



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
UnUCET- Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas
Programa de Pós-graduação em Ciências Moleculares

Otimizações de modelos de nanotubos de ZnO nas formas
armchair e zigzag.

Gisley de Souza Brito

Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

Anápolis – GO

2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
UnUCET- Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas
Programa de Pós-graduação em Ciências Moleculares

Otimizações de modelos de nanotubos de ZnO nas formas *armchair e zigzag.*

Gisley de Souza Brito

Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

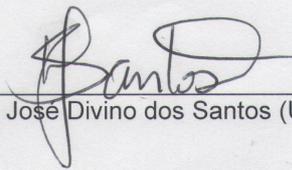
Anápolis – GO
2012

OTIMIZAÇÕES DE MODELOS DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE ZINCO NAS
FORMAS ARMCHAIR E ZIGZAG

GISLEY DE SOUZA BRITO

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada por:



Prof. Dr. José Divino dos Santos (UEG)



Prof. Dr. Olacir Alves Araújo (UEG)



Prof. Dr. Osmair Vital de Oliveira (IFES)

ANÁPOLIS, GO - BRASIL
FEVEREIRO 2012

G. B., SOUZA.

Otimizações de Modelos de nanotubos de ZnO nas forma *armchair* e *zigzag*. / *Gisley de Souza Brito* – UEG – Mestrado em Ciências Moleculares – Anápolis - 2012.

102 folhas. Il; 31cm. (Dissertação / Universidade Estadual de Goiás, Mestrado em Ciências Moleculares.)

Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2012.

1. G. B., SOUZA. 2. Otimizações ZnO. 3. Modelos de Nanotubos ZnO. I.Título: Otimizações de Modelos de nanotubos de ZnO nas forma *armchair* e *zigzag*.

“Quando uma mente se abre à uma nova idéia,
jamais volta ao seu tamanho original”
Albert Einstein.

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. José Divino dos Santos pelos momentos de discussões, transmissão de conhecimento e ainda pela orientação nesse trabalho.
- Ao professor Dr. Olacir Alves Araújo pela participação na minha qualificação e por ter aceitado o convite de participação da banca avaliadora e pelas orientações no exame de qualificação.
- Ao Professor Dr José Daniel, pelas contribuições em minha qualificação.
- Ao professor Osmair Vital de Oliveira, Doutor do Instituto Federal do Espírito Santo – Campus Vila Velha, por ter aceitado o convite de participação da banca avaliadora e pelos momentos de trocas de experiências em congressos.
- Ao meu amigo Rogério José da Costa, pelos momentos de estudo, troca de experiências e pelos conselhos dados para melhor apresentação do meu trabalho.
- Ao meu amigo Marcos Reis Vargas, pelos momentos de orientações e pelas dicas dadas para enriquecer meus conhecimentos.
- Aos meus colegas de Mestrado em Ciências Moleculares pelos momentos de muito estudo e de barreiras vencidas.
- A Universidade Estadual de Goiás, pela oportunidade de cursar o mestrado.
- A minha esposa Lilian Regina I de Oliveira, pela paciência e pelos momentos de dedicação à minha filha.
- A minha filha Caroline Oliveira Brito, pela paciência e preocupação em perguntar se meus cálculos estavam dando certo.
- E acima de tudo a Deus, por me dar força e persistência em continuar sem nunca esmorecer.

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais:

Nome: Gisley de Souza Brito

Nascimento: 06/05/1975

e-mail: matematiconet@hotmail.com

Formação Acadêmica:

Graduação em Licenciatura em Física pela Universidade Católica de Goiás (2006)

Atuação Profissional:

- Colégio Alfredo Nasser – Professor de Ciências e Matemática – Carga horária: 24 aulas (1991 – 1993)
- Colégio Estadual Machado de Assis - Professor de Física e Matemática, Carga horária: 40 aulas (1994 – 1997)
- Colégio Estadual Olímpio Alves - Professor de matemática e física, Carga horária: 20 aulas (1995 – 2000)
- Colégio Estadual Cruzeiro do Sul - Professor de Matemática e Física, Carga horária: 20 aulas (2000 – 2002)
- Colégio Estadual Joaquim Ricardo - Professor de Matemática e Física, Carga horária: 24 aulas (2000 – 2002)
- Colégio Solução - Professor de Matemática e Física, Carga horária: 20 aulas (2001 – 2004)
- Colégio Cerrado - Professor de Física Experimental, Carga horária: 20 aulas (2004)

- Colégio Giro Vestibulares - Diretor e Professor de Matemática e Física, Carga horária: 36 aulas (2002 – 2007).
- Instituto de Educação Aliança – Professor de Física e Álgebra, Carga horária: 23 aulas (trabalha atualmente)
- Faculdade Aliança – Professor de Estatística Aplicada e Matemática Financeira, Carga horária: 8 aulas (trabalha atualmente).
- Cursinho Municipal Joanna Amaral – Professor de Física e Álgebra, Carga horária: 16 aulas (trabalha atualmente)
- FABEC – Professor de Pós-graduação em Ensino de Matemática – Carga horária: 8 aulas (trabalha atualmente)

Produções bibliográficas:

- G. B. SOUZA (Universidade Estadual de Goiás), M. R. Vargas, J.D Santos (UEG – Universidade Estadual de Goiás), J.B.L Martins (Universidade de Brasília, Brazil), C.A Taft (CBPF), E. Longo (Unesp, Araraquara, Brazil) – A theoretical investigation on the oxidation and reduction of carbon nanotube, the oxidized states and the |HOMO-LUMO| differences. IX Brazilian MRS Meeting – SBPmat -2010.
- G. B. SOUZA (Universidade Estadual de Goiás), M. R. Vargas, J.D Santos (UEG – Universidade Estadual de Goiás), J.B.L Martins (Universidade de Brasília, Brazil), C.A Taft (CBPF), E. Longo (Unesp, Araraquara, Brazil) – Theoretical study of doping carbon nanotubes with transition metals. IX Brazilian MRS Meeting – SBPmat -2010.
- G. B. SOUZA, J. D. SANTOS, ROGÉRIO JOSÉ COSTA, (Universidade Estadual de Goiás), Methodology in search of more stable structures of SiC and BN nanotubes using the semi-empirical AM1, B3LYP and Ab-Initio HF methods. X Brazilian MRS Meeting – SBPMat – 2011.
- J. D. SANTOS, G.B. SOUZA, Nanotubes of [(Ge)_n]_m, The study of stability with methods of theoretical chemistry. X Brazilian MRS Meeting – SBPMat – 2011.
- G.B. SOUZA, J.D.Santos (Universidade Estadual de Goiás – Brazil) – Theoretical investigation of the optimization processes of zinc oxide nanotubes – X Brazilian MRS Meeting – SBPMat – 2011.

RESUMO

Os nanotubos de óxido de zinco são estruturas com grande aplicabilidade na nanociência, sendo utilizados, em biosensores tal como o sensor de glicose, possuem propriedades semicondutoras, piezoelétricas, óticas e catalíticas, bem como na aplicações de sensores de gás varistores devido às suas propriedades eletrônicas e estruturais. Por isto, que o estudo dessa nanoestrutura cresceu nos últimos tempos, bem como sua aplicabilidade na elaboração de novos materiais nanométricos.

Nesse trabalho foram feitas análises de nanotubos de óxido de zinco de paredes simples em forma de *armchair* e *zigzag*, comportamento da energia em processos de otimizações, bem como a variação de energia, sendo diagnosticada a energia necessária para o enrolamento de um nanotubo. Foram feitas também as análises de |HOMO-LUMO| de algumas estruturas fazendo comparações com o |HOMO-LUMO| de estruturas planas. Foi feito um estudo da taxa de variação das cargas em relação a cada nível, bem como sua variação de dipolo. Foram observadas também, as distâncias entre oxigênio-oxigênio e zinco-zinco, análises dos ângulos de ligação e torsão. Para realização desses estudos foram utilizados os métodos semi-empíricos AM1, MNDO e Ab Initio Hartree Fock com bases 3-21G e HUZINAGA. O objetivo desses estudos é obter dados relacionados a nanotubos de óxido de zinco que possam colaborar no entendimento do comportamento dessas estruturas e suas eventuais aplicabilidades na construção de novos nano materiais.

Foi possível observar que as estruturas na forma *armchair* apresentaram-se mais estáveis, buscando uma conformação de menor energia se comparada com as estruturas em forma de *zigzag*. As estruturas em forma de *zigzag* obteve um |HOMO-LUMO| com valores inferiores a 5,5 eV. que é característico de semi-condutores, o mesmo não foi observado nas estruturas *armchair* que obtiveram |HOMO-LUMO| com valores superiores a 5,5 eV. que é característico de materiais isolantes, foi calculado também o momento de dipolo de algumas estruturas bem como o somatório das cargas por nível comparando-se as estruturas com quiralidades diferentes. Em relação às distâncias de ligações e diâmetros foi observado que as estruturas *armchair* variam mais, na busca da conformação de menor energia. Nas estruturas em forma de *zigzag* sofrem uma menor variação da distância de ligação e diâmetro, na maioria dos casos perdem simetria quando submetida ao processo de otimização. Em relação aos ângulos de ligação e torsão, as estruturas *armchair* com mesmo número de níveis, mostraram oscilações semelhantes, comportamento este observado nas estruturas em forma de *zigzag* maiores.

ABSTRACT

The zinc oxide nanotubes are structures with wide applicability in nanoscience being used in biosensors as a glucose sensor, have semiconducting properties, piezoelectric, optical, and catalytic applications as well as the gas sensor varistors due to their electronic properties and structural. Therefore, the study of nanostructure grown recently, as well as its applicability in the development of new nanoscale materials. In this study were analyzed in the nanotubes zinc oxide single-walled shaped and zigzag armchair, behavior of the energy in the process of optimization as well as the energy change, was diagnosed with the energy required for the winding of a nanotube. Analyzes were also made of | HOMO-LUMO | for some structures by making comparisons with the | HOMO-LUMO | for flat structures. A study was made of the rate of change of load on each level and the variation of the dipole. Were also observed, the distances between oxygen-oxygen-zinc and zinc, analysis of the bond angles, and torsion. For these studies we used the semi-empirical methods AM1, MNDO and Ab Initio Hartree Fock bases with 3-21G and HUZINAGA. The objective of these studies is to obtain data related to nanotubes of zinc oxide that can assist in understanding the behavior of these structures and their potential applicability in the construction of new nano materials. It was observed that the structures as armchair were more stable, seeking a lower energy conformation compared with the zigzag-shaped structures. The structures obtained in the form of a zigzag | HOMO-LUMO | values less than 5.5 eV. which is characteristic of semi-conductors, the same was not observed in the structures that had armchair | HOMO-LUMO | values greater than 5.5 eV. which is characteristic of insulating materials, was also calculated dipole moment of some structures as well as the total amount of load per level by comparing the structures with opposite chirality. In relation to the distances and diameters of connections was observed that the armchair structures vary more in search of the conformation of lowest energy. In the zigzag-shaped structures suffer less variation of the link distance and diameter in most cases lost symmetry when subjected to the optimization process. For bond angles, and torsion, the armchair structure with the same number of levels, showed variations similar behavior was observed in the zigzag-shaped structures larger.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	OS NANOTUBOS DE CARBONO	2
3	CRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO	5
4	NANOTUBOS DE ÓXIDO DE ZINCO	6
5	MÉTODOS QUÂNTICOS.....	9
5.1	A equação de Schrödinger	9
5.1.1-	Aproximação de Born-Oppenheimer	10
5.2-	Teoria de Hartree-Fock	11
5.3-	A Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	14
5.4-	Método MNDO	16
5.5-	Método AM1	16
6-	METODOLOGIA	17
6.1-	Geração das geometrias dos nanotubos de óxido de zinco na forma armchair.....	18
6.2-	Geração das geometrias dos nanotubos de óxido de zinco em forma de zigzag	19
7-	RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
7.1-	Processos de otimização das geometrias dos nanotubos de óxido de zinco	23
7.1.2-	Análise gráfica dos processos de otimização dos nanotubos de ZnO na forma armchair utilizando o método AM1.	26
7.1.3-	Análise gráfica dos processos de otimização dos nanotubos zigzag utilizando o método MNDO.	28

