se aproxima do comportamento real pode ser observado na curva com menor simetria e este oscilador tem características denominadas anarmônicas. Uma maneira de resolver este impasse é truncar a equação (3.4) após os termos de terceira ordem (Leach, 2001):

$$V = \frac{k}{2} (b - b_0)^2 - k'(b - b_0)^3 \quad (3.4)$$

Existe, também, o conhecido potencial de Morse (Morse, 1929), o qual é evidenciado na equação 3.5:

$$V(b) = D_b [1 - \exp(-a(b - b_0))]^2 \quad (3.5)$$

onde  $D_b$  é a profundidade do mínimo de energia potencial,  $a = w \sqrt{\frac{\mu}{2D_b}}$ ,  $\mu$  é a massa reduzida,  $w$  é a frequência da vibração da ligação que está relacionada com a constante  $k$  por  $w = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ .

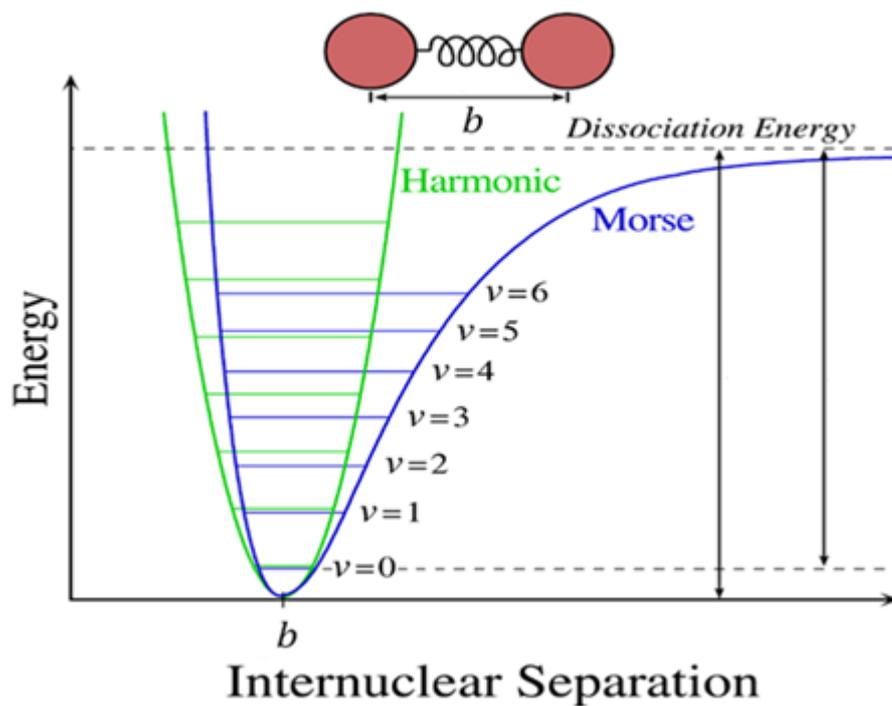


Figura 3.4: comparativo entre o potencial harmônico e o potencial de Morse.

Apesar de melhor reproduzir os espectros vibracionais, a aproximação dada pelo potencial de Morse é pouco comum em mecânica molecular porque possui custo computacional bastante alto, devido a sua complexidade. Se houver a necessidade de expandir a equação 3.5 em série de potência, surgirão muitos termos (ou infinitos termos). Portanto, a abordagem mais utilizada é realmente aquela definida pela equação 3.4.

### 3.3.2 Deformação dos Ângulos de Ligações

De acordo com (Cramer, 2004) a espectroscopia vibracional revela que para pequenos deslocamentos do equilíbrio, as variações de energia associadas à deformações dos ângulos de ligação num plano podem ser modeladas por expansões polinomiais. Desta forma, a função típica do campo de força para a energia desse termo é:

$$U(\theta_{ABC}) = \frac{1}{2} \left[ k_{ABC} + K_{ABC}^{(3)} (\theta_{ABC} - \theta_{ABC.eq}) + k_{ABC} + K_{ABC}^{(4)} (\theta_{ABC} - \theta_{ABC.eq})^2 + \dots \right] (\theta_{ABC} - \theta_{ABC.eq})^2 \quad (3.6)$$

Porém, vamos utilizar de uma notação que esteja de acordo com as equações adotadas anteriormente, assim temos:

$$V(\theta) = \frac{1}{2} \left[ k_{\theta} + K_{\theta}^{(3)} (\theta - \theta_0) + k_{\theta} + K_{\theta}^{(4)} (\theta - \theta_0)^2 + \dots \right] (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.7)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre duas ligações químicas,  $\theta_0$  é o ângulo de equilíbrio para o mínimo de energia e  $k_{\theta}$  é a constante de força para a restituição do ângulo  $\theta$  para o ângulo  $\theta_0$ .

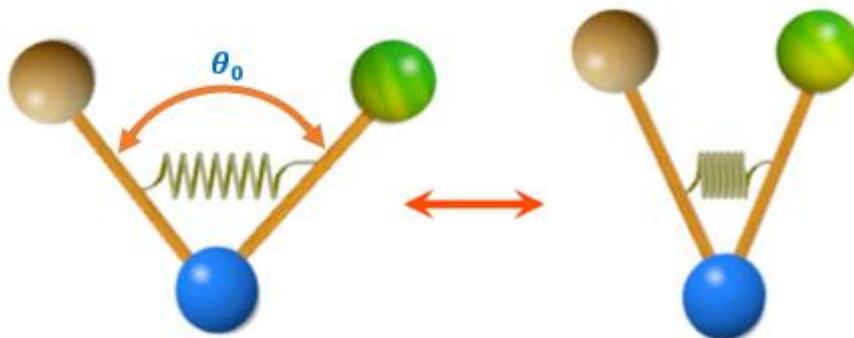


Figura 3.5: variação angular entre duas ligações atômicas.

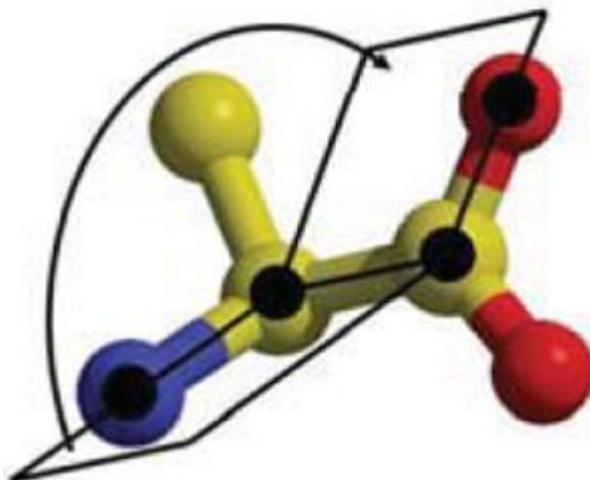
Para problemas que exigem resultados mais precisos necessita-se de um truncamento acima do de quarta ordem, porém, desta forma aumentaria o custo computacional, do contrário, podemos utilizar uma quantidade menor de termos, assim temos:

$$V(\theta) = \frac{1}{2}k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 \quad (3.8)$$

### 3.3.3 Termos Torsionais

O ângulo de torção de quatro corpos é aquele formado entre os planos dos três primeiros átomos e os três últimos consecutivamente ligados (Figura 3.6). A energia de torção ou diedral é a energia potencial vinculada à rotação sofrida pelo eixo que liga os dois planos (Eom, 2012).

Os termos torcionais descrevem a simetria rotacional através de barreiras e mínimos de energia para efetuar torsões nas ligações químicas que apresentam liberdade de rotação.



*Figura 3.6: torção sobre o eixo comum a dois planos imaginários.*

A torção se dá de forma periódica, o que induz a uma função potencial com dependência harmônica. Desta maneira, a forma funcional da energia potencial em termos da torção pode ser dada por uma expansão de funções periódicas como seno ou cosseno, por exemplo. Assim, temos:

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^N V_n [1 + \cos(n\varphi - \gamma)] \quad (3.9)$$

onde,  $\varphi$  é o ângulo de torção e  $\gamma$  é o fator de fase que determina onde o ângulo de torção passa através de valor mínimo e  $n$  é o número de mínimos para a torção de uma dada ligação. A constante  $V_n$  indica a altura da barreira de torção. A figura 3.7 mostra duas curvas com valores diferentes para as constantes aqui citadas.

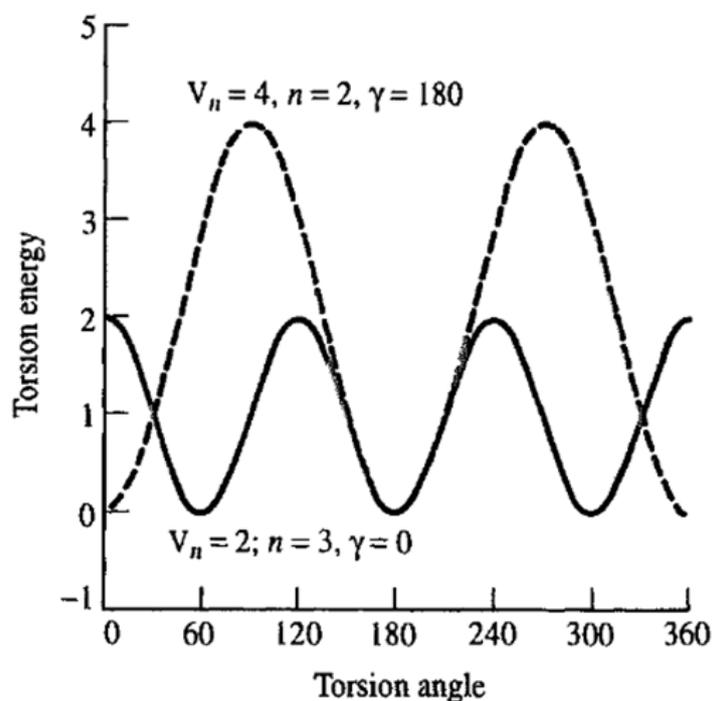


Figura 3.7: gráfico da energia de torção em função do ângulo de torção para dois valores diferentes de  $V_n$ ,  $\gamma$  e  $n$ . (Garcez, 2007)

Uma forma mais simples e bastante usada para o funcional do potencial de torção é:

$$V(\varphi) = V_n[1 + \cos(n\varphi + \gamma)] \quad (3.10)$$

### 3.3.4 Tensão Fora do Plano ou Potencial Diedral Impróprio

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

$$V(\chi) = \sum_{\chi} H_{\chi} \chi^2 \quad (3.11)$$

onde  $\chi$  é ângulo entre o plano formado pelos átomos  $i$ ,  $j$  e  $k$ , e o plano formado pelos átomos  $j$ ,  $k$  e  $l$ .  $H_{\chi}$  é a constante que interliga o ângulo de equilíbrio entre esses dois planos (Figura 3.8).

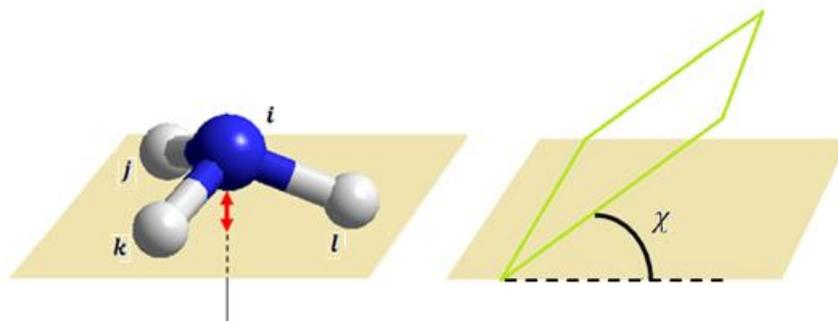


Figura 3.8: tensão fora do plano.

