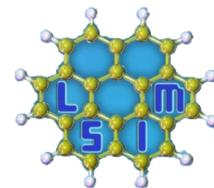




Ministério da Educação
Universidade Federal do Maranhão
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Física



**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA MOLÉCULA
2,3,6-TRICLORO-1,4-BENZOQUINONA INTERAGINDO COM
NANOTUBO DE CARBONO**

MISAEEL FRANÇA GOMES

São Luís MA

2023

MISAEEL FRANÇA GOMES

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA MOLÉCULA
2,3,6-TRICLORO-1,4-BENZOQUINONA INTERAGINDO COM
NANOTUBO DE CARBONO**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau em Licenciada em Física.

Orientador: Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini

São Luís - MA

2023

Aluno, Nome.

Estudo de primeiros princípios da molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona interagindo com nanotubo de carbono/ Misael França Gomes . –, 2023-
43 p. 1 :il. (colors; grafs; tabs).

Orientador: Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini

Monografia – Universidade Federal do Maranhão. Centro de Ciências Exatas e
Tecnologia.

Departamento de Física.

1. Palavra-chave1. 2. Palavra-chave2. 2. Palavra-chave3. I. Profa. Dra. Silvete
Coradi Guerini . II. Universidade Federal do Maranhão. III. Título

MISAEL FRANÇA GOMES

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA MOLÉCULA
2,3,6-TRICLORO-1,4-BENZOQUINONA INTERAGINDO COM
NANOTUBO DE CARBONO**

Monografia defendida e aprovada em São Luís, 29 de maio de 2023, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini
Universidade Federal do Maranhão
Orientadora

Prof. Dr. Carlos Alberto Carneiro Feitosa
Universidade Federal do Maranhão - UFMA
Examinador

Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz
Universidade Federal do Maranhão - UFMA
Examinador

Agradecimentos

Agradeço a Deus, que criou o céu a terra e os que nela habitam.

Agradeço a minha orientadora Profa. Silvete Coradi Guerini, por todos os ensinamentos, e por ter me apresentado a área de simulação pela qual adquirir um grande apreço. Agradeço também por ela ser uma professora extremamente atenciosa e paciente com seus alunos.

Agradeço a Thaynara Lima, pelo companheirismo, por todos os incentivos nos momentos de luta, e por sempre acreditar em mim.

Agradeço aos professores do departamento de física , que me proporcionaram um conhecimento maravilhoso. Em especial aos professores Antônio Pinto Neto, Eduardo Moraes Diniz, Jerias Batista, Maria Consuelo, Silvete Guerini, Carlos Alberto Carneiro Feitosa, Antônio Oliveira e outros.

Agradeço a todos os grandes amigos que fiz durante essa jornada.

Agradeço também a Fundação de Amparo à Pesquisa e Desenvolvimento Científico do Maranhão (FAPEMA), por proporcionar os meios para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

"A razão existe para aqueles que dependem dela para sobreviver."

Bleach.

Resumo

A molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona (TCBQ), faz parte das classes das Halobezoquinonas, consideradas como subprodutos de desinfecção. Elas são produzidas durante tratamentos de desinfecção da água por cloro, sendo consideradas citotóxicas no corpo humano, logo é necessário remover e detectar esse poluente do meio ambiente uma possível solução para a remoção e detecção da TCBQ da água potável é a utilização de nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT), atuando como possíveis sensores ou filtros para essas moléculas. A interação entre o SWCNT e a TCBQ foram realizadas através de cálculos computacionais de primeiros princípios, com base na teoria do funcional da densidade. Utilizando o programa SIESTA para a análise das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas. Os resultados mostram que os nanotubos de carbono são potenciais filtros ou sensores da molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona.

Palavras-chave: Halobezoquinonas, nanotubos de carbono, DFT, SIESTA, poluentes, TCBQ

Abstract

The 2,3,6-trichloro-1,4-benzoquinone molecule belongs to the class of Halobezoquinones, considered as disinfection by-products. It are produced during water disinfection treatments by chlorine, being considered cytotoxic in the human body, therefore it is necessary to remove/detect this pollutant from the environment. A possible solution for the removal/detection of TCBQ from drinking water is the use of single wall carbon nanotubes, acting as possible sensors or filters for these molecules. The interaction between the SWCNT and the TCBQ was performed through first-principle computational calculations, based on density functional theory. Using the SIESTA program for the analysis of structural, energetic and electronic properties. Results show that it is possible to use carbon nanotubes as a filter or sensor of 2,3,6-trichloro-1,4-benzoquinone molecule.

Keywords: Halobezoquinones, carbon nanotubes, DFT, SIESTA, pollutant, TCBQ

Lista de figuras

Figura 1 – Molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona (TCBQ).	1
Figura 2 – Representação do fulereno C_{60}	21
Figura 3 – Folha de grafeno.	21
Figura 4 – Esquema de uma câmara de síntese de NTCs via descarga por arco.	23
Figura 5 – Nanotubos de carbono de parede simples.	23
Figura 6 – Esquema da geometria dos nanotubos segundo os vetores de rede e ângulo quiral. (a) nanotubo armchair $C_h(n, n)$ e $\theta = 30^\circ$, (b) nanotubo zigzag $C_h(n, 0)$ e $\theta = 0^\circ$, (c) nanotubo quiral $C_h(n, m)$ e $0^\circ < \theta < 30^\circ$	24
Figura 7 – Representação da molécula TCBQ otimizada e sua representação na fórmula estrutural plana.	30
Figura 8 – (a) Níveis de energia da molécula de DCMBQ, (b) densidade de carga para o LUMO e (c) densidade de carga para o HOMO.	32
Figura 9 – Esquema das configurações após atingir o critério de convergência estabelecidos para a interação da TCBQ com o NTC.	33
Figura 10 – Estrutura de bandas para (P) NCT (8,0) puro e [(a), (b) e (c)] diferentes configurações da TCBQ adsorvida no NCT (8,0), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 9 (a)-(c), respectivamente. A linha tracejada vermelha representa o nível de Fermi.	35
Figura 11 – Plot da densidade de carga localizada (isosuperfície de 0,005 estados/Ry) nas configurações realizadas da adsorção da molécula TCBQ com o NTC (8,0) em torno do nível de Fermi.	35

Lista de tabelas

Tabela 1 – Tabela de Conversão de Unidades	8
Tabela 2 – Valores das distâncias de ligação entre os átomos referente a Figura 7.	31
Tabela 3 – Energias de ligação (E_{lig}), distância entre o TCBQ e o NTC (D), energia de gap (E_g) e transferência de carga (CT) calculadas paras as configurações da Figura 9. O sinal menos nos valores da transferência de carga indica que a molécula TCBQ recebe carga eletrônica do NTC.	33

Sumário

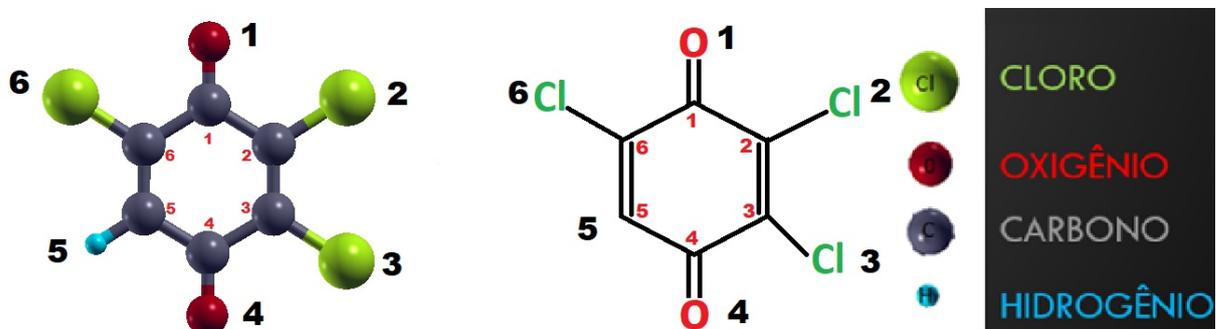
1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1	A Equação de Schrödinger	4
2.2	A Equação de Schrödinger de Muitos Corpos	7
2.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	8
2.4	Teoremas de Hohenberg-Kohn	10
2.5	Equações de Kohn-Sham	13
2.6	Termo de troca e correlação	17
2.6.1	Aproximação da Densidade Local (LDA)	17
2.6.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	18
3	NANOESTRUTURAS DE CARBONO	20
3.0.1	Nanotubo de Carbono	22
3.1	Procedimento de cálculos	27
4	OBJETIVOS	29
4.1	Objetivo Geral	29
4.2	Objetivos específicos	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1	Molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona	30
5.2	Nanotubo de carbono (8,0) interagindo com a molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona	31
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
	Referências	38

1 Introdução

A água é uma das substâncias fundamentais para o surgimento e conservação da vida. Ela compõe de 60% a 70% da nossa massa, é responsável por regular a temperatura corporal e faz parte de diversas outras funções orgânicas do corpo humano [1]. Ela também está presente na composição de comidas e bebidas que consumimos diariamente, porém para que ela seja consumida sem apresentar riscos para a saúde ela precisa ser tratada, limpa e descontaminada.

O método mais utilizado na desinfecção da água ainda é a cloração [2], no qual quantidades suficientes de gás cloro Cl_2 ou ainda hipoclorito de sódio $Na(ClO)$ ou hipoclorito de cálcio sólido $Ca(ClO)$, são adicionados à água para destruir ou inativar os microorganismos. O gás cloro reage quase que completamente com a água para formar o ácido hipocloroso $HClO$ diminuindo o pH da água. O cloro como desinfetante era empregado somente em casos de epidemias, a partir de 1902, a cloração foi adotada de maneira contínua na Bélgica. Em 1909, passou a se utilizar o cloro guardado em cilindros revestidos com chumbo [3]. Nos dias atuais quase todos os sistemas comunitários de água do planeta utilizam o cloro para desinfetar a água.

Figura 1 – Molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona (TCBQ).



Fonte : Elaborada pelo autor.

De fato a desinfecção da água potável reduz ou elimina de forma mais eficaz o risco microbiano, prevenindo assim diversas doenças transmitidas pela água quando está contaminada. No entanto, a cloração e outros tratamentos de desinfecção podem resultar na geração de sub-

produtos das reações entre os desinfetantes comuns (por exemplo, cloro, cloraminas, ozônio e dióxido de cloro) e matéria orgânica natural (NOM) presente na fonte de água [4]. É justamente nesse cenário que surgem as halobenzoquinonas (HBQs), que foram identificadas na água potável como uma nova classe de subprodutos de desinfecção (DBPs), produzidos durante tratamentos de desinfecção da água.

Os DBPs são focos de vários estudos, visto que esses subprodutos são nocivos para a saúde humana, pois eles apresentam características tóxicas e cancerígenas. DBPs halogenados, como clorofórmio, halometanos, e os ácidos haloacéticos foram bem investigados, mas uma grande parte das diferentes classes de DBPs são desconhecidas [5]. Estudos recentes previram cinco classes de DBPs supostamente associadas com o surgimento do câncer de bexiga: Halobenzoquinonas (HBQs), ácidos halociclopentenóicos, N-haloaminas orgânicas, nitrosaminas/nitrosamidas e halonitrilas/haloamidas [6].