7.1.4- Comparando as estruturas otimizadas na forma armchair com as estruturas em sua forma plana utilizando o método MNDO	30
7.1.5- Comparando as estruturas otimizadas na forma armchair com as estruturas na sua forma zig zag.	31
7.1.6- Cálculos das variações de energia de nanotubos de ZnO na forma armchair e zigzag.	33
7.1.7- ENERGIAS TOTAIS OBTIDAS ATRAVÉS DO MÉTODO AB-INITIO.....	35
7.2- Análise do HOMO-LUMO dos nanotubos de ZnO.	38
7.2.1- Análise do HOMO-LUMO de estruturas de ZnO armchair e zigzag utilizando os métodos Hartree-Fock com bases 3-21G e HUNINAGA.....	42
7.3- Análise de cargas e dipolo dos nanotubos de ZnO.	47
7.4- Dipolo elétrico	48
7.5- Análise da variação dos diâmetros dos nanotubos de óxido de zinco otimizados.....	50
7.5.1-Variação dos diâmetros dos nanotubos de ZnO na forma armchair.....	51
7.5.2- Variação dos diâmetros dos nanotubos de ZnO do tipo zigzag.....	55
7.6- Análise das distâncias dos nanotubos de ZnO.	57
7.6.1- Análise das distâncias oxigênio-oxigênio por circunferência em nanotubos de ZnO na forma armchair.....	58
7.6.2- Análise das distâncias zinco-zinco por circunferência em nanotubos de ZnO otimizados na forma armchair.....	61
7.6.3- Análise das distâncias oxigênio-oxigênio por circunferência em nanotubos de ZnO em forma de zigzag após otimização..	64
7.6.4-Análise das distâncias zinco-zinco por circunferência em nanotubos de ZnO em forma de zigzag após otimização.....	67
7.7- Análise da variação do ângulo de ligação em nanotubos de ZnO utilizando o método AM1.....	69
7.7.1-Variação do ângulo de ligação em nanotubos de ZnO na forma armchair..	70
7.7.2- Variação do ângulo de ligação em nanotubos de ZnO em forma de zigzag utilizando o método AM1.	72

7.8- Análise da variação do ângulo de torção em nanotubos de ZnO utilizando o método AM1.	75
7.8.1-Variação do ângulo de torção em nanotubos de ZnO na forma armchair pelo método AM1.	75
7.8.2- Variação do ângulo de torção de nanotubos de ZnO em forma de zigzag..	79
8- CONCLUSÃO.	80
9- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
10- APÊNDICE A – PROGRAMAS CRIADOS EM SHELL SCRIPTS PARA GERAÇÃO DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE ZINCO EM FORMA DE CADEIRA E ZIGZAG E FORMAS PLANAS COM MESMA EM FORMA DE CADEIRA E E ZIG ZAG.	88
10.1- Geração de nanoestruturas na forma armchair.	88
10.2- Geração de nanoestruturas em forma de zigzag.	91
10.3- Geração de estruturas planas na forma armchair.	93
10.4- Geração de estrutura plana em forma de zigzag	96
11- APÊNDICE B – TRABALHOS APRESENTADO EM CONGRESSO NACIONAIS E INTERNACIONAIS.....	99

LISTAS DE ABREVIATURAS

AM1	Austin Model 1
SCF	Self Consistent Field
MNDO	Método Modificado de Desprezo das Sobreposições Diatômicas
STO	Slater Type Orbital
SWNTs	Single Walled Nanotubes
MWNTs	Multi Walled Nanotubes
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MOPAC	Pacote de orbital molecular.

LISTAS DE TABELAS

Tabela 7.1 : Energias totais em eV dos nanotubos de óxido de zinco na sua forma armchair, estruturas planas e variação de energia ΔE entre as estruturas utilizando o método MNDO.	33
Tabela 7.2 : Energias totais em eV dos nanotubos de óxido de zinco em forma de zigzag, estruturas planas e variação de energia ΔE entre as estruturas utilizando o método MNDO.	34
Tabela 7.3. Energias totais em elétron-volt (eV) dos nanotubos de ZnO armchair, zigzag e estruturas obtidas através do método Hartree-Fock (HF/3-21G)..	35
Tabela 7.4. Energias totais em elétron-volt (eV) de ZnO armchair, zigzag, obtidas através do método Hartree-Fock (HF/3-21G).	36
Tabela 7.5. Energias totais em elétron-volt (eV) dos nanotubos de ZnO armchair, zigzag obtidas através do método Hartree-Fock (HUZINAGA).....	37
Tabela 7.6. Energias totais em elétron-volt (eV) de ZnO armchair, zigzag obtidas através do método Hartree-Fock (HUZINAGA).	37
Tabela 7.7 : Representação do HOMO-LUMO em eletron-volt dos nanotubos de óxido de zinco na forma armchair pelo método MNDO.....	39
Tabela 7.8 : Representação do HOMO-LUMO em elétron-volt das estruturas planas de óxido de zinco na forma armchair MNDO.....	40
Tabela 7.9 : Representação do HOMO-LUMO em elétron-volt dos nanotubos de óxido de zinco em forma de zigzag pelo método MNDO.	41
Tabela 7.10 : Representação do HOMO-LUMO em eletron-volt das estruturas planas de óxido de zinco em forma de zigzag pelo método MNDO.	42

Tabela 7.11 : Representação do HOMO-LUMO em eletron-volt das nanotubos de ZnO armchair pelo método Hartree-Fock com base 3-21G.....	43
Tabela 7.12 : Representação do HOMO-LUMO em elétron-volt dos nanotubos de óxido de zinco zigzag pelo método Hartree-Fock com base 3-21G.....	44
Tabela 7.13 : Representação do HOMO-LUMO em eletron-volt das nanotubos de ZnO armchair pelo método Hartree-Fock com base HUZINAGA.....	45
Tabela 7.14 : Representação do HOMO-LUMO em elétron-volt dos nanotubos de óxido de zinco zigzag pelo método Hartree-Fock com base HUZINAGA.....	46
Tabela 7.15- Representação da análise de cargas por nível de nanotubos ZnO na forma armchair utilizando o método MNDO.....	47
Tabela 7.16- Representação da análise de cargas por nível de nanotubos ZnO na forma zigzag utilizando o método MNDO.....	47
Tabela 7.17 : Momento de dipolo em Debye dos nanotubos de óxido de zinco e estruturas planas na forma armchair e zig zag utilizando o método MNDO.....	49
Tabela 7.18 : Variação dos diâmetros do nanotubo de óxido de zinco Zn ₄₀ O ₄₀ (8,5)chair na forma armchair.....	51
Tabela 7.19 : Variação dos diâmetros do nanotubo de óxido de zinco Zn ₇₂ O ₇₂ (12,6)chair.....	53
Tabela 7.20: Variação dos diâmetros do nanotubo de óxido de zinco Zn ₂₄ O ₂₄ (8,3)zig.	55
Tabela 7.21: Variação dos diâmetros do nanotubo de óxido de zinco Zn ₉₆ O ₉₆ (12,8)zig.	56
Tabela 7.22: Estudo da variação das distâncias oxigênio-oxigênio de nanotubos de óxido de zinco na forma armchair.....	58
Tabela 7.23: Estudo da variação das distâncias zinco-zinco de nanotubos de óxido de zinco na forma armchair.	61

Tabela 7.24: Estudo da variação das distâncias oxigênio-oxigênio de nanotubos de óxido de zinco na forma zigzag.	64
Tabela 7.25: Estudo da variação das distâncias zinco-zinco de nanotubos de óxido de zinco na forma zigzag.	67

LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação do Fulereo.....	3
Figura 2.2: Representação de como podem ser construídos os nanotubos de carbono em forma de zigzag e armchair e quiral.	4
Figura 2.3: (a) Representação de um nanotubo de parede simples (SWNT), (b) Representação de um nanotubo de múltiplas paredes (MWNT).	5
Figura3.1: Cristais de ZnO na forma de wurtzita.....	6
Figura 4.1: (a) Representação do nanotubo de óxido de zinco na forma de armchair; (b) Representação do nanotubo de óxido de zinco em forma de zigzag; (c) Representação do nanotubo de óxido de zinco na configuração quiral.....	6
Figura 4.2: Micrografia de nanotubo de Óxido de Zinco, usando ouro como catalisador.....	7
Figura 4.3. Estruturas tubulares de óxido de zinco em escala nanométrica. (A) Crescimento de Nanotubos de ZnO. (B) Grande número de nanotubos ocos ZnO. (C) Nanotubos de ZnO com pontas quebradas. (D) Alta ampliação da imagem de nanotubo de ZnO.	8
Figura 4.4: Figura 4.4: Microscopia de nanofios e nanofitas.....	8
Figura 6.1: Representação esquemática da distância, ângulo e raio entre Zinco e Oxigênio.....	17
Figura 6.2: Representação de modelos de nanotubos de óxido de zinco na forma armchair com níveis diferentes e mesmo diâmetro.....	19
Figura 6.3: Representação de modelos de nanotubos de óxido de zinco em forma de zigzag com níveis diferentes e mesmo diâmetro.....	19

Figura 6.4: Comparação dos diâmetros e alturas nos nanotubos de óxido de zinco armchair e zigzag ZnO-m10-n5 ($Zn_{50}O_{50}$).....	20
Figura 6.5: Representação do enrolamento da estrutura plana de óxido de zinco em um nanotubo de óxido de zinco.....	21
Figura 7.1: Evolução da energia total (eV) do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{30}O_{30}(6,5)$ chair em forma de armchair com 500 otimizações feitas.....	26
Figura 7.2: Representação do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{30}O_{30}(6,5)$ chair na forma armchair após processo de otimização.....	27
Figura 7.3: Evolução da energia total (eV) do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{40}O_{40}(8,5)$ chair em forma de cadeira com 500 otimizações feitas.....	27
Figura 7.4: Representação do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{40}O_{40}(8,5)$ chair na forma armchair após processo de otimização.....	28
Figura 7.5: Evolução da energia total (eV) do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{54}O_{54}(9,6)$ zig em forma de zigzag com 50 otimizações feitas.....	28
Figura 7.6: Representação do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{54}O_{54}(9,6)$ zig na forma de zigzag após processo de otimização.....	29
Figura 7.7: Evolução da energia total (eV) do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{50}O_{50}(10,5)$ zig em forma de zigzag com 80 otimizações feitas.....	29
Figura 7.8: Nanotubo de óxido de zinco $Zn_{50}O_{50}(10,5)$ zig na forma de zigzag otimizado.....	30
Figura 7.9: Diferença de energia da estrutura plana $Zn_{40}O_{40}(4,10)$ Plano e nanotubo armchair $Zn_{40}O_{40}(4,10)$ chair	30
Figura 7.10: Relação entre a diferença de energia do nanotubo na forma armchair $Zn_{40}O_{40}(8,5)$ chair e o nanotubo em forma de zigzag $Zn_{40}O_{40}(8,5)$ zig	31

Figura 7.11: Representação da medida dos diâmetros médios de um nanotubo otimizado.....	50
Figura 7.12: Modelo de nanotubo de óxido de zinco $Zn_{40}O_{40}(8,5)chair$ após processo de otimização.....	51
Figura 7.13: Variação do diâmetro do nanotubo $Zn_{40}O_{40}(8,5)chair$	52
Figura 7.14: Modelo de nanotubo de Oxido de zinco $Zn_{72}O_{72}(12,6)chair$	53
Figura 7.15: Variação dos diâmetros do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{72}O_{72}(12,6)chair$	54
Figura 7.16: Modelo de nanotubo de óxido de zinco $Zn_{96}O_{96}(12,8)zig$	56
Figura 7.17: Variação do ângulo de ligação dos nanotubos armchair $Zn_{12}O_{12}(4,3)chair$, $Zn_{16}O_{16}(4,4)chair$, $Zn_{20}O_{20}(5,4)chair$	70
Figura 7.18: Variação do ângulo de ligação dos nanotubos armchair $Zn_{20}O_{20}(5,4)chair$, $Zn_{25}O_{25}(5,5)chair$, $Zn_{30}O_{30}(6,5)chair$	71
Figura 7.19: Variação do ângulo de ligação dos nanotubos zigzag $Zn_{12}O_{12}(4,3)zig$, $Zn_{16}O_{16}(4,4)zig$, $Zn_{20}O_{20}(4,5)zig$	72
Figura 7.20: Variação do ângulo de ligação dos nanotubos de zigzag $Zn_{20}O_{20}(4,5)zig$, $Zn_{25}O_{25}(5,5)zig$ e $Zn_{18}O_{18}(6,3)zig$	73
Figura 7.21: Variação do ângulo de ligação dos nanotubos de zigzag $Zn_{24}O_{24}(4,6)zig$, $Zn_{42}O_{42}(7,6)zig$ e $Zn_{54}O_{54}(9,6)zig$ pelo método MNDO.....	74
Figura 7.22: Variação do ângulo de torção dos nanotubos armchair $Zn_{12}O_{12}(4,3)chair$, $Zn_{16}O_{16}(4,4)chair$	75
Figura 7.23: Variação do ângulo de torção dos nanotubos na forma armchair $Zn_{16}O_{16}(4,4)chair$, $Zn_{20}O_{20}(5,4)chair$	76