### 3.3.5 Termos Cruzados

Como resultado da necessidade de simular um sistema físico cada vez mais realístico, são, portanto, acrescentados recentemente os denominados termos cruzados como funções presentes no campo de força. Desta forma, esses termos permitem o máximo de interações possíveis, fato que favorece uma maior acurácia nos resultados (Chinellato & Galvão, 2003).

Alguns termos cruzados são listados a seguir:

**Estiramento Quadrático:** Verificado na figura 3.9, esse termo relaciona a contração e estiramento nas ligações químicas de ordem quadrática. Portanto, é uma função dos comprimentos de ligações.

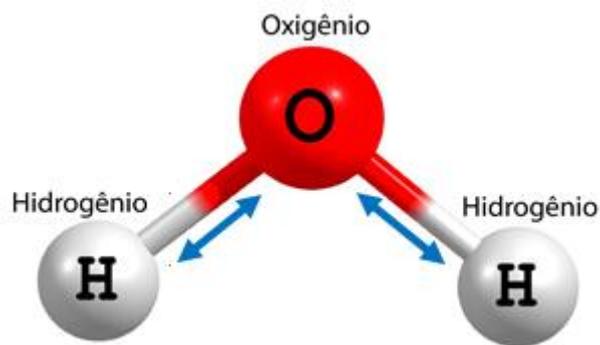


Figura 3.9: contração-estiramento quadrático.

Assim:

$$V = \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) \quad (3.12)$$

onde  $b$  e  $b'$  são as distâncias entre dois átomos que vibram no sentido da mesma ligação e  $F_{bb'}$  é a constante de restituição da vibração próxima do equilíbrio.

**Interação Ligação-Ângulo Quadrática:** Nesta interação, além do estiramento e da contração, temos de forma simultânea a variação do ângulo entre as ligações químicas, o que podemos observar na Figura (3.10). Esta interação pode ser descrita pela expressão a seguir:

$$V = \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \quad (3.13)$$

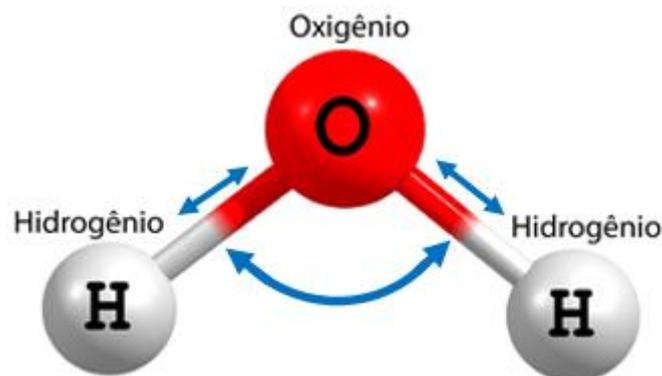


Figura 3.10: interação ligação-ângulo quadrática.

**Interação Ângulo-Ângulo Quadrática:** É uma interação que avalia a variação simultaneamente entre os ângulos de ligações químicas, conforme a Figura (3.11). A expressão que evidencia esse termo é:

$$V = \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \quad (3.14)$$

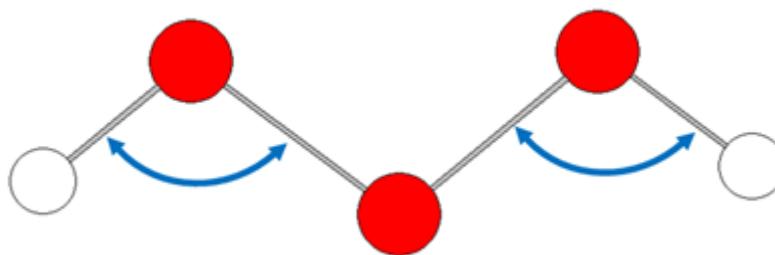


Figura 3.11: interação ângulo-ângulo quadrática.

### 3.3.6 Potencial de van der Waals

Essa ligação é decorrente das forças de atração e repulsão. Esse potencial se difere dos outros estudos pois se trata de potencial de átomos não ligados. Trata-se portanto, de ligações físicas intermoleculares devidas à polarização de moléculas, sendo fracas em comparação às ligações químicas; as energias de ligação são tipicamente da ordem de apenas 10 KJ / mol (0,1 eV / átomo) (Pascutti, 1996). O primeiro a relatar essa interação foi o físico holandês Johannes D. Van der Waals.

Uma molécula ou um par de átomos neutros está sujeito à Interações de Curto Alcance e à Interações de longo alcance. A primeira contribuição, Forças de Curto Alcance, são forças repulsivas de troca resultantes da sobreposição de orbitais eletrônicos. A força de troca está relacionada com o Princípio da Exclusão de Pauli que proíbe que dois férmions (como dois elétrons) ocupem o mesmo estado quântico. Já a segunda contribuição, também conhecida como Dispersão de London, é atrativa.

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

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.15)$$

onde  $\epsilon$  é a profundidade do poço e  $\sigma$  é o diâmetro de Lennard-Jones. Estes são parâmetros ajustados experimentalmente e por cálculos teóricos.

O primeiro termo,  $\left( \frac{1}{r} \right)^{12}$ , é o fator repulsivo e o segundo,  $\left( \frac{1}{r} \right)^6$ , é o fator atrativo.

Na prática, a força repulsiva cai exponencialmente com a distância  $r$ , mas, substituir essa exponencial por um termo  $r^{12}$  é uma escolha que facilita em muito os cálculos. Essa comparação pode ser perfeitamente visualizada com o auxílio da figura 3.12 que confronta a curva obtida por L-J com a curva empírica.

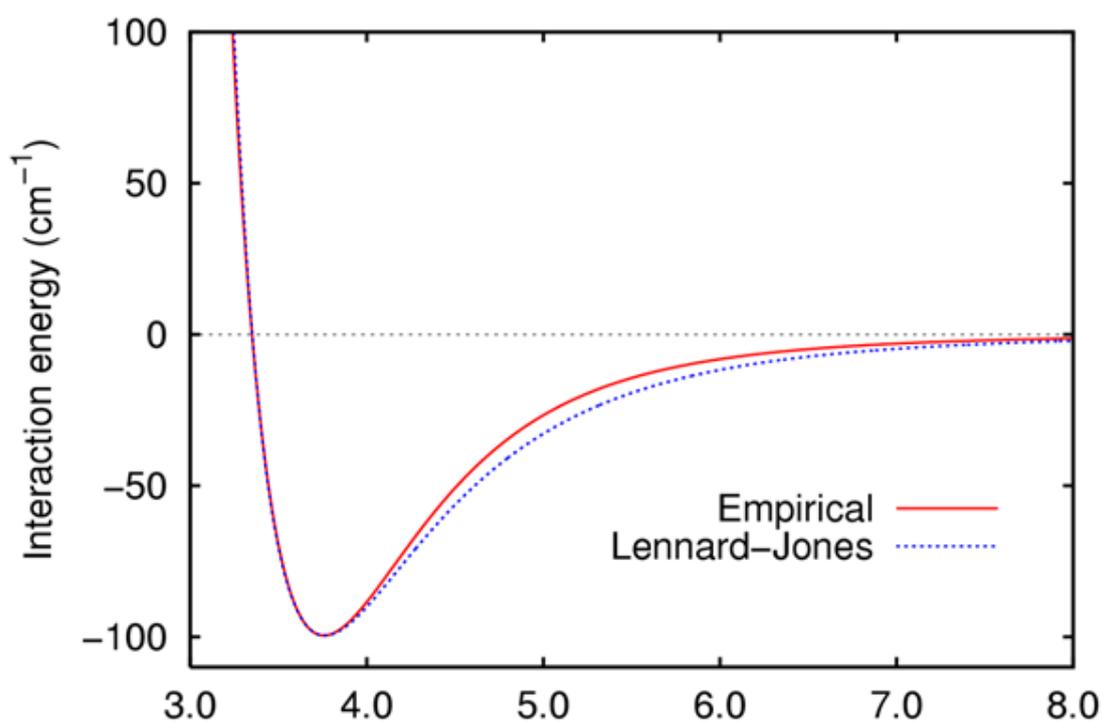


Figura 3.12: comparação entre o potencial empírico e o potencial Lennard-Jones.

### 3.3.7 Potencial Eletrostático

A maioria das ligações covalentes são minúsculos dipolos elétricos, pois é possível considerar as moléculas como fontes de cargas pontuais. Quando dois átomos diferentes se ligam covalentemente, os elétrons que formam a ligação tendem a se deslocalizar ficando mais próximo do átomo mais eletronegativo. O termo que representa o potencial eletrostático devido a duas moléculas A e B, é então derivado da Lei de Coulomb:

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.16)$$

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

Em virtude das cargas residuais nos íons, podemos verificar energias de atração como de repulsão, fato que fica claro com a análise das forças coulombianas entre tais cargas. Estas forças dependem do inverso do quadrado da distância. Para obtermos a energia potencial entre dois íons basta integrarmos a força.

Para dois íons isolados, a energia atrativa  $E_A$  uma função da distância interatômica de acordo com

$$E_A = -\frac{A}{r} \quad (3.17)$$

A energia de repulsão pode ser representada de forma análoga. Assim, temos:

$$E_R = \frac{B}{r^n} \quad (3.18)$$

onde  $A$ ,  $B$  e  $n$  são constantes que terão seus valores dependentes de cada sistema iônico particular. Somando as duas equações (3.17) e (3.18) teremos uma curva resultante que indica a energia potencial total (Figura 3.13) (Callister & Rethwisch, 2012).

O potencial de Coulomb varia com o inverso da distância entre os átomos e, portanto, trata-se de uma interação de longo alcance. A equação (3.16) é uma expansão multipolar central. Para descrever completamente uma distribuição de carga de uma molécula, é necessário que se incluam todos os momentos: monopolo elétrico, dipolo elétrico, quadrupolo elétrico e octopolo elétrico.

A figura 3.13 indica as energias atrativa e repulsiva para um par iônico representado por  $K^+ - Cl^-$ . Ainda nesta figura, temos a curva que representa a soma das energias formando, assim, a energia total  $E$ .