Dentre as classes das HBQs quatro foram confirmados como DBPs em água tratada. Estes incluem 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona (DCBQ), 2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona (DCMBQ), 2,6-dibromo-1,4-benzoquinona (DBBQ) e 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona (TCBQ) [7].

Como mencionado a molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona (TCBQ) (ver FIGURA 1) faz parte de um conjunto de moléculas que são prejudiciais a saúde humana devido a suas toxicidades, podendo levar a certas doenças incluindo o câncer de bexiga [8]. De fato até o seguinte momento essas moléculas são difíceis de serem identificadas e conseqüentemente de serem removidas da natureza. Muitos estudos estão sendo realizados com objetivos de conseguir fazer a identificação e remoção desses poluentes.

Neste trabalho a molécula de TCBQ será adsorvida no nanotubo de carbono (NTC) (8,0), a fim de verificar as modificações que ela irá causar nas propriedades estruturais, energéticas e eletrônica do NTC (8,0). Uma vez que, as alterações sofridas pelo nanotubo de carbono (NTC) (8,0) forem analisadas, poderemos dizer se ele será ou não viável na construção de sensores e

filtros para esses poluentes.

Todos os cálculos de interações entre o NTC (8,0) e a molécula de TCBQ foram realizados através de simulações computacionais de primeiros princípios, utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT), implementada no programa computacional SIESTA para análises das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é um formalismo *ab initio* utilizada para descrever as propriedades fundamentais da matéria. Ela é uma ferramenta de grande potencial para o estudo de sistema de muitos corpos. Podendo ser utilizada no estudo de sólidos, moléculas e nanomateriais em geral. A grande relevância do formalismo DFT é que ele resolve de maneira quase que exata o problema quântico de muitos corpos. A DFT tem como base os teoremas de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham.

2 Fundamentação Teórica

2.1 A Equação de Schrödinger

O século XX trouxe importantes mudanças para o meio científico, por conta da teoria da relatividade e da mecânica quântica. Com o formalismo ondulatório da matéria descrito pela hipótese de de Broglie [9] o qual previa a difração de elétrons e outras partículas, hipótese que foi confirmada em 1927 através do experimento de Davisson–Germer [10]. Essa descoberta levou os físicos da época a procura de teorias ondulatórias para o elétron semelhante a teoria ondulatória da luz. [11]

Em 1926, o físico austríaco, Erwin Schrödinger publicou a equação de onda que descreve a propagação das ondas de matéria, incluindo os elétrons [12]. A equação de onda que descreve o movimento de elétrons e outras partículas com massa de repouso diferente de zero, é análoga à equação de onda clássica, foi proposta por Schrödinger no final de 1925 e hoje é conhecida como equação de Schrödinger. Aqui será colocada a equação de Schrödinger em uma dimensão e para um único corpo, a qual é escrita da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}. \quad (2.1)$$

A função de onda da equação carrega todas as informações essenciais do sistema, por isso a importância de encontrá-la. A equação 2.1 pode ser simplificada, através da separação da parte espacial e temporal. Para isso, basta escrever a função de onda $\Psi(x, t)$ como o produto de uma função espacial apenas de x multiplicada por uma função temporal apenas de t .

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t). \quad (2.2)$$

Somente é possível fazer essa separação se o potencial não for uma função explícita do tempo. Então substituindo a equação 2.2, na equação de Schrödinger 2.1 obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)\phi(t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)\phi(t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x)\phi(t)}{\partial t}, \quad (2.3)$$

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \phi(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x)\phi(t) = i\hbar \psi(x) \frac{d\phi(t)}{dt}, \quad (2.4)$$

sendo as derivadas ordinárias e não parciais. Dividindo a equação 2.4 por $\psi(x)\phi(t)$, temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt}. \quad (2.5)$$

Observando que o lado esquerdo da 2.5 é função apenas de x e o lado direito é função apenas de t , podemos igualar ambas as partes da equação a uma constante C , conhecida como constante de separação. O próximo passo será fazer a separação em duas equações ordinárias, que contém as variáveis independente, assim:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) = C. \quad (2.6)$$

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt} = C. \quad (2.7)$$

O foco será a resolução da equação temporal. Existem dois motivos para isso, a equação temporal não envolve o potencial $V(x)$, em consequência a parte dependente do tempo $\phi(t)$ de todas as soluções $\psi(x)$ terá a mesma forma quando o potencial $V(x)$ não for uma função explícita do tempo, de modo que só precisamos fazer esse cálculo uma vez. A constante C tem um significado importante que será mostrado a seguir. Reescrevendo a equação 2.7 na forma,

$$\frac{d\phi(t)}{\phi(t)} = \frac{C}{i\hbar} dt, \quad (2.8)$$

integrando e aplicando a exponencial em ambos os membros da equação obtemos:

$$\phi(t) = e^{\frac{-iCt}{\hbar}}. \quad (2.9)$$

Que pode ser escrita como:

$$\phi(t) = \cos\left(\frac{C}{\hbar}t\right) - i\text{sen}\left(\frac{C}{\hbar}t\right). \quad (2.10)$$

$$\phi(t) = \cos\left(2\pi\frac{C}{h}t\right) - i\text{sen}\left(2\pi\frac{C}{h}t\right). \quad (2.11)$$

Assim, $\phi(t)$ que descreve a variação com o tempo de $\Psi(x, t)$, é uma função oscilatória de frequência $f = C/h$. Entretanto, de acordo com a relação de de Broglie, a frequência da onda representada por $\Psi(x, t)$ é $f = E/h$; portanto, a constante de separação C deve ser igual a E , a energia total da partícula, então será:

$$\phi(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}. \quad (2.12)$$

Para todas as soluções da equação 2.1 que envolvem potenciais independentes do tempo, fazendo $C = E$ na equação 2.6 e multiplicando ambos os membros por $\psi(x)$, temos :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (2.13)$$

A equação 2.13 é conhecida como a equação de Schrödinger independente do tempo em uma dimensão, é uma equação diferencial ordinária com apenas uma variável independente e portanto mais fácil de resolver que a forma geral da equação de Schrödinger, equação 2.1. A condição de normalização é expressa em termos de $\psi(x)$ já que a variação com o tempo desaparece quando calculamos o quadrado do valor absoluto da função de onda:

$$\Psi(x)^*\Psi(x) = \psi(x)^* e^{\frac{+iCt}{\hbar}} \psi(x) e^{-\frac{iCt}{\hbar}} = \psi^*(x)\psi(x), \quad (2.14)$$

sendo a condição de normalização dada por:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x)^*\Psi(x) dx = 1. \quad (2.15)$$

Agora reescrevendo a equação de Schrödinger independente do tempo, equação 2.13, para três dimensões, ou seja, a função de onda terá dependência das três coordenadas $\psi(x, y, z)$, portanto:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \right) + V\psi = E, \quad (2.16)$$

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E, \quad (2.17)$$

na notação de operadores:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.18)$$

Embora a equação acima tenha seu grau de importância, ela não é suficiente para descrever problemas mais complexos, como problemas que envolva muitos corpos, visto que ela é usada para estudar apenas problemas de partícula única. Então na próxima seção será abordada a equação de Schrödinger de muitos corpos, envolvendo o estudo de sistemas constituídos de várias partículas interagentes entre si.

2.2 A Equação de Schrödinger de Muitos Corpos

A equação de Schrödinger mostrada no tópico anterior (equação 2.1) é usada para resolver problemas simples da física. Para a resolução de problemas mais complexos, que por sua vez descrevem a realidade de uma forma mais precisa, será necessário a equação de Schrödinger de muitos corpos, onde a resolução dessa equação permite determinar a estrutura fundamental de sistemas de muitos elétrons e núcleos. A equação de Schrödinger de muitos corpos independente do tempo é descrita da seguinte forma :

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_M) = E_{tot}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_M), \quad (2.19)$$

sendo r as posições dos elétrons e R as posições dos núcleos, logo da equação 2.19 temos:

$$\begin{aligned} & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \Psi + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} \Psi \\ & + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \Psi - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \Psi = E_{tot} \Psi. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Fazendo algumas mudanças de unidades na equação 2.20. Reescrevendo a unidade de energia em Hartree (Ha), as distâncias em bohr e a massa em relação a massa do elétron (ver Tabela 1).

Tabela 1 – Tabela de Conversão de Unidades

Unidades Atômicas
$1 \text{ Ha} = 27,21 \text{ eV} = 4,35 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
$1 \text{ bohr} = 0,53 \text{ \AA} = 0,52 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
$1 \text{ a.u de massa} = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$

A equação 2.20, assumi a seguinte forma:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi. \quad (2.21)$$

O primeiro termo do lado esquerdo da equação 2.20 é a energia cinética dos elétrons:

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi. \quad (2.22)$$

O segundo termo do lado esquerdo da equação 2.20 é a energia cinética dos núcleo, escrita como:

$$-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \Psi. \quad (2.23)$$

O terceiro termo do lado esquerdo da equação 2.20 é a energia de repulsão elétron-elétron, dada por:

$$+\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} \Psi. \quad (2.24)$$

O quarto termo do lado esquerdo da equação 2.20 é energia de repulsão núcleo-núcleo, escrita como:

$$+\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \Psi. \quad (2.25)$$

O quinto termo da equação 2.20 é a energia de atração elétron-núcleo, dada por:

$$-\sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \Psi. \quad (2.26)$$

A resolução exata da equação de Schrödinger de muitos corpos apresenta um alto nível de dificuldade. Assim, é preciso buscar aproximações para viabilizar o uso dessa equação em sistemas reais, a primeira grande aproximação abordada será a de Born-Oppenheimer.

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como aproximação inicial, na equação de Schrödinger 2.21 de muitos corpos, iremos considerar que os núcleos estão parados em torno de sua posições conhecidas. Essa aproximação

é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer. Então ao considerar que núcleos estão parados o termo de energia cinética é nulo:

$$-\sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} \Psi = 0, \quad (2.27)$$

assim:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad (2.28)$$

Como consequência da aproximação de Born-Oppenheimer, o termo de repulsão núcleo-núcleo 2.25 passa a ter um valor constante, pois suas posições não sofrem variações, assim passando esse termo para o segundo membro da equação 2.28, temos:

$$E = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}. \quad (2.29)$$

A equação de Schrödinger de muitos corpos fica da seguinte forma, sendo E a energia da parte eletrônica do sistema:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \Psi = E \Psi. \quad (2.30)$$

Após a aproximação de Born-Oppenheimer a equação de Schrödinger de muitos corpos se torna mais razoável, uma vez que agora a equação será resolvida apenas para os elétrons, facilitando assim o trabalho para a definição de sua resolução.