Figura 7.24: Variação do ângulo de torção dos nanotubos na forma armchair $Zn_{20}O_{20}(5,4)chair$, $Zn_{25}O_{25}(5,5)chair$	77
Figura 7.25: Variação do ângulo de torção dos nanotubos na forma armchair $Zn_{36}O_{36}(6,6)chair$ e $Zn_{42}O_{42}(7,6)chair$	78
Figura 7.26: Variação do ângulo de torção dos nanotubos zigzag $Zn_{42}O_{42}(7,6)zig$, $Zn_{54}O_{54}(9,6)zig$	79

1- INTRODUÇÃO

A Nanotecnologia é a aplicação tecnológica em dispositivos de alta performance com pelo menos uma dimensão nanométrica. A utilização do termo “Nanotecnologia” só teria sido utilizado pela primeira vez em 1974 por Nório Taniguchi, quando descreveu o processo inovador de separar, consolidar e deformar materiais átomo a átomo ou molécula por molécula. Nório Taniguchi utilizou a ideia de nanômetro que é uma subunidade do metro e corresponde a $1,0 \cdot 10^{-9}$ metros. Tendo como base os conhecimentos de Física, Química, Biologia e Engenharia, a área da nanotecnologia e nanociência possuem grandes interesses dos cientistas teóricos e experimentais. (GONÇALOS 2008).

A nanotecnologia já tem grande aplicabilidade em produtos de diversos tipos, nomeados de novos alimentos, aparelhos médicos, revestimentos químicos, sensores para sistemas de segurança, unidades de depuração de água para naves espaciais habitadas, monitores para jogos de computadores portáteis, projetores de cinemas de alta resolução entre outras. (FORTUNATO 2005).

Segundo o cientista alemão especialista em ciência alimentar Frans Kampers, um grande número de empresas europeias usam a nanotecnologia na fabricação e concepção de novos alimentos. Cientistas europeus de ciência alimentar criam estruturas especiais, através da nanotecnologia, nos alimentos capaz de “entregar” os nutrientes em locais específicos do corpo e maximizar assim os efeitos benéficos desses nutrientes. Estas estruturas são criadas especialmente para integrarem o sistema digestivo e serem expelidas pelo organismo, de modo que no final não restem nenhuma destas nanoestruturas. (KAMPERS FRANS W.H. 2007).

Com o desenvolvimento de moléculas com a capacidade de se reconhecerem mutuamente já é possível desenvolver projetos de sensores químicos e bio-sensores para uso em equipamentos, tais como: Capinógrafos que trabalham no monitoramento do dióxido de carbono, Oximetria que faz a medição do nível de oxigênio, detectores de níveis de glicose e pressão sanguínea. Devido as dimensões desses sensores será possível colocá-los dentro do paciente de forma a transmitir os dados coletados por meio de pequenos transponders, permitindo ainda que dados de calibração ou softwares de controle sejam atualizados de forma não invasiva. A vantagem desta tecnologia será a de disponibilizar o monitoramento em tempo real de parâmetros biológicos e bioquímicos de cada paciente. (BRONZINO, J. D. 1992).

As estruturas em forma de tubos foram encontradas pela primeira vez em 1991 por Iijima, que por suas dimensões nanométricas passou a ser chamado de nanotubo. Desde a sua primeira observação as nanoestruturas tem chamado a atenção de pesquisadores em todo mundo. Tem surgido muitos trabalhos para estudar sua condutividade elétrica, mecânica, aplicações na ciências aeronáuticas e químicas e sua eventual utilização na criação de novos materiais. (SILVA, C, G. 2003).

Segundo Zarbin, A J G et. al., óxido de zinco tem propriedades físicas e químicas dependentes não somente da natureza do material, mais também de sua forma estrutural, portanto se faz necessário um estudo mais aprofundado em nanoestruturas de óxido de zinco. (ZARBIN, A J.G. 2007).

As nanoestruturas de óxido de zinco são muito utilizadas na nanociência, e por esse motivo são largamente investigadas experimentalmente o que tem incentivado pesquisadores experimentais e teóricos. (CAMPOS 2006)

Nesse trabalho foram feitas análises de nanotubos de óxido de zinco de single walls nas forma armchair e zigzag, valores de energias totais por etapas, bem como a variação de energia entre as etapas, sendo observada a energia necessária para o enrolamento de uma estrutura plana em um nanotubo de ZnO. Foram feitas também as análises de |HOMO-LUMO| de algumas estruturas fazendo comparações com estruturas planas. Foram feitos estudos da variações das cargas em relação a cada nível, bem como suas variações de dipolo. Foram observadas também, as distâncias entre oxigênio-oxigênio e zinco-zinco, análises dos ângulos de ligação e torção. Para realização desses estudos foram utilizados os métodos semi-empíricos AM1, MNDO e ab initio Hartree Fock, 3-21G e HUZINAGA. O objetivo é obter dados relacionados a nanotubos de óxido de zinco que possam colaborar no entendimento dessas estruturas e suas eventuais utilizações na construção de novos materiais.

2- OS NANOTUBOS DE CARBONO.

2.1- Formas alotrópicas do carbono:

Allotropia é a capacidade que um mesmo elemento químico tem de formar substâncias elementares diferentes. No caso do carbono, as formas alotrópicas identificadas inicialmente, foram o grafite e o diamante. Uma outra alotropia encontrada a partir do C₆₀ (fulereno), que teve sua forma estrutural proposta por Kroto em 1985 observada na Figura 2.1. (KROTO, 1985).

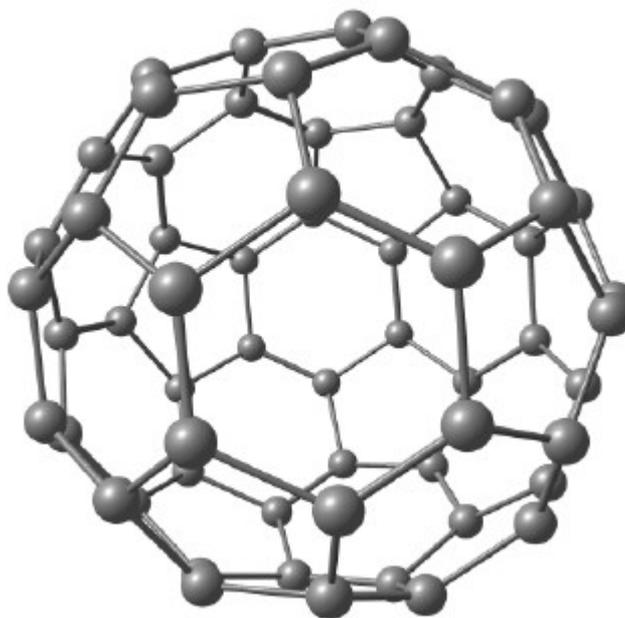


Figura 2.1. Representação do Fulereo

2.1.3- Representação das estruturas de carbono de paredes simples:

Dentre as geometrias nanoestruturadas, os nanotubos são os mais representativos e vem sendo estudados em larga escala. Eles se organizam com cadeias de moléculas em forma de tubos lineares ou não lineares de alturas, diâmetros variados e também quanto a quiralidade, que é o arranjo dos átomos nas paredes desse nanotubo. Na figura 2.2 pode ser demonstradas os tipos de nanotubos, que podem se configurar em forma de armchair, de zigzag ou quiral de acordo com sentido de enrolamento da folha de grafite.

Segundo Barros et. al, os nanotubos de carbono podem ser melhor descritos a partir da estrutura do grafite. Tomando uma folha de grafite, denominada *grafeno*, um nanotubo pode ser considerado um grafeno “enrolado” em torno de um certo eixo de simetria. Este arranjo é altamente simétrico e, para descrevê-lo, pode-se adotar o “caminho inverso” da definição acima e “desenrolar” a folha que forma o nanotubo. É possível, assim, definir um vetor **Ch** denominado *vetor quiral*, que une dois pontos cristalograficamente equivalentes ao longo da circunferência do tubo, representado na base dos vetores de rede do grafeno, conforme mostra a Figura 2.2. (BARROS 2009).

$$\mathbf{Ch} = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2$$

Equação 1.1

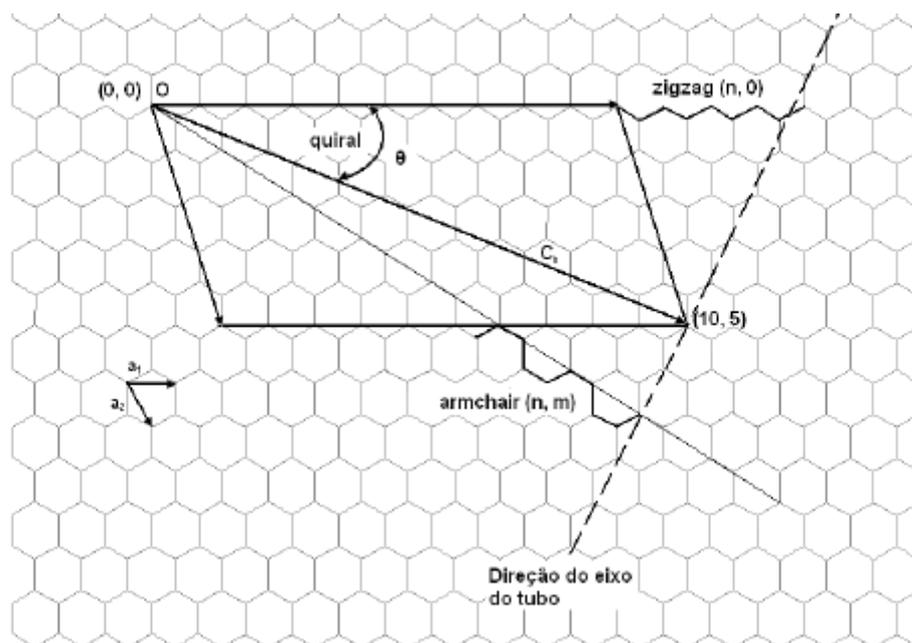


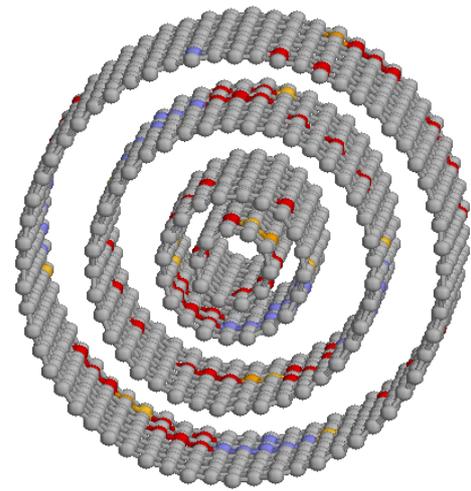
Figura 2.2: Representação de como podem ser construídos os nanotubos de carbono em forma de zigzag e armchair e quirais. (VARGAS 2009).

De acordo com a construção do vetor quiral, os nanotubos recebem denominações especiais: nanotubos (x, x) são denominados nanotubos *armchair*, enquanto nanotubos $(x, 0)$ são denominados *zigzag*. Se $x \neq y \neq 0$ são formados os nanotubos quirais. O vetor quiral representa de modo apropriado as características dos nanotubos, desde suas propriedades estruturais, como seu diâmetro, até suas propriedades eletrônicas, como o fato deste nanotubo ser semiconductor ou metálico.

Todo nanotubo de um modo geral pode ser caracterizado por ter uma única camada, Single Wall Nanotube (SWNT), ou múltiplas camadas, Multi Walls Nanotubes (MWNTs). As representações dos nanotubos da Figura 2.3 foram obtidos através de linguagem de programação SHELL BASH, para exemplificar esse fato.