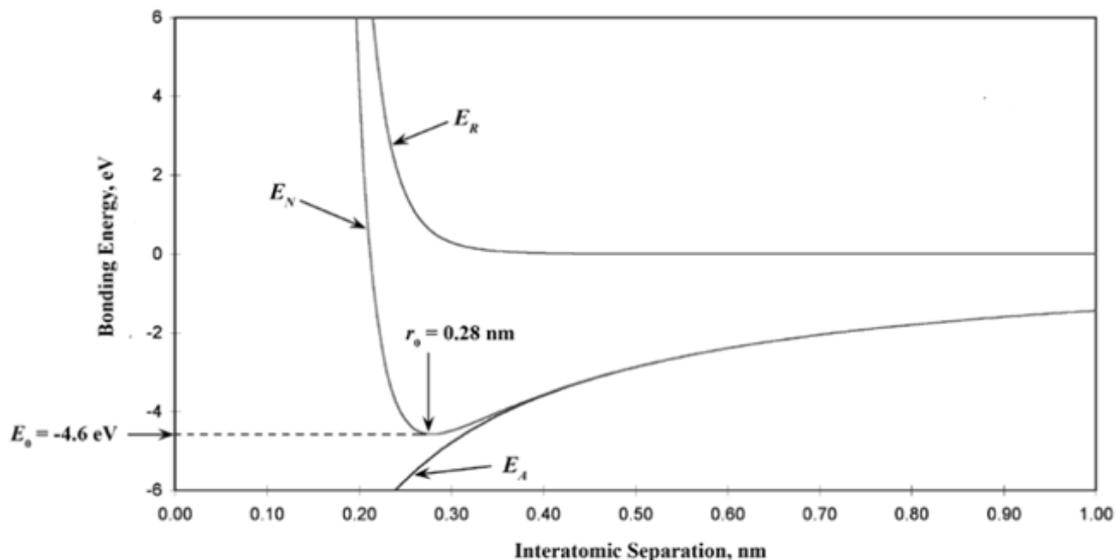


Figura 3.13: gráfico das energias atrativa, repulsiva e total para um par iônico  $K^+-Cl^-$ .

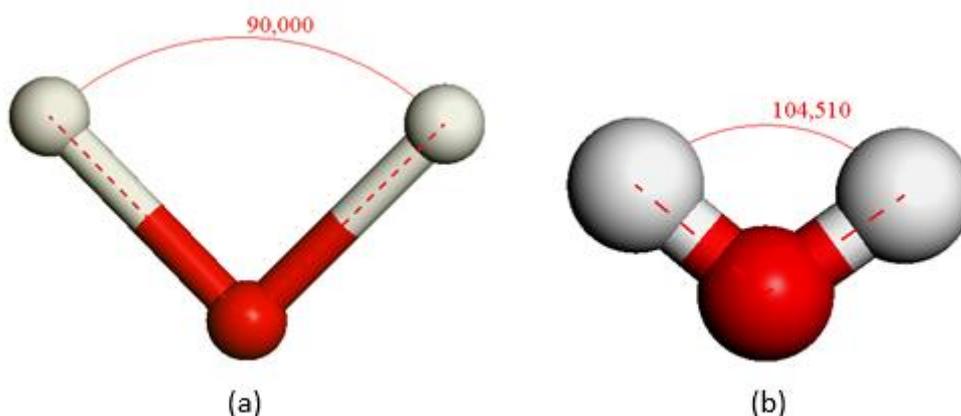
### 3.4 Otimização de Geometria

Nos casos de simulação molecular, sempre será necessária uma reorganização dos átomos que constituem a molécula, o que denomina-se otimização de geometria. Por isomeria devemos observar que para um mesmo conjunto de átomos podemos obter materiais diferentes e para destacar uma molécula da outra dependerá, então, de sua forma estrutural.

Existem alguns parâmetros de muita importância para identificarmos uma molécula em simulação computacional, a saber, a localização dos átomos (coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$ ) no espaço tridimensional, comprimento de ligação, ângulos entre as ligações e, impreterivelmente, os tipos de átomos.

Na maioria das vezes, conhecemos a fórmula molecular e usamos simulações moleculares em busca de uma conformação que reproduza a realidade imposta pelas condições. O processo computacional de otimização da

geometria aplica o Princípio de Minimização da Energia como critério de convergência (Figura 3.14). Esse princípio físico garante que a forma mais estável de um sistema qualquer, é aquela em que a sua energia é a menor possível. Dessa forma, o que se quer encontrar na mecânica molecular é a conformação mais estável de uma molécula.



*Figura 3.14: (a) molécula de água sem otimização de geometria; (b) molécula de água com otimização de geometria.*

Qualquer processo de otimização deve conduzir o investigador a um mínimo local, que apesar de ser o mais próximo da conformação inicial, pode estar muito distante do mínimo absoluto de energia. Em outras palavras, cada um desses pontos é um mínimo local que representa um dos possíveis isômeros mas a maior dificuldade está em localizar o mínimo global que representa o isômero mais estável.

É nesta perspectiva que buscamos um método computacional que nos possibilite a conformação da molécula. Para tanto, utilizaremos o pacote FORCITE com o módulo Geometry Optimization com um campo de força Universal.

O Forcite Geometry Optimization permite que você melhore a geometria de uma estrutura até satisfazer os critérios especificados. Isto é feito utilizando

um processo iterativo, no qual as coordenadas de cada átomo e, possivelmente, os parâmetros celulares, são ajustados até que a energia total da estrutura é minimizada.

Em geral, portanto, a estrutura otimizada corresponde a um mínimo na superfície de energia potencial. Desta forma, como busca-se o mínimo de energia potencial, surge, portanto, uma real dependência do campo de força selecionado. A otimização, então, está condicionada a um número reduzido de graus de liberdade (Accelrys).

### **3.5 Dinâmica Molecular**

A Dinâmica Molecular é um recurso de simulação computacional muito utilizado para estudos de diferentes tipos de moléculas. É um método fundamentado nos princípios da Mecânica Clássica que possibilita o acesso a informações do comportamento dinâmico dos átomos constituintes dos sistemas de forma dependente do tempo. Todavia, os elementos de um sistema para a análise da Dinâmica Molecular (DM) podem ser tanto átomos, moléculas como até estrelas (Pascutti, 1996).

Em DM são geradas sucessivas configurações para o sistema de partículas através da integração das leis de Newton para o movimento. O resultado é uma trajetória que especifica como as posições e velocidades das partículas no sistema variam com o tempo. A trajetória é obtida pela solução da equação diferencial contida na segunda lei de Newton para o movimento (Equação 3.19):

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F_{x_i}}{m_i} \quad (3.19)$$

Então, depois de definir o campo de força, obtendo, assim, as equações das energias potenciais envolvidas no sistema, é possível calcular as forças que atuam nos átomos que constituem o sistema através da derivada primeira da energia potencial em relação às suas variáveis (que no caso são as posições dos átomos). Assim, obtendo as equações de movimento, integrando-as pode-se obter as velocidades e as posições. Da equação 3.19 temos a aceleração e a partir desta se iniciam as integrações.

Uma forte barreira é a integração das equações de movimento obtidas, o que induz a busca de métodos numéricos tais como o Método das Diferenças Finitas e o Método de Verlet, os quais serão introduzidos a seguir.

### 3.5.1 Método das Diferenças Finitas

O método das Diferenças Finitas é utilizado para gerar trajetórias dinâmicas moleculares com modelos de potenciais contínuos. A ideia essencial é que a integração seja dividida em várias etapas pequenas, cada uma separada no tempo por um tempo  $dt$  fixo. A força total sobre cada partícula na configuração no tempo  $t$  é calculada como a soma de vectores das suas interações com outras partículas.

A partir da força que pode determinar as acelerações das partículas, as quais são então combinadas com as posições e velocidades no tempo  $t$  para calcular as posições e velocidades em pelo  $t + dt$ . Como o intervalo de tempo  $dt$  é muito pequeno, podemos assumir que a força é constante neste intervalo. As forças sobre as partículas nas suas novas posições são determinadas, conduzindo a novas posições e velocidades no momento  $t + 2dt$ , e assim por diante (Leach, 2001).

Para utilizarmos o método das diferenças finitas é necessário algum tipo de algoritmo para integrar as equações de movimento geradas e, portanto, existem vários desses algoritmos que, por sua maioria, se valem de expansões em séries de Taylor. Os algoritmos mais utilizados para integrar as equações de movimento e gerar simulação de dinâmica molecular são: Verlet, Leap-Frog e Beeman. Porém, dentre os algoritmos citados vamos abordar do de Verlet, pois é o mais utilizado em simulação de dinâmica molecular.

### 3.5.2 Método de Verlet

É utilizado para integrar as equações de movimento. É um método que reduz os erros no cálculo da nova posição, a partir da posição anterior. A cada passo, as novas posições são obtidas somando-se a equação das posições no tempo  $t$ , e a equação da posição num tempo anterior (Verlet, 1967).

Por expansão em séries de Taylor teremos a equação das posições assim:

$$\vec{r}(t + dt) = \vec{r}(t) + dt\vec{v}(t) + \frac{1}{2}dt^2\vec{a}(t) + \frac{1}{6}dt^3\vec{b}(t) + \frac{1}{24}dt^4\vec{c}(t) + \dots \quad (3.20)$$

Podemos, portanto, reduzir a equação 3.20 ao segundo termo e, dessa forma a posição num instante anterior seria:

$$\vec{r}(t - dt) = \vec{r}(t) + dt\vec{v}(t) - \frac{1}{2}dt^2\vec{a}(t) - \dots \quad (3.21)$$

Somando a equação 3.20 à equação 3.21, temos:

$$\vec{r}(t + dt) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - dt) + dt^2\vec{a}(t) \quad (3.22)$$

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

$$\vec{v}(t) = \frac{[\vec{r}(t + dt) - \vec{r}(t - dt)]}{2dt} \quad (3.23)$$

### 3.6 Teoria do Funcional da Densidade

Baseados na necessidade de resolução de sistemas de vários corpos, lacuna deixada pela equação de Schrödinger (1926), Thomas (1927) e Fermi (1927) propõem uma aproximação apoiada somente na densidade eletrônica. O modelo estatístico utilizado para aproximar a distribuição dos elétrons nos

átomos ficou conhecido como modelo de Thomas-Fermi precursor da Teoria do Funcional da Densidade – DFT (*Density Functional Theory*).

Porém, é a partir dos dois teoremas de Hohenberg e Kohn (1964) que se desenvolveu o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade. Foi demonstrado, portanto, que inicialmente a densidade eletrônica contém as informações que se obtêm da função de onda de muitos elétrons.

Os teoremas são:

a) O potencial  $V_{ext}(\vec{r})$  de um sistema de partículas interagentes é determinado unicamente pela densidade  $\rho_0(\vec{r})$  do estado fundamental do sistema, a menos de uma constante.

b) Um funcional universal para a energia  $E[\rho]$  em termos da densidade  $\rho(\vec{r})$  pode ser definido, valendo para qualquer potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ . Sendo que, tanto esse  $V_{ext}(\vec{r})$  particular, como a energia exata do estado fundamental, quanto o valor mínimo global desse funcional e também a densidade  $\rho(\vec{r})$  que minimiza o funcional é a densidade exata do estado fundamental.

Com esses dois teoremas, Hohenberg e Kohn esclarece que é possível encontrar o estado fundamental de um sistema a partir de sua densidade eletrônica. Os valores esperados dos operadores devem ser escritos como funcionais da densidade  $\rho(\vec{r})$ . Assim, temos:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (3.24)$$

onde  $T_e[\rho]$  é a energia cinética do sistema,  $V_{ee}[\rho]$  é o termo que representa a interação entre os elétrons e  $V_{ext}[\rho]$  é o potencial externo gerado pelos núcleos.

Visando um formalismo de partículas independentes, Kohn e Sham chegaram na seguinte equação:

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + U_H[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (3.25)$$

onde  $T_0[\rho]$  é a energia cinética de um sistema não interagente de elétrons,  $U_H[\rho]$  é o termo de interação coulombiana média entre elétrons e  $V_{xc}[\rho]$  é o termo que contém a correlação da energia cinética ( $T - T_0$ ) e da energia de Hartree denominado energia de troca-correlação.