O termo de interação elétron-núcleo será chamado de potencial externo, onde é o potencial coulombiano que os elétrons sofrem devido aos núcleos:

$$V_n(r) = -\sum_I \frac{Z_I}{|r - R_I|}, \quad (2.31)$$

assim:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \Psi = E \Psi. \quad (2.32)$$

O termo dentro do colchetes, na parte esquerda da equação 2.32, é chamado de hamiltoniano de muitos elétrons:

$$\hat{H}_e = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (2.33)$$

Assim a equação 2.33 é escrita da seguinte forma:

$$\hat{H}_e \Psi = E_e \Psi \quad (2.34)$$

2.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, Walter Kohn e o seu aluno Pierre Hohenberg mostraram através de dois teoremas que a energia do estado fundamental de um sistema, poderia ser expressa não só em relação a função de onda, mas também poderia ser descrita através da densidade eletrônica fundamental correspondente [13], logo a energia é um funcional da densidade $E[\rho]$.

TEOREMA I: para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo $V_{ext}(r)$, o potencial $V_{ext}(r)$ é determinado unicamente, exceto por uma constante, pela densidade do estado fundamental $\rho_0(r)$.

COROLÁRIO I: já que o hamiltoniano é inteiramente determinado, exceto por uma constante que desloca a energia total, segue-se que as funções de onda dos muitos corpos, para todos os estados, estão determinadas. Portanto, todas as propriedades do sistema estão completamente determinadas dado apenas a densidade do estado fundamental ρ_0 .

Supondo que existam dois potenciais externos diferente $V_{ext}(r)$ e $V'_{ext}(r)$ no qual eles diferem por mais de uma constante. Supondo também, que esses potenciais levam à mesma densidade do estado fundamental ρ_0 . Assim, os dois potenciais externos levam a dois hamiltonianos distintos, \hat{H} e \hat{H}' , os quais geram duas funções de onda diferente para o estado fundamental, ou seja, Ψ_0 e Ψ'_0 . Porém são colocadas de forma hipotética como se ambas gerassem a mesma densidade eletrônica para o estado fundamental, desta forma:

$$E = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle. \quad (2.35)$$

Assumindo que o estado fundamental é não degenerado. O último termo da equação 2.35 pode ser reescrito como:

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle. \quad (2.36)$$

Como os hamiltonianos diferem apenas pelo potencial externo.

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle = E' + \langle \Psi'_0 | V_{ext}(r) - V'_{ext}(r) | \Psi'_0 \rangle \quad (2.37)$$

fornecendo

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle = E' + \int d^3r [V_{ext}(r) - V'_{ext}(r)] \Psi_0^{*'} \Psi'_0, \quad (2.38)$$

como $\rho_0(r) = \psi_0^* \psi'_0$, então:

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle = E' \int d^3r [V_{ext}(r) - V'_{ext}(r)] \rho_0(r), \quad (2.39)$$

substituindo a equação 2.39 na equação 2.35, obtemos:

$$E < E' + \int d^3r [V_{ext}(r) - V'_{ext}(r)] \rho_0(r). \quad (2.40)$$

Agora se consideramos E' ao invés de E , do mesmo modo como foi feito para E , encontraremos o mesmo resultado diferindo apenas nos índices, logo:

$$E' < E + \int d^3r [V'_{ext}(r) - V_{ext}(r)] \rho_0(r), \quad (2.41)$$

portanto, se adicionamos a equação 2.41 na equação 2.40, encontraremos a seguinte contradição:

$$E + E' < E' + E. \quad (2.42)$$

O resultado é uma inconsistência, porém ele nos garante, que não pode haver dois potenciais externos diferentes que darão a mesma densidade de carga para o estado fundamental, ou seja, o potencial externo é um funcional único de sua densidade eletrônica correspondente, sendo assim o primeiro teorema nos garante uma unicidade para o resultado entre a densidade eletrônica e o seu potencial externo.

TEOREMA II: Um funcional universal para energia $E[\rho]$ em termo da densidade $\rho(r)$ pode ser definida, válida para qualquer potencial externo $V_{ext}(r)$. Para qualquer potencial particular $V_{ext}(r)$, a energia exata do estado fundamental do sistema é o mínimo global deste funcional. Portanto, a densidade que minimiza o funcional de energia, $E[\rho]$, é justamente a densidade exata do estado fundamental, $\rho_0[r]$

COROLÁRIO II: O funcional $E[\rho]$ sozinho é suficiente para determinar a energia do estado fundamental e sua densidade.

Pelo segundo teorema temos que a energia do estado fundamental E_0 é mínima para a densidade eletrônica do estado fundamental correspondente ρ_0 , onde qualquer densidade diferente da fundamental resultará em uma energia maior que a energia do estado fundamental. Logo, o problema para encontrar a energia do estado fundamental pode ser resolvido por minimização da energia total em função da densidade algo equivalente ao princípio variacional de Rayleigh-Ritz. Então, expressando a energia total do sistema como sendo funcional da densidade temos:

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r)\rho(r), \quad (2.43)$$

$$E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r)\rho(r). \quad (2.44)$$

O funcional $F_{HK}[\rho]$, definido na equação 2.44, contém toda a informação referente as energias cinética, potencial e toda energia interna do sistema de elétrons interagentes.

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho]. \quad (2.45)$$

A equação 2.45 é denominada universal, pois ao construí-la levamos em conta apenas a energia cinética dos elétrons e as interações internas entre os mesmos, o que independe do potencial externo.

Considerando agora um sistema com densidade eletrônica do estado fundamental dada por $\rho_0(r)$ correspondente ao potencial externo $V_{ext}(r)$. Temos que o funcional da energia E_{HK} é igual ao valor esperado do hamiltoniano correspondente a um único estado fundamental, ψ_0 , logo:

$$E = E_{HK}[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle. \quad (2.46)$$

Agora considerando uma densidade $\rho'(r)$, a qual corresponde a uma função de onda diferente, ψ' , temos que a energia E' deste estado é maior que a energia E , logo:

$$E = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = E'. \quad (2.47)$$

A energia dada pela equação 2.44, em termos do funcional de Hohenberg-Kohn ($F_{HK}[\rho]$) deduzida para a densidade do estado fundamental, $\rho_0(r)$, é sempre menor que o valor obtido para qualquer outra densidade $\rho(r)$.

Se o funcional $F_{HK}[\rho]$ é conhecido, então pelo processo de minimização da energia total do sistema, equação 2.44, pode-se determinar a densidade e a energia exata do estado fundamental. No entanto temos um problema. Hohenberg e Kohn disseram apenas que os funcionais existem, não qual é a sua forma analítica exata.

Também foi visto, que o potencial externo $V_{ext}(r)$ é unicamente determinado por uma densidade eletrônica correspondente, logo :

$$\rho_0(r) \rightarrow V_{ext}(r) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi_i(r). \quad (2.48)$$

Como já mencionado, ainda, é preciso calcular os valores da densidade e da energia do estado fundamental, porém essa parte só foi estabelecida com a proposta de Kohn e Sham que apresentaram uma maneira para calculos de estrutura eletrônica de sistemas de muitas partículas através da densidade eletrônica $\rho(r)$.

2.5 Equações de Kohn-Sham

Como já sabemos, a energia de um sistema no estado fundamental é um funcional da densidade $E[\rho]$, em busca de aproximações para calcular essa energia, surge a aproximação de Thomas-Fermi [14]. Aproximação na qual todas as componentes da energia são escritas em função da densidade eletrônica ρ . Encontrar o estado fundamental passa a ser um exercícios de cálculo variacional, porém essa teoria não obteve êxito, visto que apresentava algumas falhas. O problema para calcular a energia do estado fundamental, só foi solucionado por Walter Kohn e Lu Sham.

Uma vez que a densidade eletrônica do estado fundamental é conhecida $\rho_0(r)$, pelo Teorema de Hohenberg-Kohn sabemos que é possível calcular a energia correspondente E_0 , no caso a energia do estado fundamental, porém o teorema não fornece o procedimento para encontrar o valor exato da energia do estado fundamental E_0 a partir da densidade eletrônica fundamental correspondente $\rho_0(r)$, ou seja, o teorema não fornece uma forma trivial de calcular nem a densidade eletrônica nem a energia fundamental do sistema.

Em 1965, Kohn e Sham (KS) desenvolveram uma maneira de contornar essa dificuldade. Para a resolução do problema, eles consideraram um outro sistema auxiliar e fictícios de N partículas não-interagentes sujeito a um potencial externo. A densidade eletrônica do estado fundamental do sistema auxiliar é igual a do sistema real [15], logo $\rho_{aux} = \rho_{real}$, assim com uso do teorema de Hohenberg-Kohn é possível encontrar as propriedades fundamentais do sistema real através do sistema fictício.

Como dito anteriormente a energia é um funcional da densidade $E[\rho]$:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)d^3r. \quad (2.49)$$

Essa energia será minimizada em relação a densidade eletrônica ρ , porém temos o seguinte vínculo, visto que a densidade eletrônica do sistema é constante:

$$N = \int \rho(r)d^3r. \quad (2.50)$$

O problema de minimização da energia é resolvido com a seguinte equação :

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(r)d^3r - N \right) \right] = 0. \quad (2.51)$$

Sendo μ o multiplicador de Lagrange da equação 2.51.

Partindo da equação 2.49, observando o termo $F[\rho]$ concluímos, que não sabemos a energia cinética dos elétrons interagentes e nem todos os termos da interação elétron-elétron. A contribuição de Kohn-Sham foi escreverem todos os termos conhecidos, enquanto que para os termos desconhecidos, foram colocados em um funcional, $E_{xc}[\rho]$, chamado de energia de troca e correlação, assim a equação 2.49 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E[\rho] = \int \rho(r)v(r)d^3r - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 + E_{xc}[\rho], \quad (2.52)$$

ou

$$E[\rho] = V[\rho] + T_s[\phi_i] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.53)$$

Os três primeiros termos do lado direito da equação 2.53 são bem definidos, visto que são todos termos clássicos. $V[\rho]$ é a interação dos elétrons com o potencial externo, $T_s[\phi_i]$ é

construído a partir da energia cinética de uma partícula, isto é, é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagente. O termo $V_H[\rho]$ é a interação coulombiana clássica entre duas nuvens eletrônicas, conhecida como energia de Hartree. Enquanto o termo $E_{xc}[\rho]$ é um termo puramente quântico, visto que nele estão as interações de troca e as correlações entre os elétrons. Para se obter bons resultados para o cálculo de energia total, dentro da DFT, é necessário usar boas aproximações para o termo de troca e correlação.