(a)



(b)

Figura 2.3: (a) Representação de um nanotubo de parede simples (SWNT), (b) Representação de um nanotubo de múltiplas paredes (MWNT).

3- CRISTAL DE ÓXIDO DE ZINCO.

Trata-se de um composto inorgânico. Geralmente aparece como um pó branco, praticamente insolúvel em água ou álcool e solúvel em ácidos ou bases. Sendo muito utilizado como aditivo em vários materiais e produtos, tais como plástico, cerâmica, vidro, cimento, borracha, lubrificantes, adesivos, selantes, na pigmentação de alimentos (fonte de nutriente Zn), baterias, ferrita retardadores de fogo, fitas de primeiros socorros. Presente em toda crosta terrestre como “zincite” mineral composto de óxido de zinco. (HALL, W. L 1970).

Os compostos de óxido de zinco são muito usados como pigmento não tóxicos para tintas e em algumas borrachas e plásticos como estabilizadores. São utilizados em cremes e pomadas devido às propriedades adstringentes. (FREIRE 2009).

Segundo Moraes et. al. a forma cristalina do óxido de zinco era conhecida apenas como wurtzita observada na Figura 3.1, mas com os estudos, foram descobertas uma grande variação de nanoestruturas com várias morfologias, tais como: nanofios, nanobastões, nanofitas, nanocabos e nanotubos. (MORAES 2008).

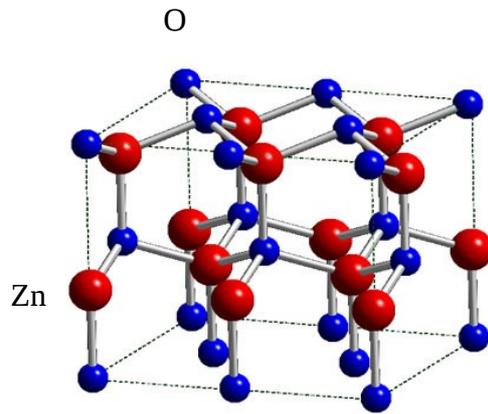


Figura3.1: Representação de Cristais de ZnO na forma de wurtzita. (G. P. da Silva – 2008).

4- NANOTUBOS DE ÓXIDO DE ZINCO.

Rodrigues et. al., afirma que o ZnO nanoestruturado possui vantagens promissoras na sua aplicação em biosensores por possuir alta área superficial, boa estabilidade química e rápida resposta eletroquímica. Dentre a grande variedade de biosensores, é possível destacar o mais popular, o sensor de glicose que tem sido aplicado no monitoramento da diabetes. (RODRIGUES 2010).

Na Figura 4.1, tem-se a representação de três tipos de nanotubos de ZnO nas formas armchair, zigzag e quiral. Mas é sabido que existem outros tipos de nanotubos tais como: de múltiplas paredes, curvos, bifurcados, entre outros.

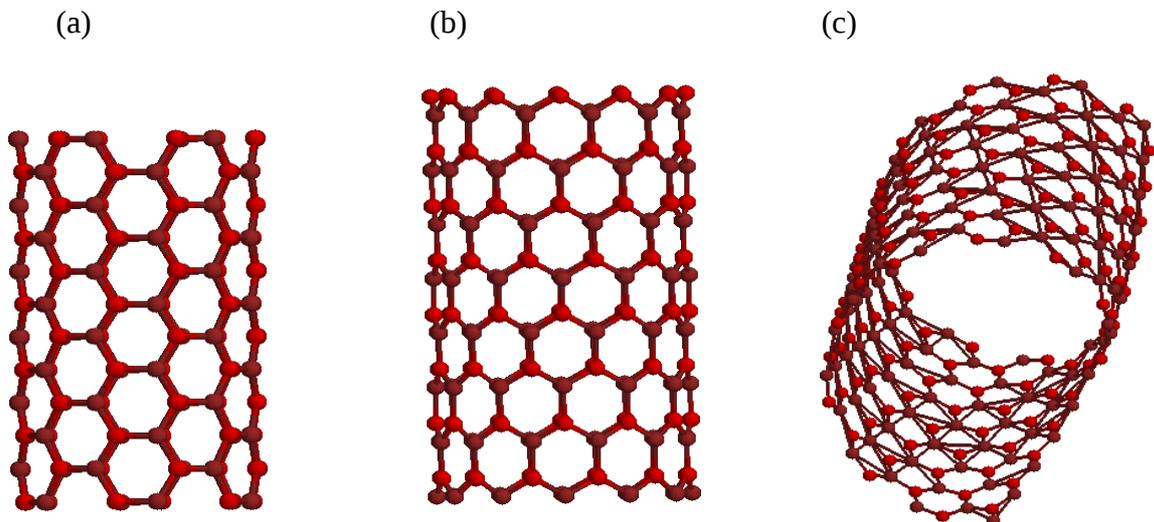


Figura 4.1: (a) Representação do nanotubo de óxido de zinco na forma de armchair; (b) em forma de zigzag; (c) na configuração quiral.

Os nanotubos de óxido de zinco possuem propriedades semicondutoras , piezoelétricas,

ópticas e catalíticas, bem como na aplicações de sensores de gás varistores devido às suas propriedades eletrônicas e estruturais. Por isto, que o estudo dessa nanoestrutura cresceu nos últimos tempos, bem como sua aplicabilidade na elaboração de novos materiais nanométricos. (WU, J 2002)

Segundo CHEN, S J, LIU Y C e LU, Y M, nanoestruturas de óxido de zinco foram sintetizadas experimentalmente dando origem a estruturas com várias morfologias. Esta propriedade pode ser observada, para a compreensão de características físicas tal como a capacidade condutora destes nano materiais. Sendo observado uma diferença pequena entre o HOMO e o LUMO que é característico de materiais semicondutores e em alguns casos condutores. (CHEN, S J, LIU Y C e LU, Y. M. 2006).

As características de condutividade, semi condutividade, supercondutividade podem ser moldadas no nanotubo de óxido de zinco, bastando para isso mudar a forma, o diâmetro e as alturas dessas estruturas. Desta forma a propriedade necessária para criação de um novo material nano tecnológico pode ser obtida não somente pela composição química mais também pela manipulação da forma, diâmetro e alturas dos nanotubos.

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 mostram microscopias de nanotubos de óxido de zinco sintetizados através do método experimental de arraste em fase de vapor entre outros.

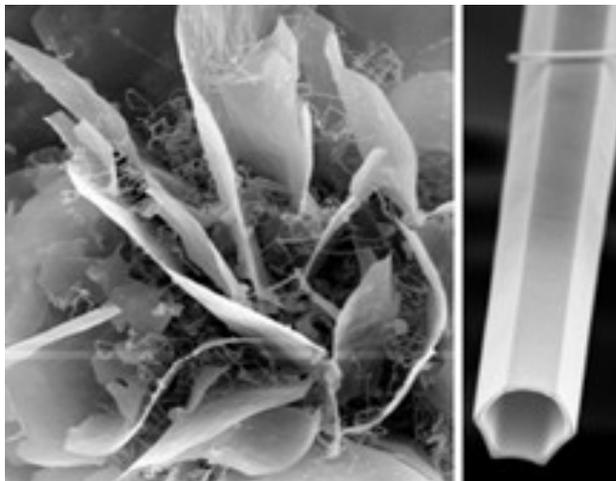


Figura 4.2: Micrografia de nanotubo de Óxido de Zinco, usando ouro como catalisador. (P. X. Gao, C. S. Lao, Y. Ding and Z. L. Wang, 2005).

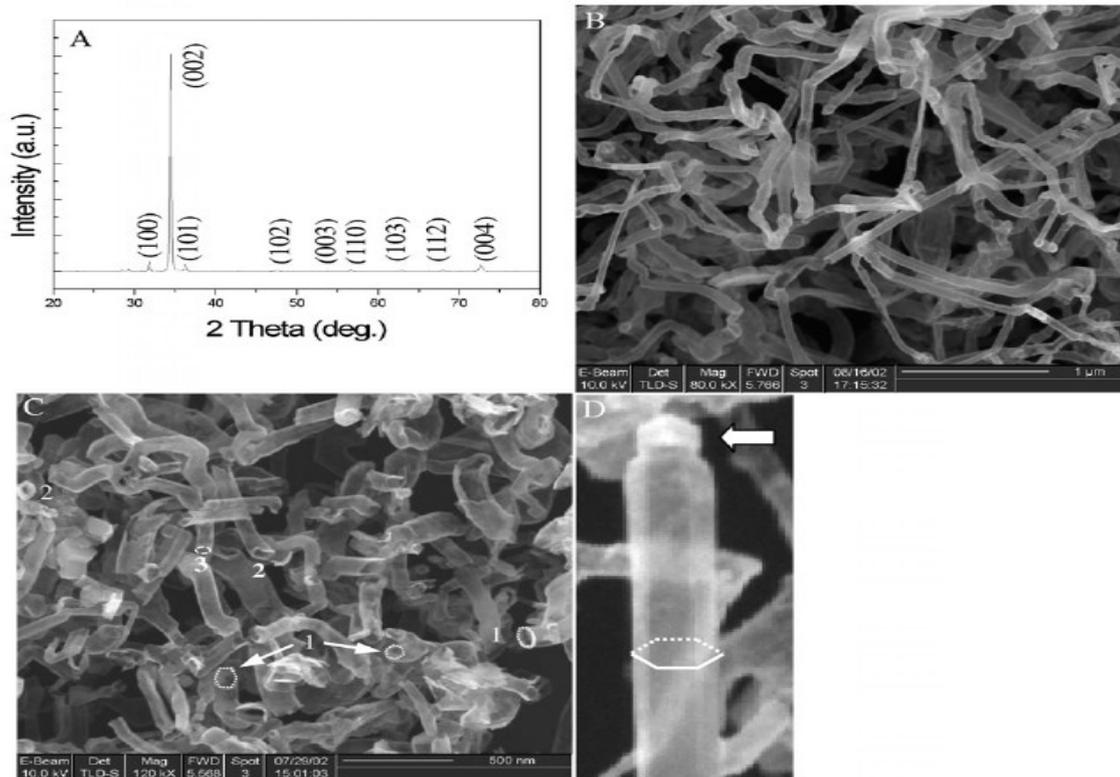


Figura 4.3. Estruturas tubulares de óxido de zinco em escala nanométrica. (A) Crescimento de Nanotubos de ZnO. (B) Grande número de nanotubos ocos ZnO. (C) Nanotubos de ZnO com pontas quebradas. (D) Alta ampliação da imagem de nanotubo de ZnO. (WANG LIN ZHONG 2007).

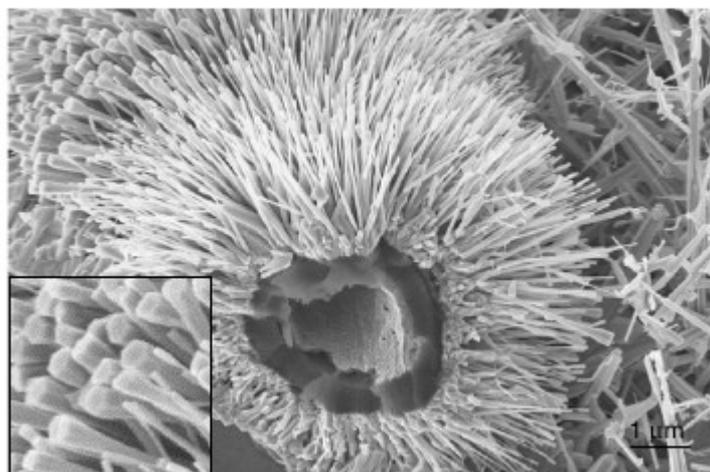


Figura 4.4: Microscopia de nanofios e nanofitas. (KONG X. Y 2003)

5- MÉTODOS QUÂNTICOS.

Os programas utilizados na química computacional são baseados em diferentes métodos de

química quântica que resolvem a equação de Schrödinger, associada a um hamiltoniano molecular.

Os estudos dos nanotubos de óxido de zinco foram realizados utilizando-se métodos da mecânica quântica semi-empíricos, MNDO e AM1 e ab initio, Hartree Fock – HF, 3-21G e HUZINAGA. Para a aplicação do método Ab initio, foram utilizadas as estruturas otimizadas pelos métodos semi-empíricos MNDO e AM1 que obtiveram conformações de menor energia.