Colocando cada termo do funcional de forma explícita, temos:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})dr + E_{xc}[\rho] \quad (3.26)$$

Mantendo o número de partículas constante e minimizando esse funcional em termos da densidade, teremos as equações que descrevem o estado do sistema, as quais são denominadas equações de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ef}\right)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (3.27)$$

em que,

$$V_{ef} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \quad (3.28)$$

onde  $\varepsilon_i$  são os autovalores de Kohn-Sham e  $\psi_i$  são as autofunções de Kohn-Sham. Pela equação 3.28 percebe-se que o potencial efetivo  $V_{ef}$  é um funcional da densidade eletrônica  $\rho$ .

A densidade eletrônica  $\rho(r)$  é escrita em termos dos orbitais de Kohn-Sham:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (3.29)$$

As equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de forma autoconsistente (Martin, 2004), ou seja, de forma iterativa, pois o potencial efetivo depende da densidade eletrônica e esta, por sua vez, depende das autofunções de Kohn-Sham. Para resolver o problema, assume-se uma densidade eletrônica inicial, calcula-se o potencial efetivo e resolve-se a equação 3.27 e, assim, será obtida uma nova densidade e o processo deverá continuar até que a auto-consistência seja alcançada, ou seja, até que ocorra concordância

satisfatória entre os dados de entrada e de saída de  $\rho(\vec{r})$  conforme a figura 3.15 (Kohn & Sham, 1965).

Com o DFT pretende-se encontrar a solução do problema do estado fundamental de um sistema de  $N$  elétrons, sujeito a um potencial externo. Em resumo, a energia total é um observável físico e podemos escrevê-la em termos da densidade de carga, isto é,  $E = E(\rho)$ . Se minimizarmos esse funcional  $E(\rho)$ , encontramos o estado fundamental do sistema (isto equivale ao Princípio Variacional de Rayleigh-Ritz) e a sua correspondente densidade. Essa densidade será utilizada para descobrir outras propriedades de interesse. Alguns sistemas se encontram, no entanto, fora do domínio do DFT, a saber, sistemas magnéticos, supercondutores e condensados de Bose-Einstein, etc (Marques & Botti, 2007).

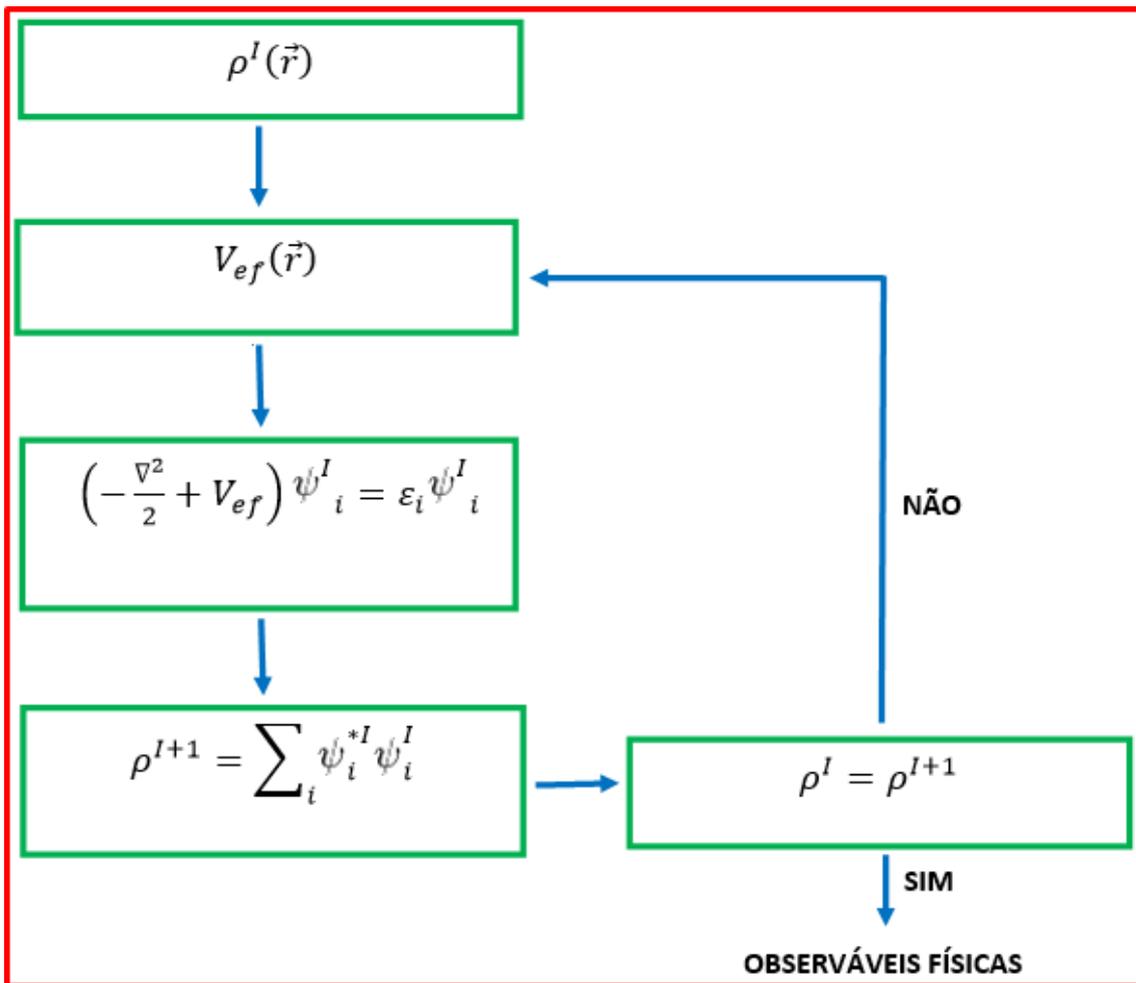


Figura 3.15:diagrama que mostra o loop de auto consistência da solução da equação de Kohn-Sham.

Acerca do potencial de troca e correlação  $V_{xc}[\rho]$ , pode-se dizer que inclui todos os termos não triviais da interação que ocorre no sistema em análise. A expressão exata do funcional da energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$  não é conhecida. Portanto, é extremamente complexa a obtenção de expressões analíticas exatas do termo de troca e correlação. Neste termo aparecem contribuições das energias que não são explicitadas na maioria das equações. Podemos destacar pelo menos quatro energias que fazem parte deste termo:

- 1- Energia Cinética de Correlação
- 2- Energia de Troca: é decorrente da antissimetria do sistema.
- 3- Energia de Correlação Coulombiana: é aquela responsável pela repulsão entre os elétrons.
- 4- Correção de auto interação – SIC (*Self Interaction Correlation*): refere-se à interação de um elétron com a densidade de carga criada por ele mesmo.

Há a necessidade de se obter uma aproximação para que seja possível utilizar as equações de Kohn-Sham. Existem duas aproximações que se destacam para este termo desconhecido, a saber, Aproximação da Densidade Local – LDA (*Local Density Approximation*) e Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

### **3.6.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)**

Esta aproximação representa de forma simplificada o potencial de troca-correlação. Verifica-se que tem seu valor para sistemas onde a densidade de carga é aproximadamente uniforme, ou seja, a densidade de carga sofre leves variações em escala atômica, o que faz com que cada região da molécula comporte-se como um gás uniforme de elétrons. Nela o funcional depende apenas da densidade na coordenada onde o funcional é avaliado, daí vem o termo “Densidade Local”.

Se integrarmos todo o espaço da molécula, obtemos a energia de troca-correlação total. Assim, temos:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (3.30)$$

onde  $\varepsilon_{xc}$  é a energia de troca-correlação por partícula do gás de elétrons de densidade  $\rho$  associada ao potencial LDA  $V_{xc}^{LDA}$ :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (3.31)$$

em que  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  pode ser considerada a soma da energia de troca de Dirac  $\varepsilon_x$  com a energia de correlação  $\varepsilon_c$ .

A equação da energia de troca  $\varepsilon_x$  é dada por:

$$\varepsilon_x = -\frac{0,458}{r_s} \quad (3.32)$$

onde  $r_s$  é o raio da esfera cujo volume é igual ao volume por elétron de condução:

$$r_s = \left[ \left( \frac{4\pi}{3} \right) \rho \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.33)$$

e a equação da correlação eletrônica  $\varepsilon_c$  é:

$$\varepsilon_c = -\frac{0,44}{r_s + 7,8} \quad (3.34)$$

### 3.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A Aproximação do Gradiente Generalizado introduz o gradiente da densidade eletrônica  $\nabla\rho(r)$  no ponto  $r$  assim como considera a densidade eletrônica neste ponto. O ponto  $r$  refere-se ao ponto onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada.

Com o acréscimo do gradiente da densidade de carga no ponto analisado, temos:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (3.35)$$

### 3.6.3 *Tight-Binding* baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFTB<sup>+</sup>)

O Método *tight-binding* baseado em DFT – Parametrizado (DFTB<sup>+</sup>) é uma versão atualizada e melhorada do DFTB, que não requer grandes quantidades de parâmetros empíricos. Ele mantém aproximadamente a mesma precisão de um DFT padrão, porém com custo computacional menor (Parr & Yang, 1989), e por isso, é simples e confiável.

O objetivo principal do método *tight-binding* baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFTB<sup>+</sup>) é calcular os autovalores de:

$$\sum_{\nu} H_{\mu\nu}^{\sigma} c_{\nu}^{\sigma} = \varepsilon_{\mu}^{\sigma} \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu}^{\sigma} \quad (3.36)$$

em que  $\sigma$  indica o estado do spin,  $H_{\mu\nu}^{\sigma} = \langle \phi_{\mu} | \hat{H}^{\sigma} | \phi_{\nu} \rangle$  e  $S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$  são o Hamiltoniano e as matrizes de sobreposição, respectivamente.

Considerando os orbitais  $\phi_{\mu}$  e  $\phi_{\nu}$  como estando localizados nos átomos A e B, respectivamente, podemos escrever o elemento de matriz do Hamiltoniano  $H_{\mu\nu}^{\sigma}$  para o caso autoconistente de carga com spin polarizado da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{\sigma} = & \langle \phi_{\mu} | \hat{H}_0 | \phi_{\nu} \rangle \\ & + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_C \sum_{l'' \in C} (\gamma_{Al,Cl''} + \gamma_{Bl',Cl''}) \Delta q_{Cl''} \\ & \pm \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \left( \sum_{l'' \in A} W_{Al} m_{Al''} + \sum_{l'' \in B} W_{Bl} m_{Bl''} \right) \end{aligned} \quad (3.37)$$

onde, o primeiro termo é o elemento da matriz do hamiltoniano DFTB não-scc e o segundo termo é a contribuição scc, soma que cobre todas as células ( $l''$ ) dos átomos do sistema. Os parâmetros  $S$  e  $\gamma$  são termos coulombianos de curto e longo alcance, respectivamente.  $\Delta q_{Cl''}$  é a diferença de carga entre a soma das cargas de Mulliken nas células  $l$  do átomo C e a carga total naquela célula no átomo isolado.

A polarização  $m_{Al}$  do spin é dada por:

$$m_{Al} = q_{Al\uparrow} - q_{Al\downarrow} \quad (3.38)$$

onde o primeiro termo é a carga do orbital *up* e o segundo, é a carga do orbital *down*.

O modelo *tight-binding*, é uma abordagem para o cálculo da estrutura de banda eletrônica e densidade de estados (DOS) de sólidos ou moléculas. Portanto, utilizamos o código DFTB+ na análise populacional de Milliken ou distribuição de carga, o que nos permitiu deduzir as transferências de cargas entre o nanotubo de ZnO e a molécula  $\beta$ -caroteno.