Em resumo, Kohn-Sham contornaram o problema de minimização da energia em relação a densidade utilizando um sistema auxiliar de elétrons sem interação, mas com a mesma densidade do sistema físico real dos elétrons interagentes. Desta forma, minimizando a energia da equação 2.53, considerando a equação 2.51, temos:

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} - \mu = 0 \quad (2.54)$$

$$\frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta V_H}{\delta \rho} + \frac{\delta V}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} - \mu = 0 \quad (2.55)$$

$$\frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_H(r) + v(r) + v_{xc}(r) - \mu = 0. \quad (2.56)$$

Sendo o potencial de Hartree escrito como:

$$v_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r'. \quad (2.57)$$

E o potencial de troca e correlação dado por:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (2.58)$$

Considerando agora um sistema de partículas não-interagentes na presença de um potencial efetivo $v_{ef}(r)$ a condição para a minimização da energia e dada por:

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_{ef}(r) - \mu = 0. \quad (2.59)$$

Comparando as equações 2.56 e 2.59 terão a mesma solução se o potencial efetivo for:

$$v_{ef}(r) = v_H(r) + v_{xc}(r) + v(r). \quad (2.60)$$

A equação 2.60 é conhecida como o potencial efetivo de Kohn-Sham

$$v^{KS}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' + v_{xc}(r) + v(r). \quad (2.61)$$

Segue que a densidade do sistema de muitos corpos interagindo em um potencial $v(r)$ pode ser calculada resolvendo a equação de uma partícula em um sistema não-interagente sujeito a um potencial efetivo $v^{KS}(r)$, logo, a equação de Kohn-Sham pode ser vista como sendo a equação de Schrödinger para um sistema fictício composto de partículas não-interagentes.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_S^2 + v^{KS}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r). \quad (2.62)$$

$$\hat{h}_{KS}\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r). \quad (2.63)$$

Sendo \hat{h}_{KS} o hamiltoniano de Kohn-Sham, $\phi_i(r)$ são denominados de orbitais de KS e esses orbitais não são as funções de onda do sistema interagente. ε_i são as auto energia da equação de partícula única do sistema fictício.

A densidade do sistema é relacionada com os orbitais através da equação abaixo:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2. \quad (2.64)$$

A energia para o estado fundamental é dada pela equação:

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}[\rho]\rho(r) d^3r. \quad (2.65)$$

As equações 2.62 e 2.64 são conhecidas como as equações de KS, nas quais as soluções são obtidas de forma auto-consistente, isto é, parte-se de uma densidade inicial, constrói-se o potencial efetivo e resolve-se a equação 2.62. Esse ciclo é continuado até a diferença entre as densidades inicial e final do ciclo seja menor do que um valor previamente estabelecido. As equações de Kohn-Sham produzem, uma solução exata para o problema da densidade eletrônica do sistema interagente, desde de que seja conhecido o funcional E_{xc} .

2.6 Termo de troca e correlação

Na prática para utilizarmos as equações de KS é necessário o emprego de aproximações para calcular o termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ uma vez que esse termo é desconhecido. As aproximações mais conhecidas e utilizadas para este termo desconhecido são a Aproximação da Densidade Local (LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

2.6.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

Kohn-Sham propuseram uma aproximação para o termo de troca e correlação partindo da ideia de que em cada ponto r a densidade eletrônica $\rho(r)$ corresponderia à de um gás homogêneo de elétrons com a mesma densidade [15]. A energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ na Aproximação da Densidade Local (LDA) é escrita como:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^h(\rho(r)) d^3r, \quad (2.66)$$

sendo ε_{xc}^h a energia de troca e correlação por elétron do gás de densidade constante $\rho(r)$. Com isso, o potencial de troca e correlação depende apenas da densidade no ponto (r). Tomando a derivada funcional com relação a ρ da equação 2.58, obtemos o potencial de troca e correlação $v_{xc}(r)$:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \frac{d}{d\rho(r)} [\rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r))]. \quad (2.67)$$

A energia por elétron ε_{xc}^h é separada em dois termos: um de troca ε_x^h e outro de correlação ε_c^h :

$$\varepsilon_{xc}^h = \varepsilon_x^h + \varepsilon_c^h, \quad (2.68)$$

o termo ε_x^h pode ser calculado analiticamente através da equação:

$$\varepsilon_x^h(r) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.69)$$

uma vez que o termo ε_c^h não pode ser obtido analiticamente, aproximações foram feitas para obtê-lo, sendo a melhor delas a obtida por Ceperley e Alder [16] utilizando uma simulação de

Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente. A partir do trabalho de Ceperley e Alder surgiram vários métodos de parametrização no qual damos destaque para as parametrizações de Perdew e Zunger [17]. A fim de facilitar os cálculos, essas energias, foram parametrizadas em função do raio de Wigner r_s . Desta forma, para $r_s \geq 1$, temos ε_c^h dado por:

$$\varepsilon_c^h = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s}, \quad (2.70)$$

e para $r_s < 1$, temos ε_c^h escrito como:

$$\varepsilon_c^h = 0.0311 \ln r_s - 0.0480 + 0.002 r_s \ln r_s - 0.0116 r_s, \quad (2.71)$$

sendo r_s a estimativa da distância média entre os elétrons dada por:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.72)$$

A LDA pode ser usada para sistemas com densidades uniforme, fornecendo bons resultados para sólidos. Já em sistemas em que a densidade eletrônica é fortemente não homogênea, a energia de troca e correlação usando a LDA não é viável. Para melhorar essa aproximação, dentro da DFT, o funcional $E_{xc}[\rho]$ é expresso em termos do gradiente da densidade de carga total. Essa aproximação é conhecida como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

2.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Na GGA, a aproximação para $E_{xc}[\rho]$ é dada por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^h(\rho, |\nabla\rho|) \rho(r) d^3r. \quad (2.73)$$

Sendo a energia dependente da densidade de eletrônica $\rho(r)$ e também do $\nabla\rho(r)$. Na literatura existem várias alternativas para o funcional E_{xc}^{GGA} , sendo a mais utilizada baseada no trabalho de Perdew-Burke-Ernzenhof (PBE) [18].

Na PBE, o funcional $E_{xc}[\rho]$ é separado no termo de troca:

$$E_x^{PBE} = \int \varepsilon_x^h(\rho) F_x^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) \rho(r) d^3r, \quad (2.74)$$

com $\varepsilon_x^h(\rho)$ dado pela equação 2.69 e F_x^{PBE} , escrito como:

$$F_x^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu z^2}{\kappa}}. \quad (2.75)$$

Sendo κ e μ constantes não-empíricas e z conhecido como o gradiente da densidade reduzida dado por:

$$z = \frac{|\Delta\rho|}{2\rho(3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}}. \quad (2.76)$$

Enquanto o termo de correlação E_c^{PBE} é escrito como:

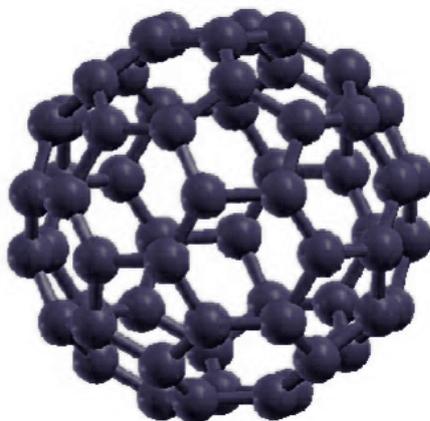
$$E_c^{PBE}[\rho] = \int \rho \varepsilon_c^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) \rho(r) d^3r. \quad (2.77)$$

Os resultados obtidos com a GGA mostram que ela melhora os cálculos das energias de ligação, quando comparados com os resultados usando a LDA, porém vale ressaltar que a definição de sua aplicação depende do sistema no qual se deseja estudar, visto que em boa parte de sistemas sólidos a aproximação LDA já será suficiente, para se obter uma boa descrição de suas propriedades físicas.

3 Nanoestruturas de Carbono

O carbono é um dos elementos químicos que tem despertado interesse da comunidade científica nas últimas décadas. Sendo esse um dos elementos cruciais para a existência da vida ele possui várias aplicações no meio científico, por conta do tipo de ligação que o carbono realiza entre si. O carbono é capaz de gerar compostos com propriedades distintas, como é o caso do grafite e do diamante, bem como as nanoestruturas fulereno, grafeno e nanotubo de carbono. O carbono também origina substâncias químicas diferentes, devido as suas diferentes hibridizações, as quais são sp^3 , sp^2 e sp [19]

Até o início de 1980 as formas alotrópicas do carbono conhecidas eram o grafite, o diamante e o carbono amorfo (negro de fumo, carvão, carbono vítreo e etc). Em 1985 uma nova família de alótropos de carbono, os fulerenos, que ao contrário dos outros alótropos, correspondem a uma forma molecular de carbono [20] foi descoberta. Os fulerenos são moléculas nanométricas esferoidais constituídas somente por átomos de carbono com hibridização sp^2 e cujo representante mais famoso é o buckminsterfulereno, C_{60} (ver FIGURA 2). O prêmio Nobel de química de 1996 foi entregue a Robert F. Curl Jr, Harold W. Kroto e Richard E. Smalley, por conta da descoberta do fulereno. Como mencionado em 1985 Kroto realizou um experimento que resultou na descoberta do fulereno. No experimento, uma placa de grafite foi submetida a um laser pulsado de alta frequência e os agregados gerados no plasma foram analisados através de espectrometria de massa. Com o fim das análises dos dados coletados, notaram a formação de moléculas grandes constituídas somente por átomos de carbono, com fórmula C_n onde $n = 30$ a 90 , sendo o C_{60} a molécula mais abundante observada. Essa molécula estável e simétrica foi batizada pelos pesquisadores de *fullerene* em homenagem ao arquiteto americano B. Fuller, responsável pela invenção dos domos geodésicos, forma arquitetônica que segue o mesmo princípio de simetria e estabilidade.

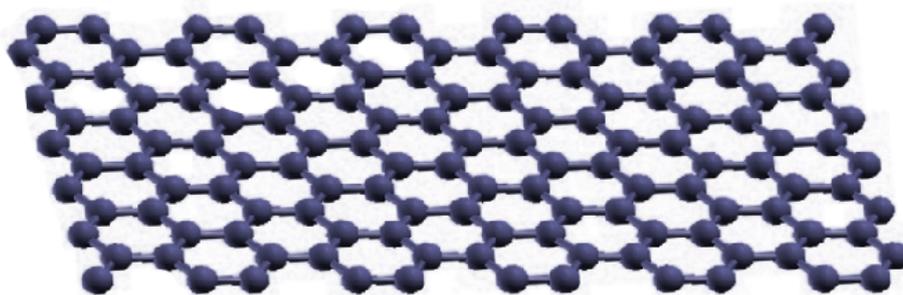
Figura 2 – Representação do fulereno C_{60} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Somente em 1990 R.Taylor, especialista em cromatografia, foi capaz de isolar amostras de C_{60} em quantidades mínimas, porém o suficientes para o estudo de suas propriedades químicas [21]. Ainda no mesmo ano, o desenvolvimento de um método para a síntese de C_{60} em quantidades macroscópicas foi realizado por Krätschmer e colaboradores [22] significando uma etapa decisiva para a química contemporânea gerando inúmeras pesquisas em áreas de supercondutividade, biologia e ciência dos materiais.

Após a descoberta do fulereno, diversos cientistas começaram a busca por novas estruturas nanométricas de carbono, o que resultou na descoberta do nanotubo de carbono em 1991 por Sumio Iijima [23]. E a descoberta do grafeno, nanoestrutura planar com cerca de um átomo de espessura (ver Figura 3), no final de 2004 pelos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, na Inglaterra [24].