5.1- A equação de Schrödinger

De acordo com a mecânica quântica, a equação de Schrödinger não relativística possui solução apenas para sistemas simples como o átomo de hidrogênio, para sistemas maiores ela não deve ser aplicada pois não possui solução exata.

A equação de Schrödinger para um sistema de i elétrons e A núcleos descritos pelos vetores posição r_i e R_A , respectivamente, pode ser escrita conforme mostrado na Equação (5.1) (SZABO; OSTLUND 1996).

$$H\psi(r_i, R_A) = E\psi(r_i, R_A) \quad (5.1)$$

Com o Hamiltoniano H dado por:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5.2)$$

A equação 5.2, tem M_A como a razão da massa do núcleo A com a massa de um elétron e Z_A é o número atômico do núcleo A . O operador Laplaciano ∇_i^2 e ∇_A^2 envolve a diferenciação com respeito às coordenadas do enésimo elétron e núcleo, respectivamente. O primeiro termo corresponde ao operador para a energia cinética dos elétrons; o segundo trata o operador para a energia cinética do núcleo; o terceiro está relacionado a atração entre elétrons e núcleos; o quarto termo representa a repulsão entre elétrons e o quinto e último termo refere-se a repulsão entre núcleos. (SZABO; OSTLUND 1996).

A equação de Schrödinger para resolução de sistemas com muitos corpos pode ser construída, mas não é factível para esses sistemas, sendo necessário fazer algumas aproximações.

5.1.1- Aproximação de Born-Oppenheimer

Um das aproximações da equação de Schrödinger é a de Born-Oppenheimer. Trata-se do desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nuclear. Devido ao fato do núcleo possuir massa muito maior que a dos elétrons, e conseqüentemente possuir velocidade muito menor, o núcleo age sobre os elétrons como se fosse uma nuvem de carga, enquanto que os elétrons sentem o núcleo como se este estivesse estático. Desta forma os elétrons adaptam-se instantaneamente a qualquer posição dos núcleos. Sem este desacoplamento se torna impossível esta aproximação, por serem irresolúveis sistemas com mais de dois corpos.

Com essa aproximação, a energia cinética do núcleo pode ser desprezada e a repulsão entre os núcleos pode ser considerada uma constante. Qualquer constante adicionada ao operador apenas inclui termos nos autovalores, mas não tem termos nas autofunções. Os termos que permanecem no Hamiltoniano são chamados de Hamiltonianos eletrônicos, conforme representado na Equação 3.3 (SZABO; OSTLUND 1996).

$$H_{\text{eletrônico}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.3)$$

Quando se utiliza o Hamiltoniano eletrônico, teremos uma função de onda eletrônica, que descreve o movimento dos elétrons dependente das coordenadas eletrônicas e nucleares. Esta dependência das coordenadas nucleares, significa que para cada um dos diferente arranjos nucleares, existe uma função de onda eletrônica. Assim sendo, a energia total para núcleos fixos também deve incluir a constante de repulsão nuclear como mostrado na equação 5.4 (SZABO; OSTLUND 1996).

$$\mathcal{E}_{\text{total}} = \mathcal{E}_{\text{eletrônico}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5.4)$$

Com isso é possível resolver o movimento do núcleo sobre as mesmas considerações usadas para formulação do Hamiltoniano eletrônico. É sabido que os núcleos movem-se muito mais lento que os elétrons é possível então escrever a Equação 5.2 inserindo as coordenadas eletrônicas como valores médios em relação a função de onda eletrônica. O Hamiltoniano nuclear para o movimento do núcleo sobre o campo médio dos elétrons como está representado na Equação 5.5.

$$H_{\text{nuclear}} = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{\text{total}}(\{R_A\}) \quad (5.5)$$

5.2- Teoria de Hartree-Fock.

O método de Hartree-Fock (HF) é outra forma de aproximação das equações da mecânica quântica. O método HF, resolve a equação de Schrödinger independente do tempo para moléculas isoladas, tanto em seu estado fundamental como em estados excitados. A interação de um único elétron em um problema de muitos corpos com o resto dos elétrons do sistema se aproxima mediando-o como uma interação entre dois corpos, após aplicar a aproximação de Born-Oppenheimer. Desta forma obtêm-se uma aproximação da energia total da molécula.

Nesta aproximação de Hartree, é possível reduzir um problema de n elétrons para um de apenas um elétron que se move sob influência de um campo médio gerado pelos demais. Então utiliza-se o princípio de separação de variáveis e representa-se a função de onda com n elétrons como o produto de n funções de onda de um elétron. Daí chama-se cada função de onda de orbital molecular e o produto destas funções é chamado de produto de Hartree. Esta aproximação resulta em um sistema de n equações lineares podendo ser escrita como de n operadores eletrônicos, conforme pode ser observado na Equação 5.6 (CARVALHO 2004).

$$H_{\text{eletrônico}} = \sum H^i_{\text{eletrônico}} \quad (5.6)$$

Assim o Hamiltoniano eletrônico fica dependendo apenas das coordenadas espaciais dos elétrons sendo necessário para completar a descrição acrescentar o spin eletrônico. Assim deveremos inserir duas funções $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, correspondendo respectivamente ao spin alto e baixo. Sendo assim, multiplicando-se o orbital molecular por $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ estaremos inserindo o spin eletrônico como parte da função de onda, sendo denominada como uma função spin-orbital. Onde teremos as funções de spin chamadas de spin-orbital onde estes spins são ortonormais, que são funções magnéticas tipicamente de espaço e as funções spin-orbital dos elétrons são anti-simétricas, satisfazendo com isso o Princípio da Exclusão de Pauli. Daí tem-se a função de onda para dois elétrons tal qual se mostra a Equação 5.7 (CARVALHO 2004).

$$\psi(\vec{r}) = \varphi_1(\vec{r}_1)\alpha(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\beta(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2)\alpha(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1)\beta(\vec{r}_1) \quad (5.7)$$

A função de onda anti-simétrica então, poderá ser refeita na forma de um determinante como mostrado na Equação 3.8, sendo está a forma de representar a função de onda chamada de determinante de Slater. (CARVALHO 2004; SZABO; OSTLUND 1996).

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1)\alpha(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_1)\beta(\vec{r}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2)\alpha(\vec{r}_2) & \varphi_1(\vec{r}_2)\beta(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \quad (5.8)$$

O termo $2^{-1/2}$, é um fator de normalização, de modo que o uso do determinante como gerador de uma função de onda garante a anti simetria com respeito ao intercâmbio de partículas, assim como a impossibilidade de que duas partículas esteja no mesmo estado quântico. Assim pode-se escrever para um sistema contendo n elétrons ocupando n orbitais de spin, sem contudo especificar que elétron está em cada orbital. Portanto, tem-se uma mistura de todos os possíveis elétrons em todos os possíveis estados como mostrado na Equação 5.9 (SZABO; OSLUTD 1996).

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1)\alpha(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_1)\beta(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_n(\vec{r}_1)\beta(\vec{r}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2)\alpha(\vec{r}_2) & \varphi_1(\vec{r}_2)\beta(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_n(\vec{r}_2)\beta(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_n)\alpha(\vec{r}_n) & \varphi_1(\vec{r}_n)\beta(\vec{r}_n) & \dots & \varphi_n(\vec{r}_n)\beta(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (5.9)$$

Se o sistema de interesse possuir um par de elétrons e o estado eletrônico for de camada fechada, é conveniente fazer a restrição de que cada orbital espacial seja associado a dois elétrons um com spin α e outro com spin β , nesse caso o método é chamado de Hartree-Fock Restrito (RHF). Quando não se aplica nenhuma restrição na função de onda é chamada de UHF (Unrestricted Hartree-Fock) tratando-se de elétrons desemparelhados, de camada aberta.(SANTOS 2000).

Se dois átomos são diferentes poderemos incluir um fato que leva em conta que os dois orbitais atômicos não contribuem para a formação dos orbitais moleculares. Com isto teremos como resultado duas funções de onda de orbitais moleculares, uma de adição e outra de subtração. Sabendo-se que o quadrado da função de onda para um elétron nos dá informação a cerca da probabilidade de encontrar esse elétron em várias regiões do espaço. Quando isso ocorre, é possível

obter informações a cerca da densidade de probabilidade para um elétron ocupando aquele orbital molecular e a partir dessas informações as superfícies limites correspondentes e também os níveis energéticos podem ser encontrados. Esse método é conhecido como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) que está expressa abaixo na equação 5.10. As funções de base mais utilizadas são do tipo gaussianas. (CARVALHO 2004, SANTOS 2000).

$$\Phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (5.10)$$

A energia eletrônica é expressa como uma função dos parâmetros variacionais da função de onda, os coeficientes dos orbitais moleculares. Portanto para otimizar a função de onda é necessário encontrar o ponto estacionário de energia em relação aos orbitais moleculares. Para encontrar os coeficientes dos orbitais moleculares, deveremos utilizar o método variacional. Em que para uma função normalizada, a energia da função de onda é o limite superior para a energia do estado fundamental. Usando-se o princípio variacional, os coeficientes de expansão dos orbitais moleculares são obtidos através da equação de Hartree-Fock-Roothaan, que pode ser visualizada na forma matricial na Equação 5.11 (SANTOS 2000)

$$FC = SC \varepsilon \quad (5.11)$$

Onde ε é uma matriz diagonal, composta por elementos ε_i que é a energia para um elétron no orbital X_i , e F é a matriz de Fock, que é o efeito médio do campo de todos os elétrons sobre um elétron que ocupa um orbital qualquer. (SANTOS 2000).

Quando aplicadas a moléculas ou sólidos em contraste a átomos isolados, soluções numéricas das equações de Hartree-Fock (HF) tornam-se impraticáveis. Assim Roothaan e Hall sugeriram uma reformulação das equações de HF usando um conjunto de funções de base para expandir a parte espacial dos spin-orbitais. A equação de Roothaan por um processo iterativo em que defini-se um conjunto de bases e o utiliza para calcular os elementos da matriz de Fock e com isso resolver a equação de Hartree-Fock-Roothaan, calculando-se um conjunto de energias ε_i , que são utilizadas para obter os coeficientes da equação de Roothaan. Obtendo-se esses coeficientes, uma nova matriz de Fock é montada e o processo é repetido até que não apresente alterações nos valores obtidos para as energias ε_i e coeficientes c , até que se obtenha uma convergência. Sendo esse processo conhecido como método do campo auto-consistente (SCF – Self Consistent Field) (CARVALHO 2004).

5.3- A Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Prever propriedades moleculares quantitativamente ou tendências qualitativas dessas propriedades e explicar a natureza da ligação química está entre os principais objetivos da química quântica. Considerando-se esses interesses a moderna Teoria do Funcional de Densidade (DFT – Density Functional Theory) emergiu como uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e semi-empíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares. (MORGON, CUSTÓDIO 1994).

Criada em 1964 a partir de um trabalho de Hohenberg e Kohn a Teoria do Funcional de Densidade afirma que a energia eletrônica do estado fundamental e outras propriedades moleculares são determinadas usando-se a densidade eletrônica ρ como variável básica. Com isso a energia do estado fundamental é uma funcional de densidade (PARR 1989).

Os teoremas de Hohenberg e Kohn tratou a energia total nuclear eletrônica E_0 e todas as propriedades de estado fundamental de um sistema fica univocamente determinada pela densidade eletrônica de estado fundamental. Os teoremas afirmam que se n elétrons movem-se em um potencial externo $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ gerado pela interação entre estes elétrons e os núcleos, ou quaisquer campos externos, assim teremos este potencial conforme mostrado na Equação 5.12 (PARR, CARVALHO 2004).

$$v_{\text{ext}} = - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (5.12)$$

Um sistema com muitos elétrons na presença de um potencial externo dará uma energia total que pode ser escrita com um funcional da densidade eletrônica como na Equação 5.13 (PARR, CARVALHO 2004).

$$E[\rho(\vec{r})] = \int d^3(\vec{r}) \{ v_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho(\vec{r})] \} \quad (5.13)$$

Onde o termo $F[\rho(\vec{r})]$ é um funcional universal da densidade e independe do potencial externo $v_{\text{ext}}(\vec{r})$, desta forma, se a densidade $\rho_0(\vec{r})$ é conhecida, o potencial que gera e a energia do estado fundamental $E_0(\vec{r})$ podem ser calculados também. (PARR 1996; CARVALHO 2004).