## 4 Resultados

### 4.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados nossos resultados, bem como uma importante discussão. Visto que trataremos de um encapsulamento do  $\beta$ -caroteno em nanotubo de carbono, simbolizaremos o complexo encapsulado por  $\beta$ -carotene@SWZnONT(n,m), onde @ indica o encapsulamento, SWZnONT (do inglês – *single-wall zinc oxide nanotube*) quer dizer nanotubo de óxido de zinco de parede simples e a quiralidade do nanotubo será representada pelos inteiros n e m.

Estudamos duas quiralidades de nanotubo de ZnO, a saber, o nanotubo *armchair* (12,12) e o nanotubo *zigzag* (18,0).

### 4.2 Carotenóides – $\beta$ -caroteno

A molécula do  $\beta$ -caroteno (betacaroteno) pertence à família dos carotenóides, os quais são pigmentos naturais encontrados em fungos, animais, bactérias, frutas e etc. Sua função de maior destaque é a atividade provitamínica A. O carotenóide que possui maior eficiência na conversão de sua massa em vitamina A é o  $\beta$ -caroteno (Tabela 4.1). Além do  $\beta$ -caroteno, existem outros que se enquadram na família dos carotenóides como, por exemplo,  $\alpha$ -caroteno,  $\gamma$ -caroteno e a criptoxantina.

*Tabela 4.1: eficiência de transformação de diversos carotenos em vitamina A (Esteves, Esteves, & Barleta, 2006).*

<b>Tipo de Caroteno</b>	<b>% de conversão</b>
$\alpha$ -caroteno	53
$\beta$ -caroteno	100
$\gamma$ -caroteno	53
criptoxantina	57

O  $\beta$ -caroteno sintético tem sido amplamente utilizado como corante em margarinas, queijos, refrigerantes, bronzeadores solares e etc. Têm sido estudados por fatores como, por exemplo, possuir importantes funções biológicas nos organismos humanos, por ser um importante pigmento natural, por fornecer a vitamina A, por ser um agente antioxidante inibindo, assim, a formação de radicais livres, dentre outros.

De acordo com (Goodwin, 1965) os carotenoides se dividem quimicamente em dois grupos: carotenoides hidrocarbonados, denominados carotenos (grupo do  $\beta$ -caroteno), e carotenoides oxigenados, os quais são denominados xantofilas.

Uma propriedade importante do  $\beta$ -caroteno é a óptica. Os pigmentos formados por este material absorvem a luz na região do ultravioleta (UV) e do visível do espectro eletromagnético, o restante é transmitido ou refletido. São as duplas ligações conjugadas (Figura 4.1) as responsáveis pela absorção da luz (Schroeder & Johnson, 1995).

Como temos diversos carotenoides, cada um deles pode ser caracterizado por espectro de absorção eletrônica, o que faz da espectroscopia de absorção uma técnica importante na análise de carotenoides.

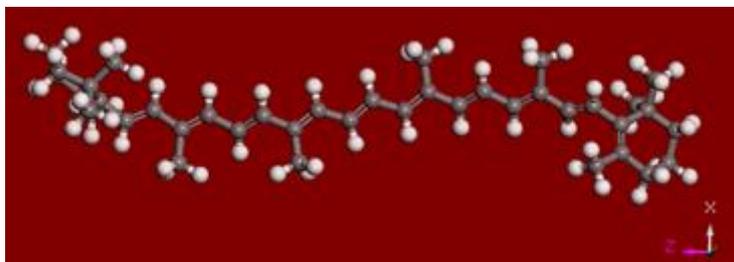


Figura 4.1: molécula  $\beta$ -caroteno no estilo ball and stick.

Na figura 4.1 as esferas de cor mais clara indicam os átomos de hidrogênio enquanto que as esferas mais escuras indicam átomos de carbono. Desta forma, a fórmula molecular do  $\beta$ -caroteno é  $C_{40}H_{56}$ .

A figura 4.2 é uma forma esquemática de visualizarmos a molécula  $\beta$ -caroteno.

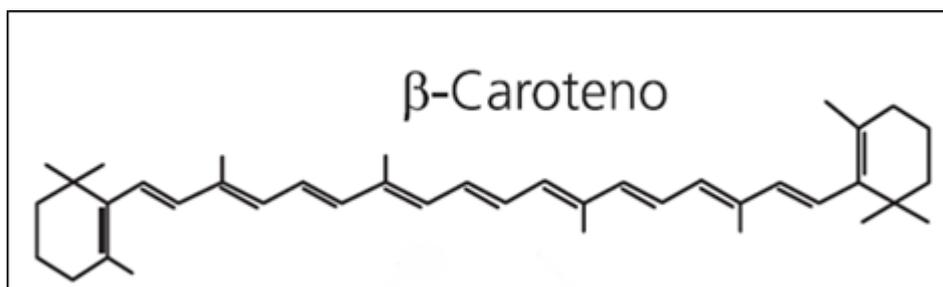


Figura 4.2: modelo esquemático da molécula do  $\beta$ -caroteno [30].

### 4.3 Metodologia

O primeiro passo em nossa simulação consistiu em fazer uma otimização da geometria das estruturas avaliadas (a molécula  $\beta$ -caroteno e os nanotubos de óxido de zinco) utilizando o pacote FORCITE (Accelrys) com um campo de força universal (UFF) no módulo *Geometry Optimization* com qualidade *Medium* e o algoritmo *Smart*. O gráfico 4.1 nos mostra a curva da energia em kcal/mol em função de cada passo do processo iterativo de otimização geométrica.

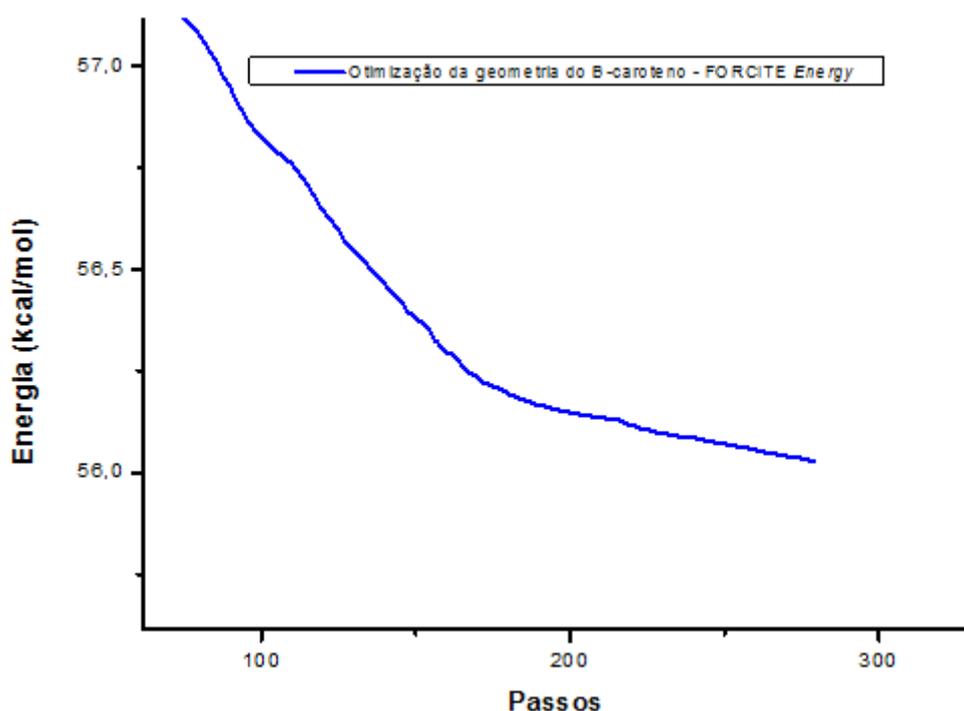


Figura 4.3: curva da otimização geométrica aplicada pelo FORCITE-Energy à molécula do B-caroteno livre (antes do encapsulamento). A energia mínima obtida aproxima-se de 56,0 kcal/mol

Após a otimização da geometria, colocamos o centro da molécula do  $\beta$ -caroteno alinhado horizontalmente ao centro do nanotubo. A molécula ficou a uma distância inicial de aproximadamente 3,5 Å da borda do nanotubo, o que evita ligações covalentes indesejadas. As duas extremidades do nanotubo se

encontraram abertas. Assim, com o alinhamento da molécula ao nanotubo, podemos iniciar uma dinâmica molecular com o mesmo pacote FORCITE e com o campo de força universal só que com o módulo *Dynamics*.

Os parâmetros utilizados no *Dynamics* foram:

1. *Ensemble*: NVE<sup>3</sup>
2. Temperatura: 298,00 K
3. Tempo para cada passo (*Timestep*): 1,00 fs
4. Número de passos: 60 000
5. Duração da simulação: 60 ps
6. Velocidades iniciais: randômico

Esta etapa da dinâmica molecular consiste na resolução das equações de movimento de Newton dadas as condições de contorno. O método utilizado pelo *Materials* para tais integrações é o algoritmo de Verlet.

Desta forma, tendo aplicado todos estes métodos, fizemos uma otimização do  $\beta$ -caroteno<sup>4</sup> com os mesmos parâmetros da otimização inicial para avaliarmos suas características após o encapsulamento.

Após estas etapas de simulação com métodos clássicos, se fez necessária a aplicação de métodos quânticos para verificarmos se houve transferência de cargas, bem como uma avaliação da densidade de estados (DOS). Nesta perspectiva utilizamos o código DFTB<sup>+</sup>, o qual já foi mencionado no capítulo 3.

## 4.4 Características dos nanotubos

---

<sup>3</sup> NVE – inglês *number of particles, volume and energy*. Quer dizer que estas grandezas serão mantidas constantes durante o processo de simulação.

<sup>4</sup> Aqui percebemos que a molécula do  $\beta$ -caroteno já se encontrava encapsulada.

Como dito antes, os nanotubos utilizados nesse trabalho são formados por óxido de zinco (ZnO) e possuem formato cilíndrico com suas extremidades totalmente abertas. Avaliamos dois nanotubos com quiralidades distintas, a saber, o nanotubo *armchair* (12,12) e o nanotubo *zigzag* (18,0) ambos com paredes simples (Figura 4.3).