Figura 3 – Folha de grafeno.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.0.1 Nanotubo de Carbono

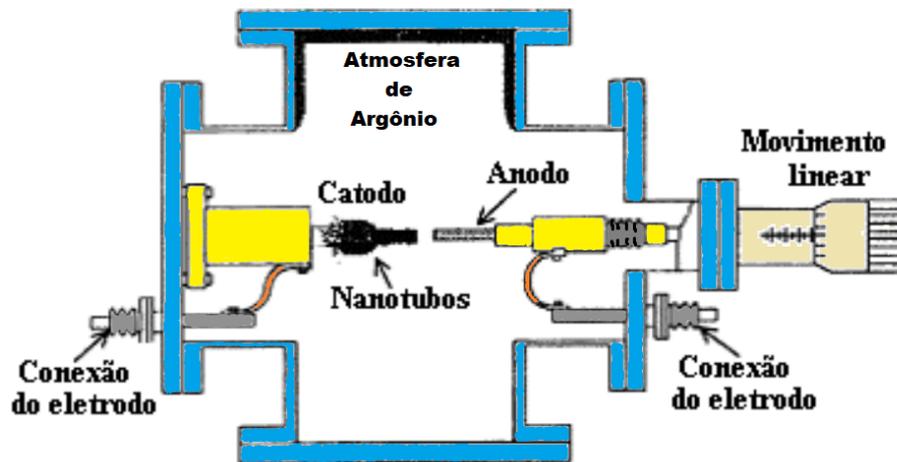
A descoberta do fulereno foi o que motivou diversos cientistas a busca de novas estruturas fechadas de carbono, até que em 1991, o físico japonês Sumio Iijima apresentou uma nova estrutura nanométrica de carbono, uma estrutura cilíndrica denominada de nanotubo de carbono [23]. Os NTCs apresentam propriedades especiais, devido ao tipo de ligação entre os átomos de sua estrutura, sendo estes com hibridização do tipo sp^2 . As propriedades apresentadas pelos NTCs despertaram interesses na comunidade científica, que resultou em diversas pesquisas nas mais diferentes áreas.

O método inicialmente utilizado por Iijima para a síntese dos primeiros NTCs, foi o mesmo empregado na produção inicial do fulereno C_{60} , ou seja, o método de descarga por arco. A descarga por arco é uma das formas mais simples de se obter os NTCs, porém é preciso ressaltar que após o seu término os produtos gerados precisam passar por uma purificação, visto que são produzidas várias substâncias além dos NTCs, como fuligens e resíduos metálicos [25].

O método de descarga por arco elétrico é montado com auxílio de dois eletrodos cilíndricos de grafite com aproximadamente 6-12 mm de diâmetro, colocados horizontal ou verticalmente em uma câmara resfriada a água, geralmente contendo um gás inerte a baixa pressão. Iijima utilizou o argônio com uma pressão de aproximadamente 0,13 atm. Os dois eletrodos de grafite são mantidos a uma distância entre si de 1 mm ou menos, para que a corrente passe e gere um plasma entre eles. A temperatura na região do plasma é extremamente alta podendo variar de 3000 °C a 4000 °C. O grafite é sublimado do eletrodo anodo e é depositado no catodo ou nas paredes da câmara produzindo assim os NTCs (ver FIGURA 4).

Os primeiros tubos obtidos por Iijima apresentavam vários cilindros concêntricos, com variações nos diâmetros internos e externos e no número de paredes. Se tratavam dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT, do inglês *multi wall carbon nanotubes*). e em experimentos posteriores Iijima conseguiu a produção dos nanotubos de carbono de parede

Figura 4 – Esquema de uma câmara de síntese de NTCs via descarga por arco.



Fonte: Modificada de [26]

simples (SWCNT, do inglês *single wall carbon nanotubes*)(ver Figura 5). Usando uma câmara de arco elétrico semelhante a Figura 4, sendo o ânodo formado por um haste de grafite de 10 mm de diâmetro, e o cátodo, um haste de grafite de 20 mm de diâmetro, com uma cavidade rasa usada para segurar um pequeno pedaço de ferro. A câmara foi preenchida com uma mistura gasosa de metano a uma pressão de 0,013 atm e gás argônio com uma pressão de 0,053 atm. A descarga elétrica entre os eletrodos utilizada foi de 200 V a 20 V [27].

Figura 5 – Nanotubos de carbono de parede simples.



Fonte: Elaborada pelo autor.

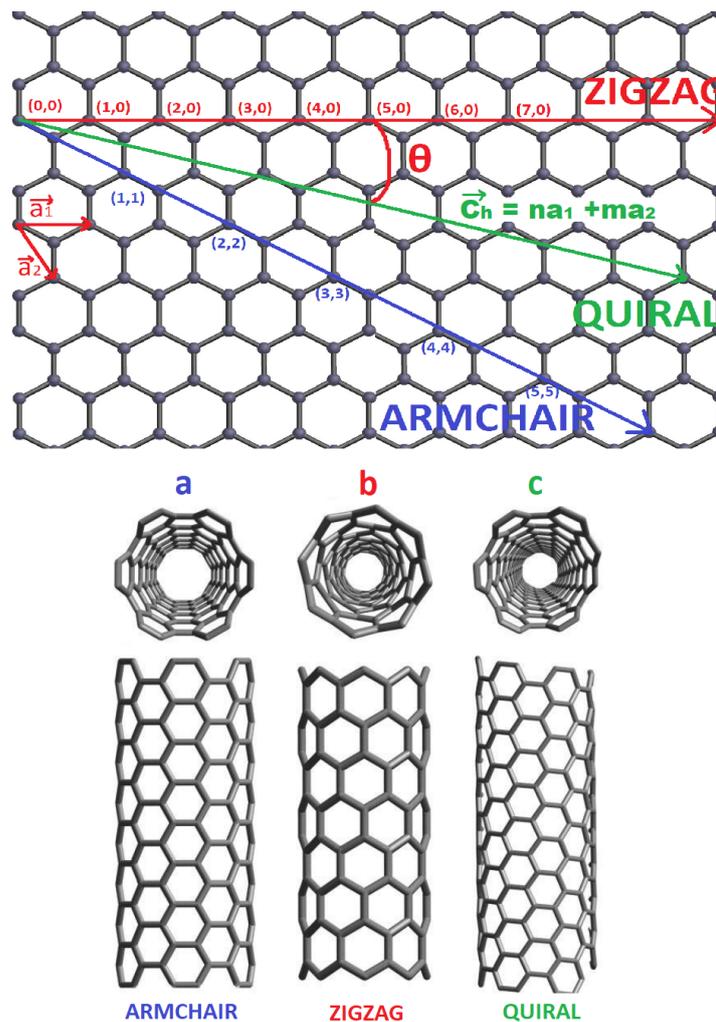
Com o passar dos anos, novos métodos para as sínteses dos nanotubos de carbono foram criados. Também houve um aperfeiçoamento dos parâmetros experimentais, com objetivos de melhorar a qualidade e a quantidade dos NTCs. Dentre outros métodos para sínteses de NTCs podemos citar ablação por laser [28], tocha [29] e a deposição química por vapor [30].

Existem dois modelos de NTCs: de parede simples e de paredes múltiplas. Os nanotubos de carbono de parede simples, podem ser considerados teoricamente como uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica, cuja cavidade interna é oca (ver Figura 5). Existem várias possibilidades de direção para o enrolamento da folha de grafeno, o que gera diferentes formas para os nanotubos de carbono, dessa maneira os NTCs são definidos por um vetor e um ângulo quiral [31], o vetor quiral C_h é definido como:

$$C_h = na_1 + ma_2. \tag{3.1}$$

Sendo a_1 e a_2 vetores unitários do retículo do grafeno e n e m números inteiros.

Figura 6 – Esquema da geometria dos nanotubos segundo os vetores de rede e ângulo quiral. (a) nanotubo armchair $C_h(n, n)$ e $\theta = 30^\circ$, (b) nanotubo zigzag $C_h(n, 0)$ e $\theta = 0^\circ$, (c) nanotubo quiral $C_h(n, m)$ e $0^\circ < \theta < 30^\circ$.



O diâmetro do tubo d_t também depende dos valores de n e m já que pode ser expresso como função do módulo do vetor quiral:

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{a(\sqrt{n^2 + m^2 + nm})}{\pi}. \quad (3.2)$$

O ângulo quiral θ também é obtido a partir dos índices n e m e é dado por :

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{n + m/2}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right). \quad (3.3)$$

O vetor C_h conecta dois sítios cristalograficamente equivalente sobre a camada bidimensional do grafeno. Cada par (n, m) gera um modo diferente da camada de grafite se enrolar, formando então um nanotubo de certa quiralidade. Para os pares (n, m) , sendo $n = m$ temos a formação do tubo armchair, já para o par $(n, 0)$, onde $m = 0$ temos a formação do tubo zigzag e por fim os tubos quirais são formados das demais combinações de n e m e com ângulo quiral $0^\circ < \theta < 30^\circ$ (ver Figura 6). O nanotubo utilizado neste trabalho, é um nanotubo de carbono de parede simples no formato zigzag.

A propriedades dos SWCNT são fortemente influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, principalmente suas propriedades eletrônicas, uma vez que a forma como a camada de grafite é enrolada influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas. As propriedades eletrônicas são obtidas de diferentes formas. O método mais trivial de determinar essas propriedades é fazendo comparações com as propriedades do grafeno. Como o grafeno possui um gap nulo no ponto de alta simetria K da zona de Brillouin, já que nesse ponto a banda de valência toca na de condução nesses pontos [32]. Para os NTCs, os estados eletrônicos permitidos são restritos, quando comparados com os do grafeno, isso se justifica por conta da quantização dos comprimentos de ondas associados a função dos elétrons. O que permite uma relação de números inteiros dos comprimentos de ondas com o comprimento da circunferência do nanotubo. Sendo assim, os vetores de onda dos NTCs são contínuos, pois os NTCs podem possuir comprimentos na ordem dos micrometros, dessa forma os índices n e m são utilizados não apenas para definir a forma dos NTCs, como também para definir as suas propriedades eletrônicas. Assim, todos os nanotubos armchair que ocorrem para o par (n, m) ,

sendo $n = m$, são metálicos. Já os nanotubos zigzag que ocorrem para o par $(n, 0)$, sendo $m = 0$, serão metálicos se a diferença entre m e n for múltiplo de 3. Assim, se nos nanotubos zigzag a diferença entre m e n não for múltiplo de 3, são semicondutores com gap de energia inversamente proporcional ao diâmetro do tubo [32].

Dentre as diversas aplicações dos NTCs, temos o seu destaque na construção civil, misturando os NTCs com cimento, foi obtido um concreto mais resistente, menos poroso e mais durável [33], é justificável pois o NTC tem demonstrado uma incrível capacidade de resistir ou transmitir esforços mecânicos, sem que haja seu rompimento ou deformação. Uma das primeiras medições do módulo de Young dos NTCs, foi feita por Treacy e colaboradores, eles conseguiram bons resultados, com cálculos para o módulo de Young que iam de 1,0 a 1,8 TPa [34], resultado superior as fibras de carbono que estão disponíveis no mercado atualmente, que possuem módulo de Young com aproximadamente 800 GPa. Outro trabalho teórico realizado por Brenner e colaboradores, apontaram que os NTCs, podiam exibir um módulo de Young parecido até mesmo com o do diamante [35]. Recentemente os NTCs também vem sendo utilizados como pontas em microscópios de força atômica (AFM), pois sofrem deformações reversíveis sob alta compressão, reduzindo danos a ponta e a amostra [36].