Assim através de um processo de minimização variacional sobre a densidade eletrônica de carga é possível obter o valor mínimo de $E[\rho(\vec{r})]$ que será E_0 . (PARR 1996; CARVALHO 2004).

O teorema de Hohenberg-Kohn, não possui solução explícita para o funcional universal de densidade, então Kohn-Shan postularam que o $F[\rho(\vec{r})]$ poderia ser composta pela soma das contribuições dadas pela Equação 5.14. (PARR 1996, CARVALHO 2004).

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + e^2/2 \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}', \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (5.14)$$

Onde o termo $T[\rho(\vec{r})]$ está relacionado com a energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem com densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. O termo $e^2/2 \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}', \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$

representa a interação coulombiana entre os elétrons, e o termo $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ corresponde à energia do funcional de troca e correlação (exchange-correlation). (PARR, CARVALHO).

Assim a energia de troca e correlação fornece duas correções, a primeira devido ao Princípio da Exclusão de Pauli, que considera a propriedade anti-simétrica das funções de onda que representam os elétrons, dando origem a interação de troca (exchange). A segunda ocorre devido ao movimento correlacionado dos elétrons, de onda e deriva o nome energia de correlação (correlation). (PARR 1996, CARVALHO 2004).

5.4- Método MNDO.

A busca constante por métodos que cada vez viessem descrever melhor propriedades moleculares fez com que os pesquisadores da época buscassem um novo método capaz de calcular propriedades de interesse com recurso computacional, tais como energia de ligação, momento de dipolo, calor de formação, barreiras rotacionais, entre outros.

Foi elaborado o método semi-empírico MNDO (Modified Neglect of differential Overlap). Para integrais diatômicas de repulsão eletrônica utiliza-se 22 tipos distintos para cada par de átomos pesados. Essas integrais representam a energia de duas distribuições de densidades eletrônicas interagindo entre si, multiplicando-se dois orbitais, cada um localizado em um átomo. Assim cada produto é representado por quatro tipos distintos de distribuição de densidades eletrônicas, compostas por cargas pontuais: com uma carga (monopolo), duas cargas (dipolo), quadruplo linear (três cargas) e quadruplo quadrado (quatro cargas). Contudo, neste método as integrais monoatômicas de repulsão são dados experimentais. (SIMAS, A M E ROCHA, G B 1930).

5.5- Método AM1

O método AM1 (Austin Model 1) elaborado em 1984, surgiu para solucionar o problema do MNDO de não reconhecer ligações fracas e de dar maior ênfase às energias de ativação, teve como

grande inovação a inclusão de gaussianas esféricas nas integrais de repulsão núcleo-núcleo.

A margem de erro do método AM1 são menores que do método MNDO devido às funções gaussianas tornando-se possível descrever as ligações de hidrogênio. Contudo, haviam erros remanescentes que poderiam ser atribuídos a um estabelecimentos de parâmetros incompletos. A dificuldade das técnicas de otimização é que se busca um mínimo global em uma hiper superfície de dezenas de dezenas de dimensões, sendo que em alguns casos o que se encontra é um mínimo local aceitável. (MORAES 2008).

6- METODOLOGIA

A metodologia utilizada nas construções e nas análises dos nanotubos de óxido de zinco nas formas armchair, zigzag e formas planas com a mesma configuração foram utilizados os seguintes métodos da química computacional: Os métodos Semi-empíricos MNDO e AM1, Ab initio Hartree-Fock-HF utilizando as bases 3-21G e HUZINAGA.

Dentre os modelos de nanotubos gerados e otimizados foram escolhidos modelos, na configuração armchair, zigzag e formas plana. Variando-se os alturas e os diâmetros de cada estrutura.

Para obtenção das geometrias foram elaborados algoritmos usando linguagem de programação do SHELL BASH, na qual foram gerados os inputs em seu estado inicial, esta mesma metodologia foi utilizada na elaboração das estruturas planas.

Para geração das estruturas na forma armchair utilizou a distância de ligação (d) da equação 6.1 sobre uma circunferência de raio (ra) como pode ser observado na equação 6.2 como observado na Figura 6.1. Tal que:

$$d_{\text{chair}} = d_{\text{ZnO}} + d_{\text{ZnO}} \cos\pi/3 \quad (6.1)$$

$$ra = \frac{d_{\text{chair}}}{\sqrt{2 - 2\cos 2\pi/n}} \quad (6.2)$$

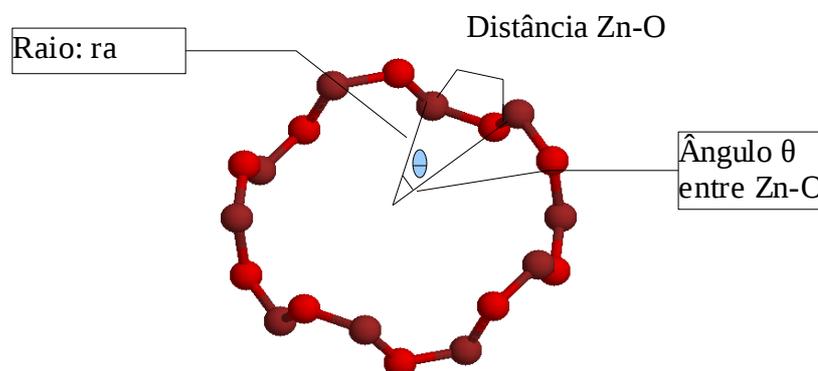


Figura 6.1: Representação esquemática da distância, ângulo e raio entre Zinco e Oxigênio.

Onde (m) é o número de níveis e (n) o número de átomos por nível.

Para geração das estruturas em forma de zigzag tem-se a distância de ligação (d) dada pela equação 6.3 e a circunferência de raio (ra) dada pela equação 6.2. De tal modo que,

$$d_{zig} = d_{ZnO} + d_{ZnO} \cos \pi/6 \quad (6.3)$$

Para encontrar o número de átomos de tais nanotubos pode-se utilizar a equação 6.4.

$$N^{\circ} \text{ de átomos do nanotubo ZnO} = (n * m) * 2 \quad (6.4)$$

Assim foram feitas otimizações de todas as estruturas para observar evolução do valor da energia no processo de otimização e a comparação desta energia com as estruturas planas. Em consequência as estruturas variam suas conformações iniciais, sendo que os nanotubos armchair às encontram em um tempo computacional menor que os nanotubos em forma de zigzag. Foram otimizadas cerca de 1200 estrutura armchair e 800 estruturas na forma zigzag.

6.1- Geração das geometrias dos nanotubos de óxido de zinco armchair.

As coordenadas espaciais dos nanotubos de óxido de zinco na forma armchair foram obtidas com a distribuição dos átomos de oxigênio e zinco sobre uma circunferência que terá a configuração armchair como pode ser observado no crescimento dessas estruturas na figura 6.2. Após a obtenção do primeiro nível, é possível obter os demais níveis transladando perpendicularmente sobre o nível anterior.

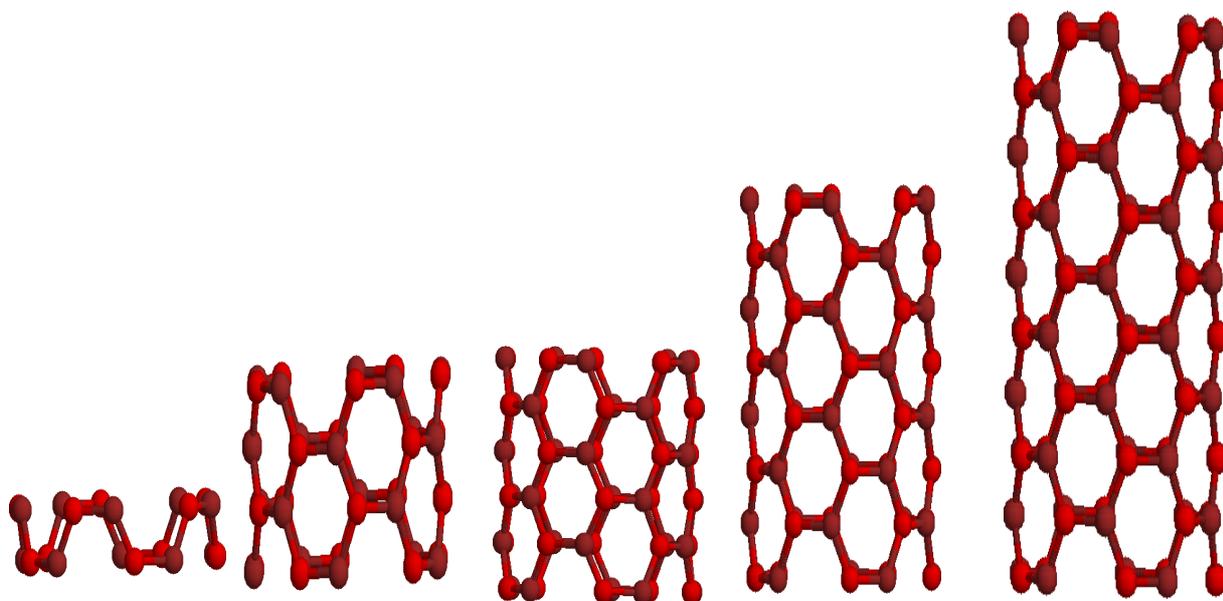


Figura 6.2: Representação de modelos de nanotubos de óxido de zinco na forma armchair com níveis diferentes e mesmo diâmetro.

6.2- Geração das geometrias dos nanotubos de óxido de zinco em zigzag

Para geração dos nanotubos de óxido de zinco em forma de zigzag foi utilizada a mesma metodologia, mudando-se com isso o sentido de enrolamento do nanotubo para mudar a quiralidade da estrutura. Na Figura 6.3 tem-se o modelos de nanotubos zigzag sendo observada nível a nível.

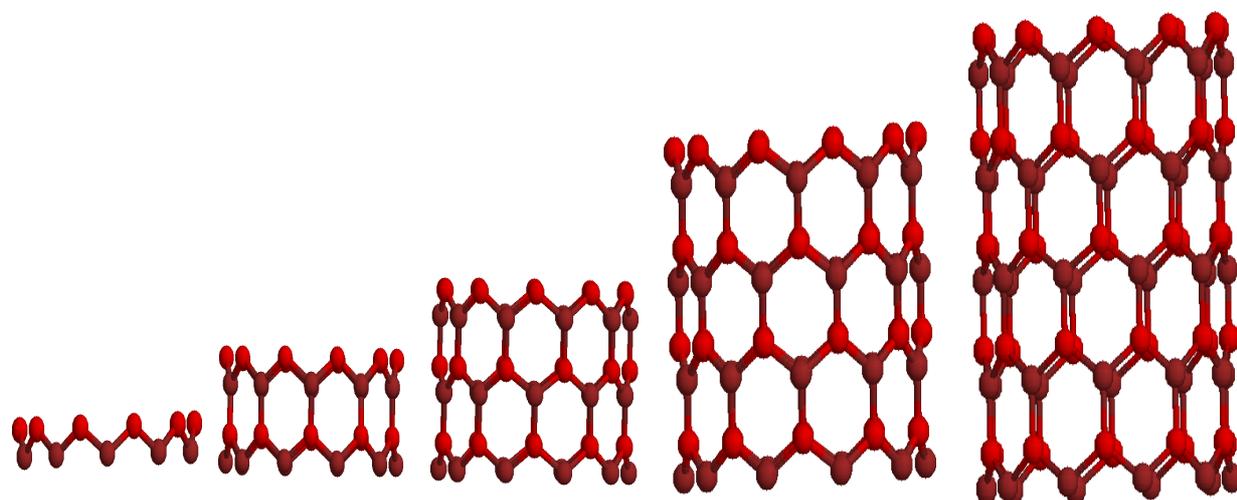


Figura 6.3: Representação de modelos de nanotubos de óxido de zinco em forma de zigzag com níveis diferentes e mesmo diâmetro.

Observar-se que as duas configurações (armchair e zigzag) possuem alturas e diâmetros diferentes, para os nanotubos de óxido de zinco com mesmo número de átomos e níveis.

Isso se deve ao fato das estruturas em forma de zigzag possuírem maior número de átomos

em sua base o que pode ser observado na figura 6.4.