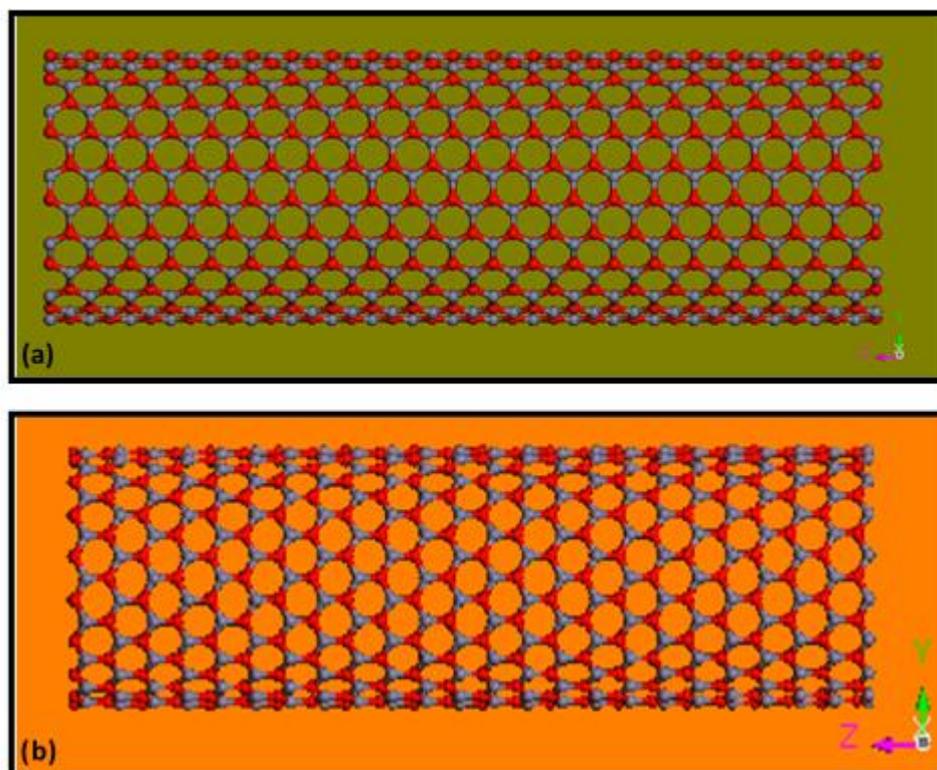


Figura 4.4: (a) nanotubo *armchair* 12,12; (b) nanotubo *zigzag* 18,0.

Veremos a seguir (Tabela 4.2), medidas e dados importantes dos nanotubos antes da Dinâmica Molecular.

Tabela 4.2: valores importantes para os nanotubos armchair (12,12) e zigzag (18,0).

	<b>Armchair (12,12)</b>	<b>Zigzag (18,0)</b>
<b>Fórmula Química</b>	O <sub>504</sub> Zn <sub>504</sub>	O <sub>432</sub> Zn <sub>432</sub>
<b>N° de átomos</b>	1008	864
<b>Diâmetro (Å)</b>	16,210	14,092
<b>Comprimento (Å)</b>	50,425	49,700
<b>Energia Total (kcal/mol)</b>	953,530	892,332
<b>Comprimento de ligação (Å)</b>	1,84	1,84

## 4.5 Análise dos Resultados

### 4.5.1 BC + ZnO armchair (12,12)

A molécula do  $\beta$ -caroteno possui 96 átomos e uma energia total de 56,028 kcal/mol antes do encapsulamento. A carga líquida do BC<sup>5</sup> free (BC antes do encapsulamento) é nula, fato que só pode ser observado a partir do cálculo com o DFTB<sup>+</sup> no módulo *Geometry Optimization*. A carga do nanotubo (12,12) também é nula antes do encapsulamento.

Com 1201 *frames* oportunizados pela Dinâmica Molecular (FORCITE - *dynamics*), foi constatado o encapsulamento do BC (Figura 4.4) e, portanto, o complexo  $\beta$ -carotene@SWZnONT(12,12) passa a ser avaliado sob cálculo de DFTB<sup>+</sup> - *Geometry Optimization* para refinarmos a geometria do complexo em termos do mínimo de energia. O BC se encontra, para este cálculo, numa região

<sup>5</sup> A partir daqui iremos designar à molécula  $\beta$ -caroteno a sigla BC.

muito próxima do centroide do nanotubo para que fossem desprezados os efeitos de borda. Além disso, nesta etapa da simulação pudemos perceber que o BC não se alinhou perfeitamente ao eixo longitudinal do nanotubo, ou seja, o  $\beta$ -caroteno fica afastado do eixo do nanotubo (Figura 4.5).

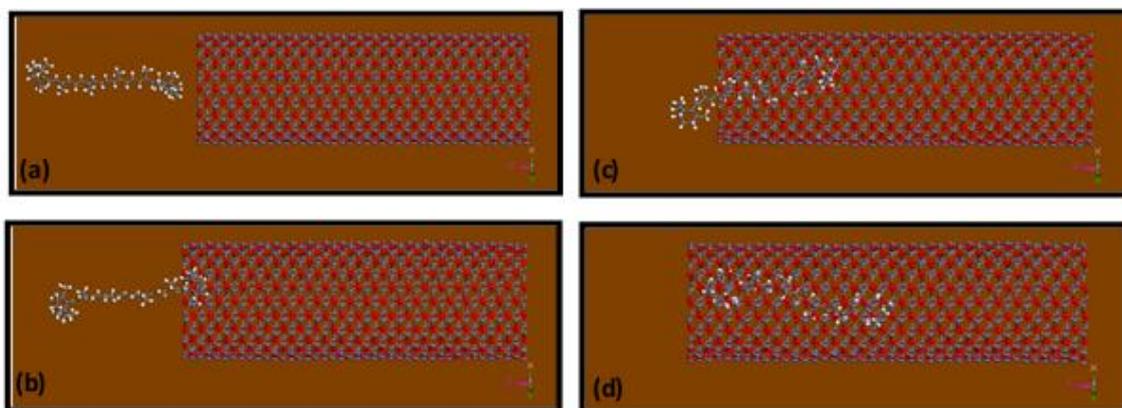


Figura 4.5: alguns frames da Dinâmica Molecular mostrando o encapsulamento: (a) posição inicial a 3,5 Å do  $\beta$ -caroteno em relação ao nanotubo; (b)  $\beta$ -caroteno entrando no nanotubo; (c)  $\beta$ -caroteno terminando de ser introduzida no nanotubo; (d)  $\beta$ -caroteno encapsulada.

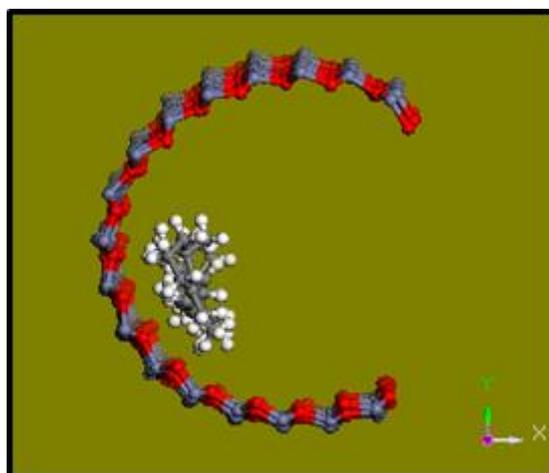


Figura 4.6:  $\beta$ -caroteno encapsulada e afastada do centro do nanotubo.

A partir de então, verificamos que houve uma transferência de carga entre o BC e o SWZnONT sendo o fluxo daquele para este como mostra a tabela 4.3., a qual vai mostrar as cargas antes e depois do encapsulamento.

*Tabela 4.3: valores das cargas antes e depois do encapsulamento para o  $\beta$ -caroteno e para o nanotubo de ZnO armchair (12,12). Estes valores mostram que o BC cedeu **3,5475e** de carga para o nanotubo (12,12).*

	Carga Antes	Carga Depois
$\beta$ -caroteno	0,000	+ 3,5475 e
SWZnONT (12,12)	0,000	- 3,5475 e

Pela tabela 3.3 podemos verificar que houve uma transferência de **3,5475 e** de carga da molécula  $\beta$ -caroteno para o nanotubo de ZnO (12,12).

Foi realizada uma comparação entre as energias do BC e do nanotubo (12,12) antes e depois do encapsulamento. Esta comparação nos permite verificar a energia elástica recebida por cada um como consequência do encapsulamento. Podemos perceber este detalhe visualmente na tabela 4.4, onde a molécula  $\beta$ -caroteno antes do encapsulamento (BC free) possui um formato diferente da mesma molécula quando encapsulada no nanotubo (12,12). Já os valores das energias estão na tabela 4.5. A energia elástica é calculada fazendo a diferença entre a energia da molécula livre e a energia dela encapsulada.

*Tabela 4.4: modelo visual do  $\beta$ -caroteno antes e depois do encapsulamento.*

BC Free	BC@SWZnONT (12,12)
---------	--------------------

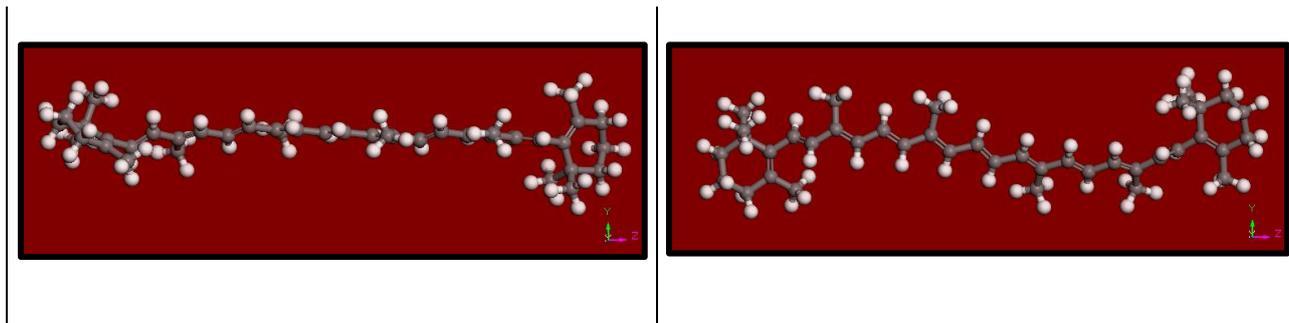


Tabela 4.5: diferentes valores de energia em kcal/mol para o  $\beta$ -caroteno e para o nanotubo (12,12)

Estrutura	Energia (kcal/mol)		
	Livre	Encapsulado	Elástica
$\beta$ -caroteno	56,028	58,377	2,349
SWZnONT (12,12)	953,53	951,181	- 2,349

#### 4.5.2 BC + ZnO zigzag (18,0)

A molécula do  $\beta$ -caroteno possui 96 átomos e uma energia total de 56,028 kcal/mol antes do encapsulamento (este valor foi obtido através da otimização geométrica). A carga líquida do BC free (BC antes do encapsulamento) é nula, fato que só pode ser observado a partir do cálculo com o DFTB<sup>+</sup> no módulo *Geometry Optimization*. A carga do nanotubo (18,0) também é nula antes do encapsulamento.

Com 1201 *frames* oportunizados pela Dinâmica Molecular (FORCITE - *dynamics*), foi constatado o encapsulamento do BC (Figura 4.6) e, portanto, o complexo  $\beta$ -carotene@SWZnONT(18,0) passa a ser avaliado sob cálculo de DFTB<sup>+</sup> - *Geometry Optimization* para refinarmos a geometria do complexo em

termos do mínimo de energia. O BC se encontra, para este cálculo, numa região muito próxima do centroide do nanotubo para que fossem desprezados os efeitos de borda. Além disso, nesta etapa da simulação pudemos perceber que o BC não se alinhou perfeitamente ao eixo longitudinal do nanotubo, ou seja, o  $\beta$ -caroteno fica afastado do eixo do nanotubo (Figura 4.7).