Possuem larga aplicações na área de conservação e transmissão de energia, por conta da sua excelente condutividade térmica e elétrica [37]. Já foi demonstrado de forma experimental que os MWCNT podem suportar densidades de corrente elétrica da ordem de 1000 vezes a de metais como cobre e prata [38]. É especulado que os NTCs tenham condutividade térmica em torno de 600 W/mK, sendo um valor maior que o do cobre que é de 385 W/mK [39]. Vale destacar também que os nanotubos de carbono podem ser usados na construção de sensores e filtros, devido a sua extraordinária sensibilidade química [40].

Os nanotubos de carbono como foram mencionados, possuem várias aplicações devido as suas propriedades físico-química, porém é possível modificar ou potencializar essas propriedades, através da funcionalização. A funcionalização das nanoestruturas de carbono, podem ocorrer de forma física (fisissorção) ou química (quimissorção). Ambos os processos dependem de alguns

fatores, incluindo até mesmo as posições com que as moléculas são adsorvidas nas paredes das nanoestruturas de carbono. O processo de funcionalização gerou mais possibilidades de aplicações das nanoestruturas de carbono. Por exemplo os NTCs recentemente tem sido aplicados na área da biologia, sendo utilizados na confecções de fármacos com atuação em moléculas biológicas [41] ou na construção de filtros e sensores para a identificação de moléculas tóxicas[42], vírus e bactérias[43], visto que são capazes de detectar pequenos traços da espécie desejada e com alta precisão devido a sua extraordinária sensibilidade química [40].

3.1 Procedimento de cálculos

Neste trabalho foi estudado as propriedades estruturais, energéticas e eletrônica, do nanotubo de carbono (8,0), após a molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona (TCBQ) ser adsorvida na parede externa de sua estrutura em diferentes posições.

A pesquisa foi realizada através de simulações computacionais de primeiros princípios baseadas na teoria do funcional da densidade [13] implementada no programa computacional Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [44]. O nanotubo de carbono utilizado, foi o de parede simples, no formato zigzag, composto por 96 átomos de carbono(8,0), com célula unitária de aproximadamente 12,79 Å. Já a molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona (TCBQ) é composta por 12 átomos, sendo 6 átomos de carbono 3 de cloro 2 de oxigênio e 1 átomo de hidrogênio, contabilizando um total de 108 átomos no sistema. As funções de onda de valência são representadas por uma combinação linear de orbitais pseudo-atômicos dupla zeta mais polarização (DZP), com uma energia de shift de 0,05 eV. Para o potencial de troca e correlação utilizamos a aproximação da densidade local (LDA) e foi utilizado o pseudopotencial de norma conservada para descrever a interação entre os elétrons do caroço e os elétrons de valência [45]. Um raio de cutoff de 150 Ry foi empregado na representação da densidade de carga.

A zona de Brillouin foi representada por 19 pontos k 's ao longo da direção Γ -X na forma proposta por Monkhorst-Pack [46]. Para as configurações estudadas, todos os átomos foram completamente relaxados até que a força sobre cada coordenada atômica fosse menor que 0.05 eV/\AA . A estabilidade energética foi verificada via cálculo de energia de ligação, através da seguinte expressão :

$$E_{lig} = E_{NTC+TCBQ} - E_{NTC} - E_{TCBQ}. \quad (3.4)$$

Onde $E_{NTC+TCBQ}$ é energia total do nanotubo mais a molécula, E_{NTC} é a energia total do nanotubo puro, e E_{TCBQ} é a energia total da molécula isolada.

4 Objetivos

4.1 Objetivo Geral

Analisar através de cálculos de primeiros princípios as propriedades estruturais, eletrônica e energéticas do nanotubo de carbono (NTC (8,0)) após a interação com a molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona (TCBQ), com o propósito de verificar se o NTC (8,0) é um candidato em potencial para a construção de sensores e filtros da molécula poluente TCBQ.

4.2 Objetivos específicos

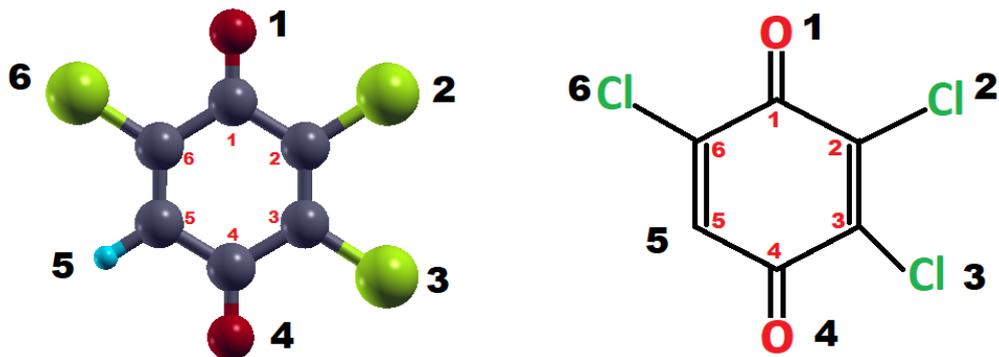
- Montar as entradas (input) do programa computacional SIESTA para o nanotubo interagindo com as moléculas TCBQ considerando diversas configurações.
- Verificar periodicamente o andamento dos cálculos de simulação.
- Analisar as propriedades estruturais e eletrônicas dos NTC(8,0) após as finalizações dos cálculos.

5 Resultados e discussões

5.1 Molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona

Na Figura 7 mostramos a estrutura da molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona (TCBQ) otimizada utilizada para ser adsorvida ao nanotubos e sua fórmula estrutural plana. A fim de classificarmos a halobenzoquinona os átomos de carbono da molécula estão numerados em vermelho, enquanto os demais números em preto servem como referência para os valores da distância de ligação apresentados na Tabela 2.

Figura 7 – Representação da molécula TCBQ otimizada e sua representação na fórmula estrutural plana.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores obtidos para os comprimentos de ligação no anel de carbono estão em boa condordância com os valores apresentados na literatura, uma vez que os comprimentos das ligações carbono-carbono simples e dupla são da ordem de 1,53 Å e 1,33 Å, respectivamente [47].

Segundo Ibrahim e colaboradores [48], que analisaram a estrutura e os espectros vibra-

Tabela 2 – Valores das distâncias de ligação entre os átomos referente a Figura 7.

Ligação	Distância (Å)
$C_1C_2 = C_3C_4 = C_6C_1$	1,49
$C_2C_3 = C_5C_6$	1,37
C_4C_5	1,47
$C_1O_1 = C_4O_4$	1,22
$C_2Cl_2 = C_3Cl_3 = C_6Cl_6$	1,70
C_5H_5	1,11

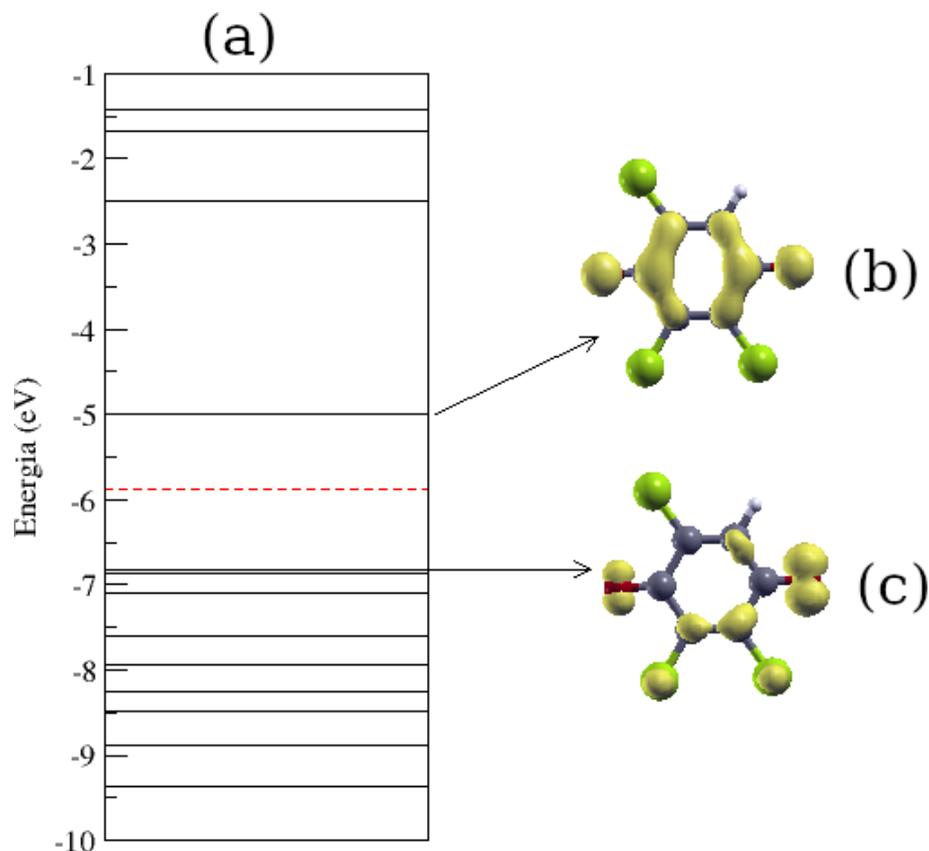
cionais de D-glicose e D-frutose via DFT, obtiveram para o comprimento de ligação dupla C-O 1,24 Å e para o comprimento de ligação C-H 1,09 Å. O comprimento de ligação C-Cl é da ordem de 1,76 Å como determinado por Boekfa e colaboradores [49]. Assim, podemos concluir que os valores dos comprimento de ligação por nós obtidos estão concordância com a literatura.

A Figura 8 (a) mostra os níveis de energia da molécula TCBQ, a fim de analisarmos suas características eletrônicas. Podemos observar que os níveis de energia são todos localizados, o que caracteriza os níveis de energia de um sistema molecular. Na Figura 8 (b) plotamos a densidade de carga para o primeiro orbital desocupado (LUMO) e na Figura 8 (c) plotamos a densidade de carga para último orbital ocupado (HOMO). Percebemos que para o LUMO a maior contribuição são dos átomos de oxigênio e dos átomos de carbono do anel de carbono, enquanto que para o HOMO a maior contribuição são dos átomos de oxigênio e menor contribuição dos átomos de carbono e dos átomos de cloro. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, análogo ao gap de energia em sistemas periódicos, foi de 1,86 eV.

5.2 Nanotubo de carbono (8,0) interagindo com a molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona

A molécula TCBQ foi adsorvida na superfície externa do NTC (8,0) em diferentes configurações estruturais, tais como: a molécula de TCBQ paralela à superfície de NTC (ver Figura 9 (a)), a molécula de TCBQ posicionada de maneira que os átomos de cloro e oxigênios

Figura 8 – (a) Níveis de energia da molécula de DCMBQ, (b) densidade de carga para o LUMO e (c) densidade de carga para o HOMO.