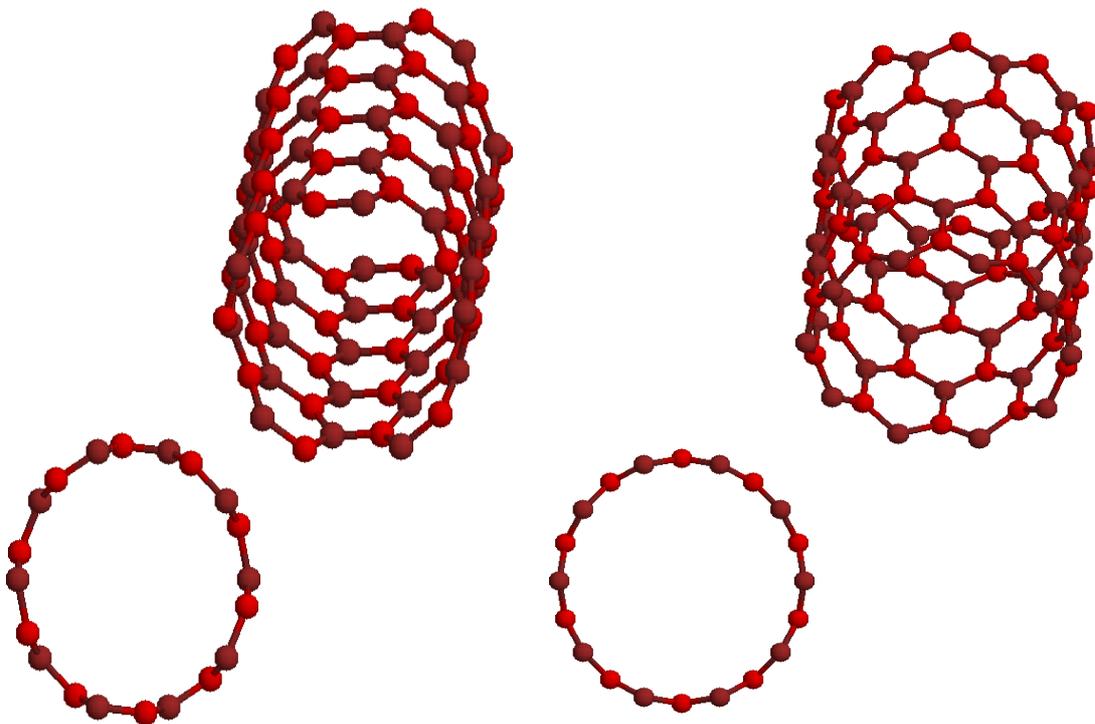


Figura 6.4: Comparação dos diâmetros e alturas nos nanotubos de óxido de zinco armchair e zigzag $Zn_{50}O_{50}(10,5)$.

6.3- Processos de otimização das geometrias dos nanotubos de óxido de zinco

Após a obtenção dos nanotubos nas formas armchair e zigzag, bem como a obtenção das estruturas planas com mesma quiralidade as estruturas foram otimizadas utilizando-se a liberação da distância de ligação, ângulo de ligação do ângulo de torção, alternadamente com o intuito de encontrar a configuração mais estável. Foi utilizada uma rotina de estabilização das energias de modo que é gerada uma fila em que a estrutura posterior usa sempre a estrutura anterior como referência.

Por ter mostrado maior estabilidade de energia as rotinas dos nanotubos armchair foram feitas até com 500 etapas de otimização. Já a estrutura em forma de zigzag se mostrou menos estável. Para esse nanotubos foram feitas até 80 etapas de otimizações.

Os métodos utilizados foram os semi-empíricos AM1 e MNDO que são baseados no formalismo Hartree-Fock, mas utilizam várias aproximações e empregam alguns parâmetros obtidos a partir de dados experimentais, sendo que para os cálculos Ab initio foram utilizadas as geometrias otimizadas pelos métodos semi-empíricos de menor energia armchair e zigzag.

Obteve-se os valores das variações das energias dos nanotubos de óxido de zinco em comparação com as estruturas planas de óxido de zinco com mesma quiralidade, ou seja, essa variação mostra a energia necessária para transformar uma estrutura plana em um nanotubo. Na

Figura 6.5 tem-se o enrolamento desta estrutura plana até a formação do nanotubo em questão. Comparou-se as estruturas otimizadas em sua forma plana de menor energia, com estruturas em forma de nanotubo de menor energia.

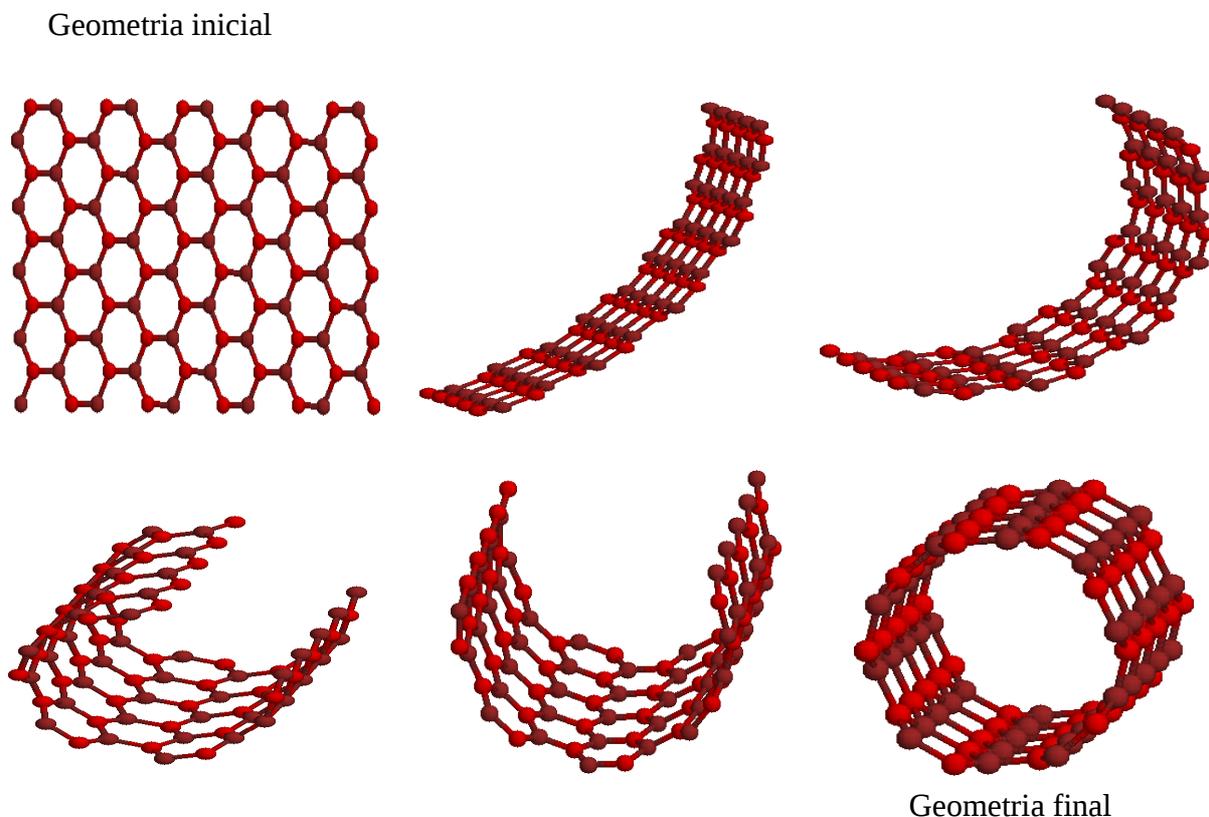


Figura 6.5: Representação do enrolamento da estrutura plana de óxido de zinco em um nanotubo de óxido de zinco.

Calculou-se a energia necessária para transformar uma estrutura plana em um nanotubo, tal valor é obtido como a variação da energia ΔE , tal que, $\Delta E = E_{\text{nanotubo(ZnO)}} - E_{\text{plano}}$.

A propagação para obtenção das coordenadas dos nanotubos de Óxido de Zinco nas formas armchair e zig-zag de diâmetros e alturas variadas utilizando linguagem de programação SHELL SCRIPT.

As estruturas foram otimizadas de modo a buscar a conformação de menor energia utilizando os métodos semi-empírico MNDO, AM1 e Ab-initio HF com bases 3-21G e HUZINAGA.

Para análise da variação da energia foram gerados estruturas planas de mesma quiralidade para comparar com os nanotubos utilizando os métodos semi-empírico AM1, MNDO e Ab-initio Rartree-Fock com bases 3-21G e HUZINAGA, analisando também as contribuições dos átomos em relação à carga e dipolo bem como a análise do HOMO-LUMO de cada estrutura estudada.

Foi observado, que no processo de otimização as estruturas alteram sua conformação inicial mudando os diâmetros das extremidades e do meio. Após análise dos diâmetros dos nanotubos de Óxido de Zinco, foram medidas também as distâncias entre: Oxigênio-Oxigênio e Zinco-Zinco nas formas armchair e zig-zag. Além das distâncias foram feitas as medidas dos ângulos de ligação e torção das várias estruturas otimizadas.

7- RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1- Processos de otimizações dos nanotubos de ZnO.

Após obtenção das estruturas de nanotubos de óxido de zinco através de linguagem de programação SHELL BASH, as geometrias foram otimizadas utilizando a mesma metodologia de VARGAS et. al. para encontrar a conformação de menor energia através do método semi-empírico AM1 e MNDO. As otimizações dos nanotubos de óxido de zinco foram feitas liberando-se alternadamente distância de ligação, ângulo de ligação e ângulo de torção.

	Distância de ligação		Ângulo de ligação		Ângulo de torção		Conectividade		
Zn	1.7554364	1	117.576639	0	74.886939	1	4	3	2
	Solto		Fixo		Solto				
O	1.9367142	1	117.583149	0	-0.212323	1	5	4	3

Nos nanotubos de óxido de zinco na forma armchair, foram feitas aproximadamente 500 etapas de otimizações e para as estruturas em forma de zigzag foram feitas cerca de 100 etapas, para encontrar as conformações de menor energia. (VARGAS 2009).

Para as otimizações, obtêm-se o input inicial e faz-se as variações de tal modo que:

Distância de ligação	Ângulo de ligação	Ângulo de torção
1	0	0
1	1	0
1	0	1
0	0	1
0	1	0
1	0	1

Foi elaborada rotina de otimizações de modo que a geometria posterior toma como base a geometria anterior. Observou-se que ao repetir as seis combinações de liberações das distâncias,

ângulo de ligação e ângulo de torção, a energia total continuou a ceder, ficando próximas de zero com 500 etapas nas estruturas armchair. Nas estruturas zigzag não foi possível utilizar o mesmo número de etapas aplicadas nos nanotubos armchair, pois as mesmas perdem simetria no processo de otimização.

Abaixo temos um input otimizado com a distância de ligação solta, o ângulo de ligação solto e o ângulo de torção fixo.