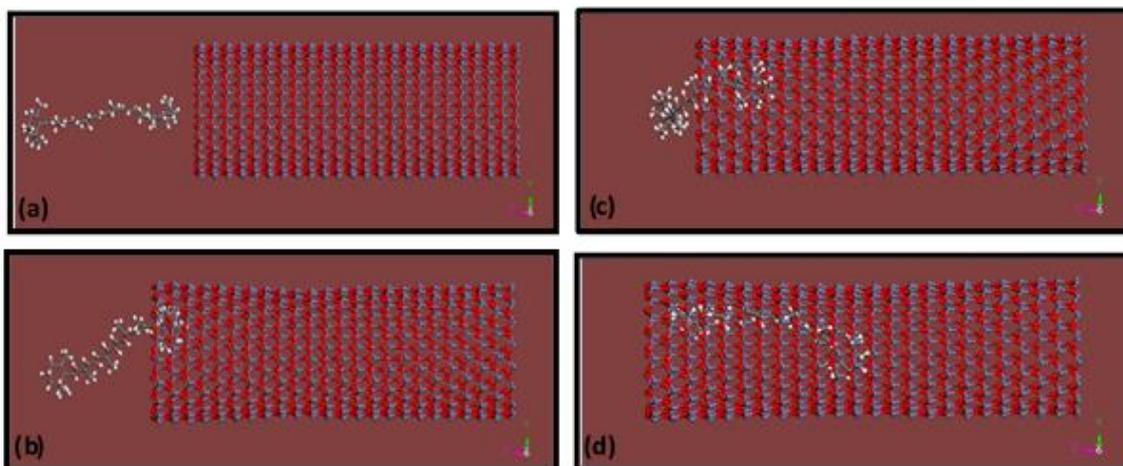


Figura 4.7: Alguns frames da Dinâmica Molecular mostrando o encapsulamento: (a) posição inicial a 3,5 Å do  $\beta$ -caroteno em relação ao nanotubo; (b)  $\beta$ -caroteno entrando no nanotubo; (c)  $\beta$ -caroteno terminando de ser introduzida no nanotubo; (d)  $\beta$ -caroteno encapsulada.

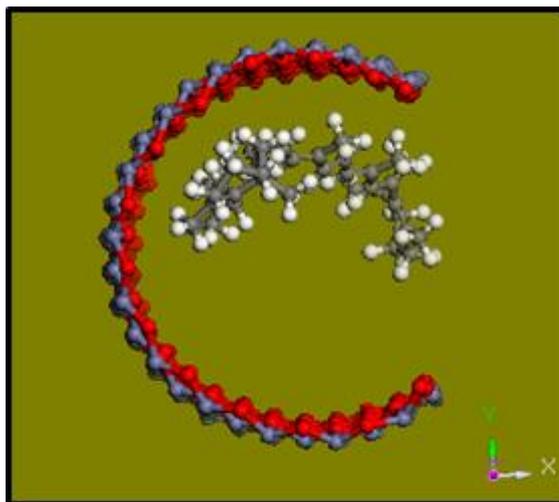


Figura 4.8:  $\beta$ -caroteno encapsulada e afastada do centro do nanotubo.

A partir de então, verificamos que houve uma transferência de carga entre o BC e o SWZnONT(18,0) sendo o fluxo daquele para este como mostra a tabela 4.6, a qual vai mostrar as cargas antes e depois do encapsulamento.

Tabela 4.6: valores das cargas antes e depois do encapsulamento para o  $\beta$ -caroteno e para o nanotubo de ZnO zigzag (18,0). Estes valores mostram que o BC cedeu 2,2070e de carga para o nanotubo (18,0).

	Carga Antes	Carga Depois
$\beta$ -caroteno	0,000	+ 2,2070 e
SWZnONT (18,0)	0,000	- 2,2070 e

Pela tabela 3.6 podemos verificar que houve uma transferência de **2,2070 e** de carga da molécula  $\beta$ -caroteno para o nanotubo de ZnO (18,0).

Foi realizada uma comparação entre as energias do BC e do nanotubo (18,0) antes e depois do encapsulamento. Esta comparação nos permite verificar

a energia elástica recebida por cada um como consequência do encapsulamento. Podemos perceber este detalhe visualmente na tabela 4.7, onde a molécula  $\beta$ -caroteno antes do encapsulamento (BC free) possui um formato diferente da mesma molécula quando encapsulada no nanotubo (18,0). Já os valores das energias estão contidos na tabela 4.8.

Tabela 4.7: modelo visual do  $\beta$ -caroteno antes e depois do encapsulamento.

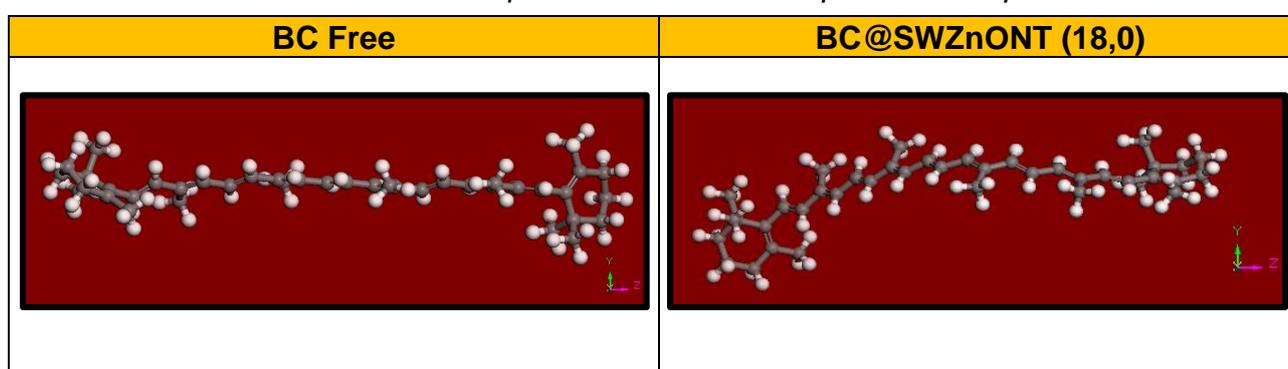


Tabela 4.8: diferentes valores de energia em kcal/mol para o  $\beta$ -caroteno e para o nanotubo (18,0).

	Energia (kcal/mol)		
Estrutura	Livre	Encapsulado	Elástica
$\beta$ -caroteno	56,028	194,085	138,057
SWZnONT (18,0)	892,330	754,273	- 138,057

### 4.5.3 Análise do HOMO e do LUMO

Ao realizar os cálculos a partir do DFTB<sup>+</sup> encontramos valores para o HOMO e LUMO dos nanotubos, onde o HOMO significa o mais alto orbital (maior estado de energia) ocupado enquanto que o LUMO indica o mais baixo orbital

(mínimo estado de energia) desocupado. Fazendo a diferença entre o HOMO e o LUMO temos o *gap* que representa a banda proibida.

Para o nanotubo *armchair* e o *zigzag* antes do encapsulamento e para os mesmos após o encapsulamento encontramos os valores que estão contidos na tabela 4.9.

*Tabela 4.9: valores da diferença entre o HOMO e o LUMO para os nanotubos armchair (12,12) e zigzag (18,0) antes e após o encapsulamento. A energia é dada em unidades de eV.*

HOMO - LUMO (eV)		
Estrutura	Antes	Depois
Armchair (12,12)	2,1512	2,1383
Zigzag (18,0)	2,1512	1,1489

Os valores contidos na tabela 4.9 indicam uma leve queda no *gap* dos dois nanotubos ao ser realizado o encapsulamento, fato que não desabilita-os da condição de semicondutores conforme (Moraes, et al., 2013). Assim, podemos inferir que houve um acoplamento eletrônico entre a molécula  $\beta$ -caroteno e o seu respectivo nanotubo “receptor”, pois com a redução do *gap* pode-se dizer que a molécula contribuiu com algumas regiões que para o nanotubo seria a banda proibida.

## 5 Conclusões

Para investigarmos a possibilidade de encapsulamento da molécula  $\beta$ -caroteno no nanotubo de óxido de zinco e algumas de suas propriedades antes e depois do encapsulamento, foi necessário fazer uma análise dos dois materiais de forma individual antes do encapsulamento e, após, verificar as possíveis alterações em suas energias totais, *gaps*, distribuições de cargas, energias elásticas e etc.

Utilizamos o programa de simulações Cerius2 para calcularmos algumas grandezas imprescindíveis em nosso trabalho. No Cerius2 temos o pacote FORCITE, com o qual calculamos a energia total do  $\beta$ -caroteno e dos nanotubos de ZnO, tanto o *armchair* (12,12) quanto o *zigzag* (18,0), durante a otimização geométrica com o campo de força universal. Utilizamos, também o FORCITE para realizarmos a dinâmica molecular em busca do encapsulamento. Na análise das distribuições de cargas, os cálculos foram feitos com o código DFTB<sup>+</sup> com base no método *tight-binding* tendo os átomos descritos de acordo com a teoria do funcional da densidade (DFT).

Assim, verificamos que em ambos os casos a molécula se encapsulou sofrendo a ação de uma energia elástica suficiente para uma deformação considerável em sua forma geométrica. A molécula não ficou alinhada com o eixo longitudinal dos nanotubos estudados.

Com o encapsulamento houve uma transferência de carga para os dois casos, onde a molécula de  $\beta$ -caroteno cedeu cerca de **0,35475e** para o tubo *armchair* (12,12) e **0,2070e** para o tubo *zigzag* (18,0). A análise desta transferência de cargas foi realizada com a avaliação das cargas líquidas dos

materiais envolvidos na simulação antes e comparados com os mesmos individualmente após cada encapsulamento.

Além das transferências de cargas pudemos perceber um acoplamento eletrônico entre a molécula  $\beta$ -caroteno e os nanotubos após o encapsulamento visto que o *gap* destes sofreu uma pequena redução. A esta redução podemos associar uma contribuição de estados eletrônicos na região da banda proibida dos nanotubos. Mesmo com a redução do *gap* dos nanotubos há a permanência dos mesmos na classe dos semicondutores conforme encontramos na literatura científica.

No decorrer desta pesquisa pudemos notar a ampla aplicabilidade de materiais à base de óxido de zinco (ZnO) tanto por suas propriedades eletrônicas e mecânicas importantes como pela facilidade de fabricação. Todavia, na fase final deste trabalho, nos deparamos com uma descoberta relativamente recente que visa a utilização do ZnO em materiais extremamente tecnológicos e sofisticados como é o caso das células solares sensibilizadas por corantes (DSSC - sigla do inglês *dye sensitized solar cell*) (Martinson, et al., 2009).

Recentemente foi apresentada uma maior eficiência nas DSSCs ao serem utilizados nanotubos de ZnO em detrimento do óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (Martinson, Elam, Hupp, & Pellin, 2007). O ZnO proporciona maior captura de elétrons ao longo de todo o comprimento da matriz que constitui o fotoanodo, sua fabricação se torna mais barata e conveniente e o transporte de elétrons é mais eficiente. (Jensen, et al., 2009).

É a partir desta perspectiva que iremos dar continuidade ao nosso trabalho, ou seja, pesquisando nanotubos de ZnO visando sua aplicação em células solares sensibilizadas por corantes.

## 6 Referências

Accelrys. (s.d.). FORCITE.

Accelrys. (s.d.). Materials Studio.

Aguiar, A. (2012). Nanotubos de Carbono de Parede Dupla Submetidos à Condições Extremas de Altas Pressões e Altas Temperaturas. Fortaleza, Ceará, Brasil.

Almeida, C., Machuca-Herrera, J., & Machado, S. (2002). Metodologia para Obtenção de Parâmetros de Mecânica Molecular Aplicados a Compostos de Coordenação. *Química Nova*, 957-961.

Ambrósio, C. B., Campos, F., & Faro, Z. P. (2006). Carotenóides como alternativa contra a hipovitaminose A. *Revista de Nutrição*, 233-243.