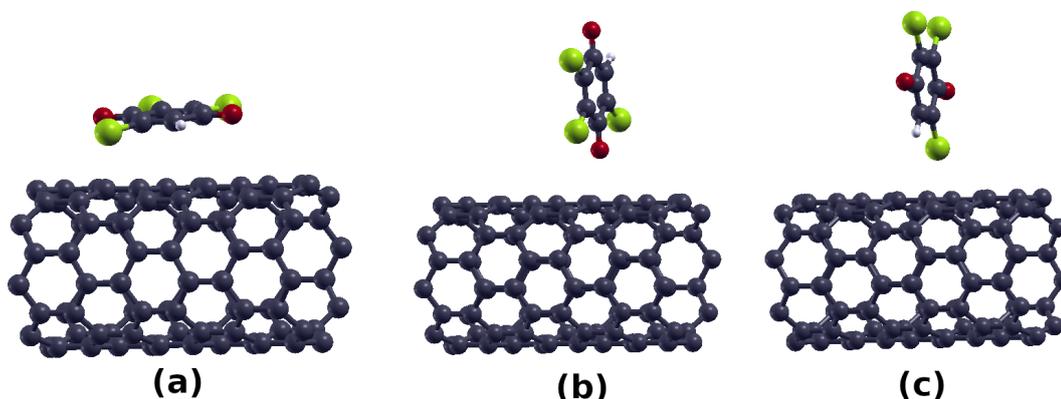
Fonte: Elaborada pelo autor.

da molécula estão próximos a superfície do NTC (8,0) (ver Figura 9 (b)) e a TCBQ é colocado de maneira que os átomos de cloro, hidrogênio e oxigênio da molécula são posicionados próximos a superfície do NTC (8,0) (ver Figura 9 (c)). A Figura 9 mostra as configurações após atingirem o critério de otimização estrutural. Através do cálculo da energia de ligação verificamos que a configuração predita para ser a mais estável é a configuração mostrada na Figura 9 (a), na qual temos que a menor distância entre o NTC(8,0) e a molécula TCBQ é de aproximadamente 2,94 Å.

Na Tabela 3 listamos os valores das energias de ligação calculadas (E_{lig}) de acordo com a equação 3.4, a menor distância entre a molécula e o NTC (D), o gap de energia (E_g) e a transferência de carga (CT) para as configurações mostradas na Figura 9.

Através da análise dos resultados das energias de ligação das configurações consideradas, podemos dizer que a interação da molécula TCBQ com o NTC (8,0) ocorrem através de processos

Figura 9 – Esquema das configurações após atingir o critério de convergência estabelecidos para a interação da TCBQ com o NTC.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 3 – Energias de ligação (E_{lig}), distância entre o TCBQ e o NTC (D), energia de gap (E_g) e transferência de carga (CT) calculadas para as configurações da Figura 9. O sinal menos nos valores da transferência de carga indica que a molécula TCBQ recebe carga eletrônica do NTC.

Configuração	E_{lig} (eV)	D (Å)	E_g (eV)	CT (e^-)
(a)	-0,66	2,94	0,49	-0,15
(b)	-0,25	2,69	0,44	-0,12
(c)	-0,16	3,05	0,51	-0,10

físicos, em todas as configurações, pois segundo Machado e colaboradores se os valores obtidos para a energia de ligação forem menores ou igual a 0,83 eV eles são considerados baixos, correspondendo a um processo físico. Por outro lado, valores de energia de ligação acima de 0,83 eV são considerados altos, e desta forma o processo é denominado químico [50].

Como já foi mencionado, através da observação dos valores das energias de ligação mostradas na Tabela 3, a configuração mais estável é a configuração (a) que corresponde aquela em que a molécula TCBQ está paralela ao eixo do nanotubo (ver Figura 9 (a)), com energia de ligação de -0,66 eV, assim a interação é do tipo física. Segundo Castro e colaboradores [51], este resultado sugere que a interação entre a molécula TCBQ e o NTC (8,0) depende da interação entre as cadeias cíclicas do NTC(8,0) e da TCBQ devido as ligações π - π presentes. Da mesma maneira que a configuração (a), as demais configurações também apresentam um valor baixo para a energia de ligação e desta forma todas as interações entre o nanotubo e a molécula ocorrem via processo físico.

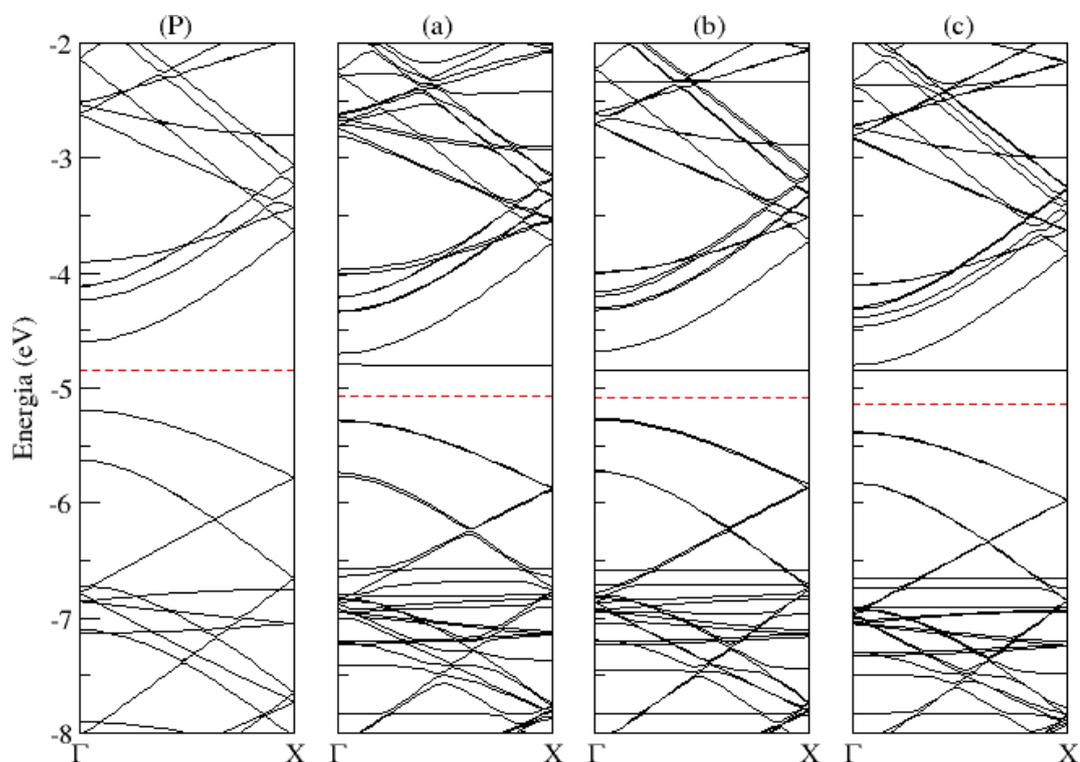
Para as configurações mostradas na Figura 9 calculamos a transferência de carga eletrônica (ver Tabela 3) por meio da análise da população de Mülliken. Embora a população de Mülliken não forneça valores reais da carga transferida, ela indica a tendência correta da transferência de carga. Analisando a configuração (a), que é considerada a mais estável, a molécula TCBQ recebe $0,15 e^-$, enquanto que nas configurações (b) e (c) a molécula recebe $0,12 e^-$ e $0,10 e^-$.

As propriedades eletrônicas da interação da molécula TCBQ com NTC (8,0) foram analisadas por meio da estrutura de banda como mostrado na Figura 10. O nível de Fermi é representado pela linha vermelha horizontal tracejada. Na Figura 10 (P) temos a estrutura de banda eletrônica calculadas para o NTC (8,0) puro, o qual é semicondutor com gap de energia de aproximadamente 0,60 eV estando em boa concordância com a literatura [51]. Quando a molécula TCBQ é adsorvida à parede do NTC (8,0) a energia do gap fica em torno de 0,50 eV (ver Tabela 3) significando que as propriedades eletrônicas do NTC (8,0) não sofreram alterações significativas, permanecendo ainda como um semicondutor em todas as configurações analisadas. A Figura 10 (a) mostra a estrutura da banda para a configuração mais estável onde podemos observar que um nível de energia localizado emerge na região do gap de energia, acima do nível de Fermi, causado pela interação do NTC com a molécula.

Também podemos observar que níveis degenerados aparecem no top da banda de valência causado devido a interação do NTC (8,0) com a molécula TCBQ. Para definir com mais detalhes a localização dos estados na região em torno do nível de Fermi, região entre -5,88 eV a -4,76 eV, plotamos a densidade de carga orbital, como mostra a Figura 11 (a). Podemos ver que, para o valor de isosuperfície 0,005 estados/Ry, existem estados sobre os átomos do nanotubo e também sobre os átomos da molécula.

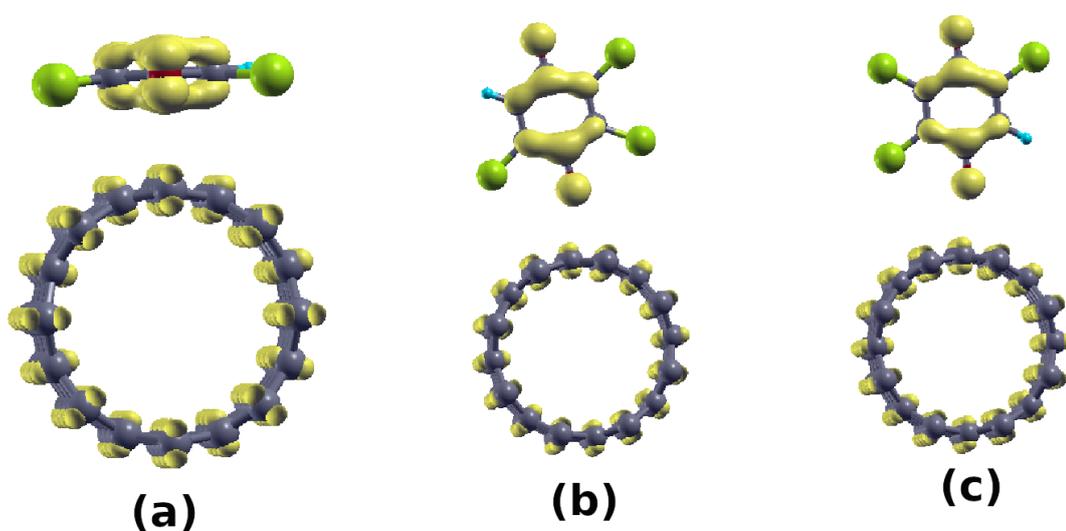
Da mesma forma que na configuração da Figura 10 (a), as configurações 10 (b) e 10 (c), da estrutura da banda, também apresentam um nível localizado na região do gap de energia. Na estrutura de banda da Figura 10 (b) percebemos o surgimento de um nível deslocalizado no top da banda de valência, com característica similar ao nível do NTC (8,0) puro. Por outro lado, na

Figura 10 – Estrutura de bandas para (P) NCT (8,0) puro e [(a), (b) e (c)] diferentes configurações da TCBQ adsorvida no NCT (8,0), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 9 (a)-(c), respectivamente. A linha tracejada vermelha representa o nível de Fermi.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 11 – Plot da densidade de carga localizada (isosuperfície de 0,005 estados/Ry) nas configurações realizadas da adsorção da molécula TCBQ com o NTC (8,0) em torno do nível de Fermi.



Fonte: Elaborada pelo autor.

estrutura de banda da Figura 10 (c) um nível degenerado emerge no topo da banda de valência. A fim de verificarmos as contribuições desses níveis e torno do nível de Fermi foi plotado a

densidade de carga orbital localizada dessas configurações mostradas na Figura 11 (b) e Figura 11 (c), respectivamente. Podemos observar que as maiores contribuições para esses níveis são dos átomos de carbono e do átomo de oxigênio da molécula TCBQ e a menor contribuição foi dos átomos de carbono do NTC (8,0).

6 Considerações Finais

Neste trabalho através de cálculos de primeiros princípios estudamos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas da molécula 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona (TCBQ) interagindo com o nanotubo de carbono (8,0) em diferentes configurações.

Através da energia de ligação, a configuração mais favorável energeticamente é aquela em que o plano da molécula TCBQ está paralelo ao eixo do nanotubo de carbono (8,0). Inferimos que o principal motivo da energia de ligação ter sido a mais estável, se deve a interação dos átomos de carbono do NTC (8,0) com os átomos de carbono da cadeia alicíclica da molécula TCBQ, que apresenta dois pares de ligações do tipo π . Nas configurações analisadas o processo de adsorção ocorre através de um processo físico.

Em relação as propriedades eletrônicas, após as análises das estruturas de banda, foi verificado que para o NTC (8,0) puro, a sua configuração eletrônica é de um semicondutor com gap de energia de aproximadamente 0,66 eV. Após a molécula TCBQ ser adsorvida em sua parede, ele continua a ter comportamento de semicondutor. Nas estruturas de banda das configurações estudadas observamos o surgimento de um nível degenerado acima do nível de Fermi, causado pela interação do NTC (8,0) com a TCBQ. Com o plot da densidade de carga orbital, foi concluído que os átomos de carbono e oxigênio da molécula TCBQ, são os principais responsáveis pelas pequenas alterações em torno do nível de Fermi do NTC (8,0).

Como a TCBQ causa pequenas alterações na estrutura eletrônicas do NTC(8,0), e interagem com ele através do processo de fisissorção, o NTC(8,0) é um potencial candidato na construção de filtros para retirar da água contaminada a molécula TCBQ. O NTC pode ser até mesmo reutilizado, uma vez que é possível remover a molécula TCBQ de sua parede após a adsorção, já que a interação da molécula com o tubo é fraca.

Referências

- [1] Ana Lúcia Serafim, Eilamaria Libardoni Vieira, and Ivana Loraine Lindemann. Importância da água no organismo humano. *Vidya*, 24(41):11, 2004.
- [2] Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato, Márcio Resende Trimailovas, and Luiz Di Bernardo. Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo substância húmica. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 13:313–322, 2008.
- [3] Sheila T Meyer. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Cadernos de Saúde Pública*, 10:99–110, 1994.
- [4] Yuli Zhao, Feng Qin, Jessica M Boyd, Janna Anichina, and Xing-Fang Li. Characterization and determination of chloro-and bromo-benzoquinones as new chlorination disinfection byproducts in drinking water. *Analytical Chemistry*, 82(11):4599–4605, 2010.
- [5] Guanghui Hua and David A Reckhow. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water research*, 41(8):1667–1678, 2007.
- [6] Richard J Bull. *Use of toxicological and chemical models to prioritize DBP research*. American Water Works Association, 2006.
- [7] Yuli Zhao, Janna Anichina, Xiufen Lu, Richard J Bull, Stuart W Krasner, Steve E Hrudey, and Xing-Fang Li. Occurrence and formation of chloro-and bromo-benzoquinones during drinking water disinfection. *Water Research*, 46(14):4351–4360, 2012.
- [8] Cristina M Villanueva, Kenneth P Cantor, Sylvaine Cordier, Jouni JK Jaakkola, Will D King, Charles F Lynch, Stefano Porru, and Manolis Kogevinas. Disinfection byproducts and bladder cancer: a pooled analysis. *Epidemiology*, pages 357–367, 2004.
- [9] Isauro Beltrán Núñez, Luis Quintanar Rojas, Marcus Vinícius de Faria Oliveira, Oscar Tintorer Delgado, Wellington Lima Cedro, Yolanda Rosas Rivera, Yulia Solovieva, Dimas

- Agostinho da Silva, Dayane de Sousa, Eluane Martins Campos Pereira, et al. A equação de schrödinger através das equações diferenciais parciais: Uma revisão narrativa. *Física: Intervenções Pedagógicas, Tecnologias e Metodologias Emergentes à Efetividade do Ensino-Aprendizagem*, 1(1):13–22, 2022.
- [10] L.H. Germe C. Davisson. Reflection of electrons by a crystal of nickel. *In Surgical Physiology J.F. Burke*, 1927.
- [11] Clinton Davisson and Lester H Germer. Diffraction of electrons by a crystal of nickel. *Physical review*, 30(6):705, 1927.
- [12] E Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, 1927.
- [13] P.; Kohn W. Hohenberg. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev*, 1964.
- [14] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.
- [15] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [16] David M Ceperley and Berni J Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7):566, 1980.
- [17] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048, 1981.
- [18] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [19] Régis Casimiro Leal, José Machado Moita Neto, Francisco das Chagas Alves Lima, and Chistiane Mendes Feitosa. A química quântica na compreensão de teorias de química orgânica. *Química Nova*, 33:1211–1215, 2010.

- [20] Harold W Kroto, James R Heath, Sean C O'Brien, Robert F Curl, and Richard E Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [21] WJ Blau, HJ Byrne, DJ Cardin, TJ Dennis, JP Hare, HW Kroto, R Taylor, and DRM Walton. Large infrared nonlinear optical response of c 60. *Physical review letters*, 67(11):1423, 1991.
- [22] Wolfgang Krätschmer, Lowell D Lamb, KHDR Fostiropoulos, and Donald R Huffman. Solid c60: a new form of carbon. *Nature*, 347(6291):354–358, 1990.
- [23] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348):56–58, 1991.
- [24] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, De-eng Jiang, Yanshui Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [25] Aiping Yu, Elena Bekyarova, Mikhail E Itkis, Danylo Fakhruddinov, Robert Webster, and Robert C Haddon. Application of centrifugation to the large-scale purification of electric arc-produced single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 128(30):9902–9908, 2006.
- [26] Erik T Thostenson, Zhifeng Ren, and Tsu-Wei Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites science and technology*, 61(13):1899–1912, 2001.
- [27] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *nature*, 363(6430):603–605, 1993.
- [28] Roberto Marchiori et al. Produção por ablação a laser e caracterização de nanotubos de carbono. 2007.
- [29] EDSON MORI OSHI OZONO. Caracterizaç o de nanotubos de carbono produzidos por uma tocha de microondas-mpt. *Ficha Catalográfica REZENDE, Jozrael Henriques et al. Anais da Mostra de Trabalhos Docentes em RJI 2019/Jozrael Henriques Rezende, Aparecida Maria Zem Lopes, Célio Favoni, Flávio Cardoso*, page 43.

- [30] Marcio Dias Lima. Síntese de nanotubos de carbono por deposição química de vapor catalisada: Correlação entre parâmetros de processo e características estruturais. 2007.
- [31] MS Dresselhaus, G Dresselhaus, Ado Jorio, AG Souza Filho, and R Saito. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40(12):2043–2061, 2002.
- [32] G Dresselhaus, Mildred S Dresselhaus, and Riichiro Saito. *Physical properties of carbon nanotubes*. World scientific, 1998.
- [33] MS Dresselhaus, G Dresselhaus, Jean-Christophe Charlier, and E Hernandez. Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1823):2065–2098, 2004.
- [34] MM JEBBESSEN Treacy, Thomas W Ebbesen, and John M Gibson. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *nature*, 381(6584):678–680, 1996.
- [35] SB Sinnott, OA Shenderova, CT White, and DW Brenner. Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations. *Carbon*, 36(1-2):1–9, 1998.
- [36] Fernando Massa Fernandes. Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de afm. *Universidade de São Paulo*, 1, 2008.
- [37] Bilewicz Renata, Nazaruk Ewa, Stolarczyk Krzysztof, Ginalska Grażyna, Rogalski Jerzy, et al. Carbon nanotubes chemically derivatized with redox systems as mediators for biofuel cell applications. *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, 31(4):17–30, 2011.
- [38] Y Ando, X Zhao, H Shimoyama, G Sakai, and K Kaneto. Physical properties of multiwalled carbon nanotubes. *International Journal of Inorganic Materials*, 1(1):77–82, 1999.
- [39] Bharat Bhushan, Bharat Bhushan, and Baumann. *Springer handbook of nanotechnology*, volume 2. Springer, 2007.

- [40] Antônio Gomes de Souza Filho and Solange Binotto Fagan. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Química nova*, 30:1695–1703, 2007.
- [41] Kefu Fu, Weijie Huang, Yi Lin, Donghui Zhang, Timothy W Hanks, Apparao M Rao, and Ya-Ping Suna. Functionalization of carbon nanotubes with bovine serum albumin in homogeneous aqueous solution. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2(5):457–461, 2002.
- [42] LB Da Silva, SB Fagan, and R Mota. Ab initio study of deformed carbon nanotube sensors for carbon monoxide molecules. *Nano Letters*, 4(1):65–67, 2004.
- [43] A Srivastava and ON Srivastava. Tala patra, s., vajtai, r. and ajayan, pm. *Nature Mater*, 3:610–614, 2004.
- [44] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [45] Norman Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3):1993, 1991.
- [46] James D Pack and Hendrik J Monkhorst. "special points for brillouin-zone integrations"—a reply. *Physical Review B*, 16(4):1748, 1977.
- [47] Luís Spencer Lima. Comprimento de ligação. *Revista de Ciência Elementar*, 3(4), 2015.
- [48] Medhat Ibrahim, Moussa Alaam, Hanan El-Haes, Abraham F Jalbout, and Aned de Leon. Analysis of the structure and vibrational spectra of glucose and fructose. *Eclética química*, 31:15–21, 2006.
- [49] Bundet Boekfa, Elke Pahl, Nicola Gaston, Hidehiro Sakurai, Jumras Limtrakul, and Masahiro Ehara. C–Cl bond activation on Au/Pd bimetallic nanocatalysts studied by density functional theory and genetic algorithm calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(38):22188–22196, 2014.

-
- [50] Fernando M Machado, Carlos P Bergmann, Eder C Lima, Betina Royer, Felipe E de Souza, Iuri M Jauris, Tatiana Calvete, and Solange B Fagan. Adsorption of reactive blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(31):11139–11153, 2012.
- [51] SM Castro, AB Araújo, RFP Nogueira, and S Guerini. Adsorption of triclosan on single wall carbon nanotubes: A first principle approach. *Applied Surface Science*, 403:519–524, 2017.