Barreiro, E., Rodrigues, C., Albuquerque, M., Sant'Anna, C. R., & Alencastro, R. (1997). Modelagem Molecular: Uma Ferramenta para o Planejamento Racional de Fármacos em Química Medicinal. *Química Nova*, 1-11.

Becke, A. D. (2014). Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal Chemical Physics*, 18A301-1-18A301-16.

Belisário, R., & Sousa, E. G. (10 de outubro de 2002). *Nanociência & Nanotecnologia*. Fonte: Comciência:  
<http://comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano19.htm>

Braga, C. d. (15 de abril de 2009). Computação para Química.

- Brito, A. F., & Pontes, D. d. (2010). A indústria na era dos nanomateriais. *Indústria Química e Sociedade*. UFRN.
- Brito, G. (2012). Otimização de Modelos de Nanotubos de ZnO nas formas Armchair e Zigzag. Anápolis, Goiás, Brasil.
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. (2012). *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC.
- Campos, C. (2005). Estudo de Propriedades Físicas de Nanomateriais Produzidos por Síntese Mecânica. Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.
- Capelle, K. (2006). A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. São Carlos, São Paulo.
- Chinellato, D. D., & Galvão, D. S. (2003). *Dinâmica Molecular de Nanoosciladores Baseados em Nanotubos de Carbono*. São Paulo: Unicamp.
- Cohen, M., & Zettl, A. (2010). The Physics of Boron Nitride Nanotubes. *Physics Today*, 34-38.
- Cramer, C. J. (2004). *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Wiley.
- Eom, K. (2012). *Simulations in Nanobiotechnology*. Boca Raton: Taylor and Francis Group.
- Esteves, P. D., Esteves, A. C., & Barleta, V. N. (julho de 2006). *Extração de B-caroteno por cromatografia em coluna em cenouras*. Fonte: UniFOA: <http://www.unifoa.edu.br/pesquisa/caderno/edicao/01/107.pdf>

- Frazão, N. (2009). Estudo de Estrutura Eletrônica de Nanofitas de Nitreto de Boro Utilizando Cálculos de Primeiros Princípios. São Luis, Maranhão, Brasil.
- Fujiwara, M., Yamauchi, K., Sugisaki, M., Yanagi, K., Gall, A., Robert, B., . . . Hashimoto, H. (2008). Large Third-order optical nonlinearity realized in symmetric nonpolar carotenoids. *Physical Review*, 161101.
- Garcez, K. (2007). Nanoosciladores Atomísticos de Nanotubos de Carbono e de Nitreto de Boro. São Luis , Maranhão, Brasil.
- Goodwin, T. (1965). *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*. Academic Press.
- Herrera, J. O. (fevereiro de 1988). Mecânica Molecular: o estudo do campo de força e sua aplicação aos complexos de  $SbCl_5$  com alguns ligantes  $p=0$ ,  $c=0$  e  $s=0$ . Campinas, São Paulo, Brasil.
- Herrera, J., Paes, L., Benites, A. M., Marchiori, R., Machado, S., & Machado, B. (2006). Construção de Campo de Força Empírico para Estudo de Complexos de Fe (III) com Interesse Bioinorgânico. *Química Nova*, 269-276.
- Hohenberg, P., & Kohn, N. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, B864-B871.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 56-58.
- Industrial, A. B. (2010). Estudo Prospectivo: Nanotecnologia. Brasília, Distrito Federal, Brasil: ABDI.

- Jensen, R. A., Ryswyk, H. V., She, C., Szarko, J. M., Chen, L. X., & Hupp, J. T. (2009). Dye-Sensitized Solar Cells: Sensitizer-Dependent Injection into ZnO Nanotube Electrodes. *Langmuir Letter*, 1401-1404.
- Jones, R., & Gunnarsson, O. (1989). The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects. *Reviews of Modern Physics*, 689-746.
- Koch, W., & Holthausen, M. C. (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, A1133.
- Kohn, W., & Sherrill, C. D. (2014). Editorial: Reflections on fifty years of density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 18A201.
- Koskinen, P., & Mäkinen, V. (2009). Density-functional tight-binding for beginners. *Computational Materials Science*, 237-253.
- Leach, A. R. (2001). *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Prentice Hall.
- Levine, I. N. (2000). *Quantum Chemistry*. Prentice Hall.
- Loi, M. A., Gao, J., Cordella, F., Blondeau, P., Menna, E., Bártová, B., . . . Ambrosch-Draxl, C. (2010). Encapsulation of Conjugated Oligomers in Single-Walled Carbon Nanotubes: Towards Nanohybrids for Photonic Devices. *Advanced Materials*, 1635-1639.
- Maciel, A. V. (2010). Estudo dos Processos de Redução Carbotérmica de Compostos de Zn, Cd, e Sn Assistidos pela Co-Pirólise de Diferentes

Biomassas para a Obtenção de Materiais Nanoestruturados. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

Mariana, N. L., Sambrano, J. R., & Souza, A. R. (2010). Propriedades Eletrônicas, Estruturais e Constantes Elásticas do ZnO. *Química Nova*, 810-815.

Marques, M. A., & Botti, S. (2007). O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade? *Gazeta de Física*, 10-15.

Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. United Kingdom: Cambridge University Press.

Martinson, A. F., Elam, J. W., Hupp, J. T., & Pellin, M. J. (2007). ZnO Nanotube Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, 2183-2187.

Martinson, A. F., Góes, M. S., Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Pellin, M. J., & Hupp, J. T. (2009). Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Based on ZnO Nanotubes: Evidence for Highly Efficient Charge Collection and Exceptionally Rapid Dynamics. *Journal Physical Chemistry*, 4015-4021.

Moraes, E., Gargano, R., Politi, J., Castro, E., Santos, J., Longo, C., . . . Martins, J. (2013). A Theoretical Investigation of ZnO: Size and Diameter. *Current Physical Chemistry*.

Moreira, E. (2008). Encapsulamento de B-caroteno em Nanotubos de Carbono Utilizando Modelagem Molecular. São Luis, Maranhão, Brasil.

- Moreira, E., Lemos, V., Galvão, D., & Azevedo, D. (2010). B-carotene Encapsulation into Single-Walled Carbon Nanotubes: a theoretical study. *Molecular Simulation*, 1031-1034.
- Morgon, N. (1995). Teoria do Funcional de Densidade. *Química Nova*, 44-55.
- Morse, P. M. (1929). Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Physical Review*, 57-64.
- Namba, A. M., Silva, V. B., & Silva, C. (2008). Dinâmica Molecular: Teoria e Aplicações em Planejamento de Fármacos. *Eclética Química*, 13-26.
- Novoselov, N. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., . . . Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 666-669.
- Oliveira, A. (2008). Investigação da Adsorção de Arsênio e Ácidos Organofosfônicos em Minerais de Alumínio através de uma nova abordagem baseada na Teoria do Funcional da Densidade. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.
- Omar, M. A. (1993). *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. Massachusetts: Addison-Wesley.
- Paiva, H. A. (2007). Caracterização Energética e Estrutural da Interação DNA-Cisplatina pela Teoria do Funcional da Densidade. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.
- Parr, R. G., & Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press.

- Pascutti, P. G. (25 de outubro de 1996). *Dinâmica Molecular de Peptídeos na Interface Membrana-Água*. São Paulo, São Paulo, Brasil.
- Pereira, D., & Gouveia, S. (s.d.). *Espectroscopia do Infravermelho*. Fonte: Análise Estrutural: <http://www.angelfire.com/psy/quimica/IV.htm>
- Pereira, M. (2011). *Hetero-Nanotubos sob Pressão Hidrostática: um estudo ab initio*. São Luis, Maranhão, Brasil.
- Perez, M. (1994). Mecânica Molecular. Em *Diseño de Medicamentos* (pp. 99-129). Alcalá de Henares-Madrid: Real Academia de Farmácia y Farmaindustria.
- Pickett, W. E. (6 de november de 2006). "Tight Binding" Method: Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO).
- Pires, M. d. (2010). *Dinâmica Molecular e Cálculos Ab Initio em Moléculas, Nanocones de Carbono e Agregados de Água*. Fortaleza, Ceará, Brasil.
- Polo, V., Kraka, E., & Cremer, D. (2002). Electron correlation and the self-interaction error of density functional theory. *Molecular Physics*, 1771-1790.
- Portal Brasil. (30 de julho de 2014). *Ciência e Tecnologia*. Fonte: Portal Brasil: <http://www.brasil.gov.br/ciencia-e-tecnologia/2013/11/nanotecnologia-tera-mais-investimentos-e-novo-curso>
- Rappé, A. K., Casewit, C. J., Colwell, W. A., Goddard III, W. A., & Skiff, W. M. (1992). UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chemistry Soc.*, 10024-10035.

- Rodrigues, C. (2001). Processos Modernos no Desenvolvimento de Fármacos: Modelagem Molecular. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, 43-49.
- Romero, J. (2002). Síntese de Fullerenos (C60 e C70) e Nanotubos de Carbonos de Parede Simples por Pirólise em Plasma de Hélio, e sua Caracterização por Espectroscopia IV, UV-Vis, DRX, Adsorção de Gases, Espectroscopia Raman, MEV e MET. Campinas, São Paulo, Brasil.
- Rosselli, F. (2006). Nova Abordagem para o Cálculo da Descontinuidade do Potencial de Troca e Correlação de Kohn-Sham e sua Aplicação para Sistemas Atômicos e Fragmentos de Polímeros. São Carlos, São Paulo, Brasil.
- Saito, R., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (1998). *Physical Properties of Carbon Nanotube*. Danvers-MA: Imperial College Press.
- Sant'Anna, C. (2009). Métodos de Modelagem Molecular para Estudo e Planejamento de Compostos Bioativos: uma introdução. *Revista Virtual de Química*, 49-57.
- Santos, C. (2011). Estudo de Primeiros Princípios em Nanofios de Arseneto de Índio e Fosfeto de Índio. Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil.
- Schroeder, W. A., & Johnson, E. A. (1995). Singlet Oxygen and Peroxyl Radicals Regulate Carotenoid Biosynthesis in *Phaffia rhodozyma*. *The Journal of Biological Chemistry*, 18374-18379.
- Schulz, P. (2013). Nanotecnologia: uma história um pouco diferente. *Ciência Hoje*, 26-29.

- Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). *Introduction to Advances Eletronic Structure Theory*. Mineola-NY: Dover Publications, INC.
- Verlet, L. (1967). Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159.
- Vieira, D. (2010). Correções de Auto-Interação na Teoria do Funcional da Densidade: investigação em modelos de sistemas de muitos corpos. São Carlos, São Paulo, Brasil.
- Wang, Z. L. (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal od Physics: Condensed Matter*.
- Xing, Y. J., Xi, Z. H., Zhang, X. D., Song, J. H., Wang, R. M., Xu, J., & Xue, Z. Q. (2004). Nanotubular structures of zinc oxide. *Solid State Comunciations*, 671-675.
- Yanagi, K., Iakoubovskii, K., Kazaoui, S., Minami, N., Maniwa, Y., Miyata, Y., & Kataura, H. (2006). Light-harvesting function of B-carotene inside carbon nanotubes . *Physical Review B*.
- Yanagi, K., Miyata, Y., & Katura, H. (2006). Highly Satabilized B-carotene in Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*, 437-441.
- Zarbin, A. J. (2007). Química de Nanomateriais. *Química Nova*, 1469-1479.