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 +

DUMP=250000 PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0

nanozig-6-3-ZnO-AM1-SINGLET-c2-110

	Distância de		Ângulo de		Ângulo de		conectividade		
	ligação	solta	ligação	solto	torção	fixo			
Zn	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
O	1.8611664	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
Zn	1.8871971	1	124.368156	1	0.000000	0	3	2	1
Zn	1.9406515	1	109.107840	1	-122.366305	0	4	3	2
O	1.8740060	1	113.382031	1	122.366305	0	5	4	3
Zn	1.8990313	1	117.928345	1	-122.366305	0	6	5	4
O	1.9166828	1	120.131774	1	122.366305	0	7	6	5
Zn	1.9390133	1	116.370983	1	-122.366305	0	8	7	6
O	1.8758827	1	105.615593	1	122.366305	0	9	8	7
Zn	1.9050518	1	117.678834	1	-122.366305	0	10	9	8
O	1.9375571	1	137.540248	1	122.366305	0	11	10	9
Zn	3.6225570	1	116.318275	1	151.183153	0	2	1	3
O	1.9357880	1	90.632174	1	-150.000000	0	13	2	1
Zn	2.2721038	1	125.280709	1	28.816847	0	4	3	2
O	1.9066462	1	120.427342	1	-150.000000	0	15	4	3
Zn	3.4892627	1	123.526321	1	28.816847	0	6	5	4

O	1.9537695	1	90.439232	1	-150.000000	0	17	6	5
Zn	2.3078806	1	121.564969	1	28.816847	0	8	7	6
O	1.9039325	1	123.892723	1	-150.000000	0	19	8	7
Zn	3.3604653	1	134.686724	1	28.816847	0	10	9	8
O	1.9362166	1	95.708770	1	-150.000000	0	21	10	9
Zn	2.3046979	1	107.109993	1	28.816847	0	12	11	10
O	1.9148280	1	121.107588	1	-150.000000	0	23	12	11
Zn	2.1988803	1	111.134853	1	180.000000	0	24	23	12
O	2.0843202	1	87.713277	1	-150.000000	0	25	24	23
Zn	2.1504464	1	86.558478	1	180.000000	0	14	13	2
O	1.9301214	1	113.733256	1	-150.000000	0	27	14	13
Zn	2.1423623	1	114.749494	1	180.000000	0	16	15	4
O	2.0907767	1	86.994195	1	-150.000000	0	29	16	15
Zn	2.1484412	1	86.304364	1	-179.999999	0	18	17	6
O	1.9282545	1	117.564151	1	-150.000000	0	31	18	17
Zn	2.1545437	1	115.745327	1	180.000000	0	20	19	8
O	2.0755789	1	86.843822	1	-150.000000	0	33	20	19
Zn	2.1720576	1	85.111365	1	180.000000	0	22	21	10
O	1.9196867	1	113.908250	1	-150.000000	0	35	22	21

Exemplificando nos nanotubos $Zn_{30}O_{30}(6,5)$ chair e $Zn_{40}O_{40}(8,5)$ chair na forma armchair e dos nanotubos $Zn_{54}O_{54}(9,6)$ zig e $Zn_{50}O_{50}(10,5)$ zig na forma de zigzag conforme as figuras 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7 e 7.8.

7.1.2- Análise gráfica dos processos de otimização dos nanotubos de ZnO na forma armchair utilizando o método AM1.

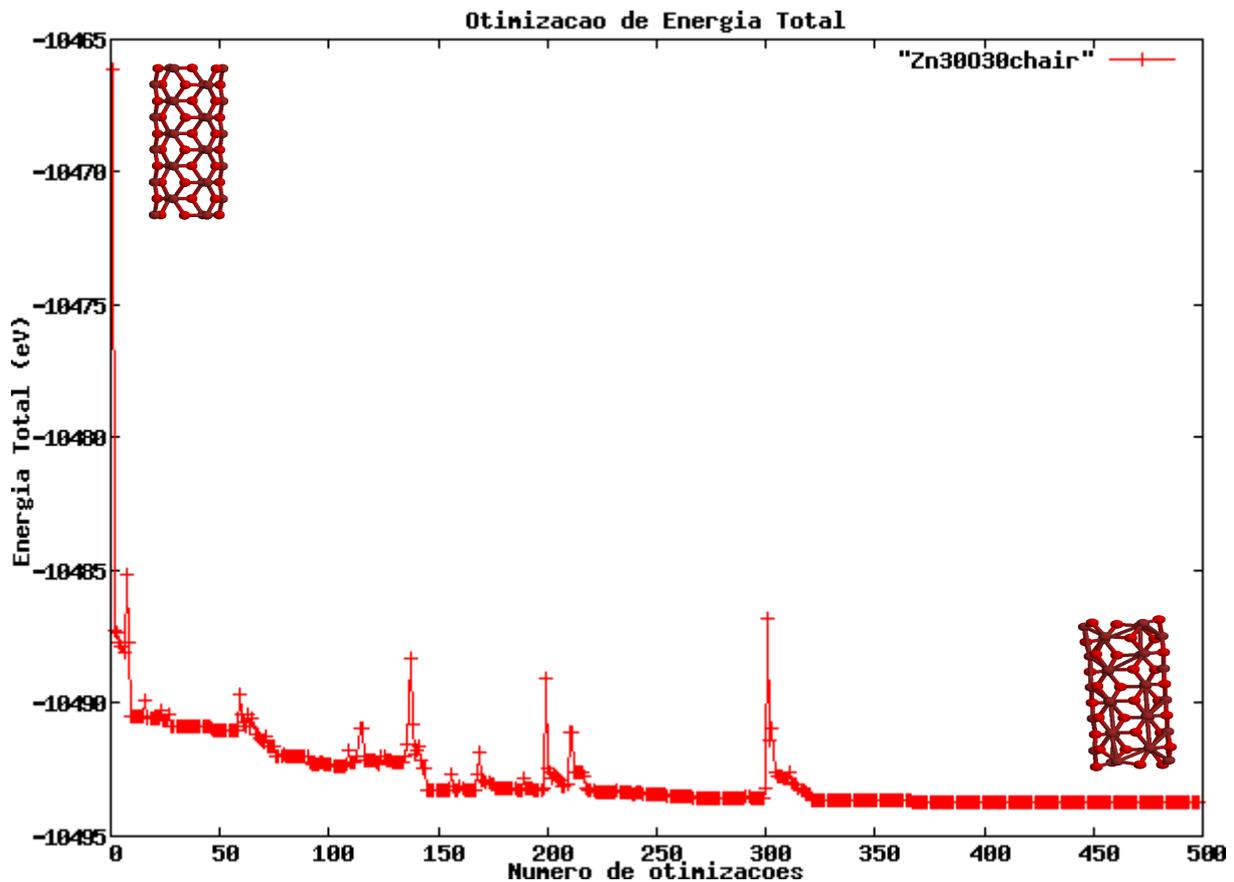


Figura 7.1: Evolução da energia total (eV) do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{30}O_{30}(6,5)chair$ em forma de armchair com 500 otimizações feitas.

Após análise gráfica do nanotubo $Zn_{30}O_{30}(6,5)chair$ observou-se que a cada otimização, a energia foi estabilizando e reduzindo-se na razão de -5 eV de uma etapa para outra, partindo de -10465 eV. A partir da 10^a etapa, a energia já havia reduzido à -10490 eV. Apesar de sofrer alguns picos de oscilação de energia, a partir da 100^a etapa esta diferença foi reduzindo até ficar próxima de zero na 250^a etapa. Na etapa 300^a a energia oscilou para -10487 eV e a partir da etapa 320^a foi observada uma redução da energia. A partir daí a diferença entre as etapas ficaram novamente próxima de zero.

Observou-se que a estrutura $Zn_{30}O_{30}(6,5)chair$ na forma armchair a partir da etapa 100^a reduz sendo que a variação de energia entre as etapas fica em uma taxa de variação mínima, o que demonstra que a estrutura encontrou a conformação mais estável.

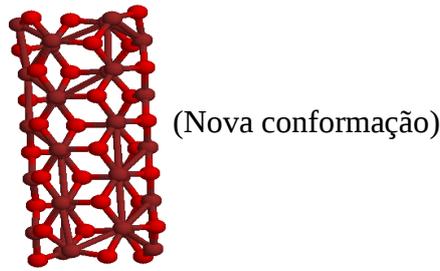


Figura 7.2: Representação do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{30}O_{30}(6,5)chair$ na forma armchair após processo de otimização.

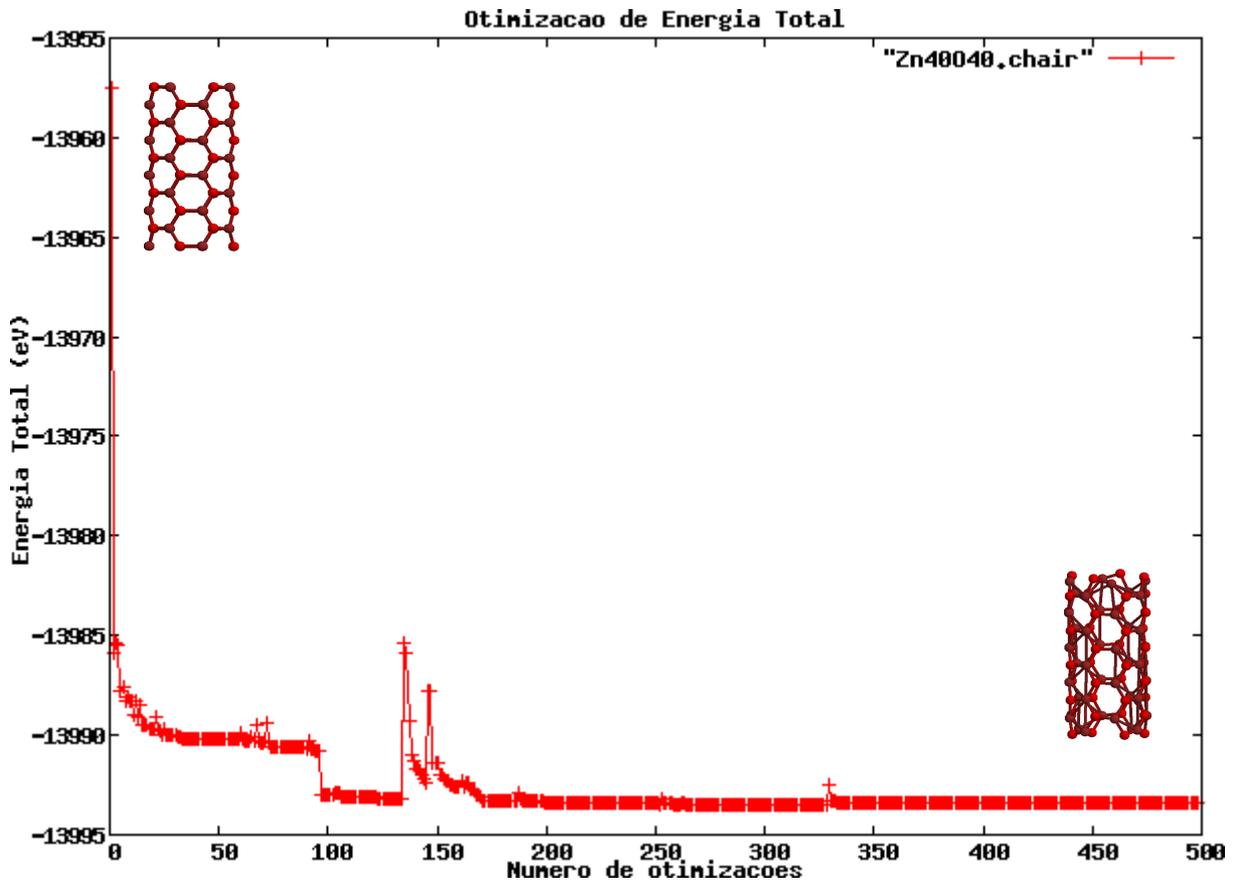


Figura 7.3: Evolução da energia total (eV) do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{40}O_{40}(8,5)chair$ na forma armchair com 500 otimizações feitas.

O nanotubo $Zn_{40}O_{40}(8,5)chair$ da Figura 7.3, obteve menos picos de oscilações de energia no processo e otimização. Calculando-se as variações das energias em cada etapa, foi observado uma diminuição das etapas iniciais na razão de -5 eV e a partir da 100^a etapa a variação da energia ficou próxima de zero, entre 130^a e 150^a a energia sofreu dois picos de energia: o primeiro de -13985 eV e o segundo de -13888 eV, a partir da 200^a etapa a energia estabilizou e permanece estável com uma variação de energia entre as etapas próximas de zero.

Nanoestruturas na forma armchair maiores, obtêm a conformação mais estável, com um

tempo computacional menor, com menores picos de energia e atingindo a conformação mais estável em menos etapas no processo de otimização.

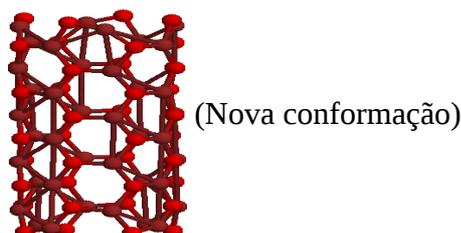


Figura 7.4: Representação do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{40}O_{40}(8,5)$ chair na forma armchair após processo de otimização.

7.1.3- Análise gráfica dos processos de otimização dos nanotubos em forma de zigzag utilizando o método MNDO.

Os nanotubos de ZnO zigzag, são instáveis e grande parte das estruturas não encontram uma conformação de menor energia. As estruturas menores perdem a simetria no processo de otimização e as estruturas maiores encontram uma conformação de menor energia mantendo-se parte de sua simetria.

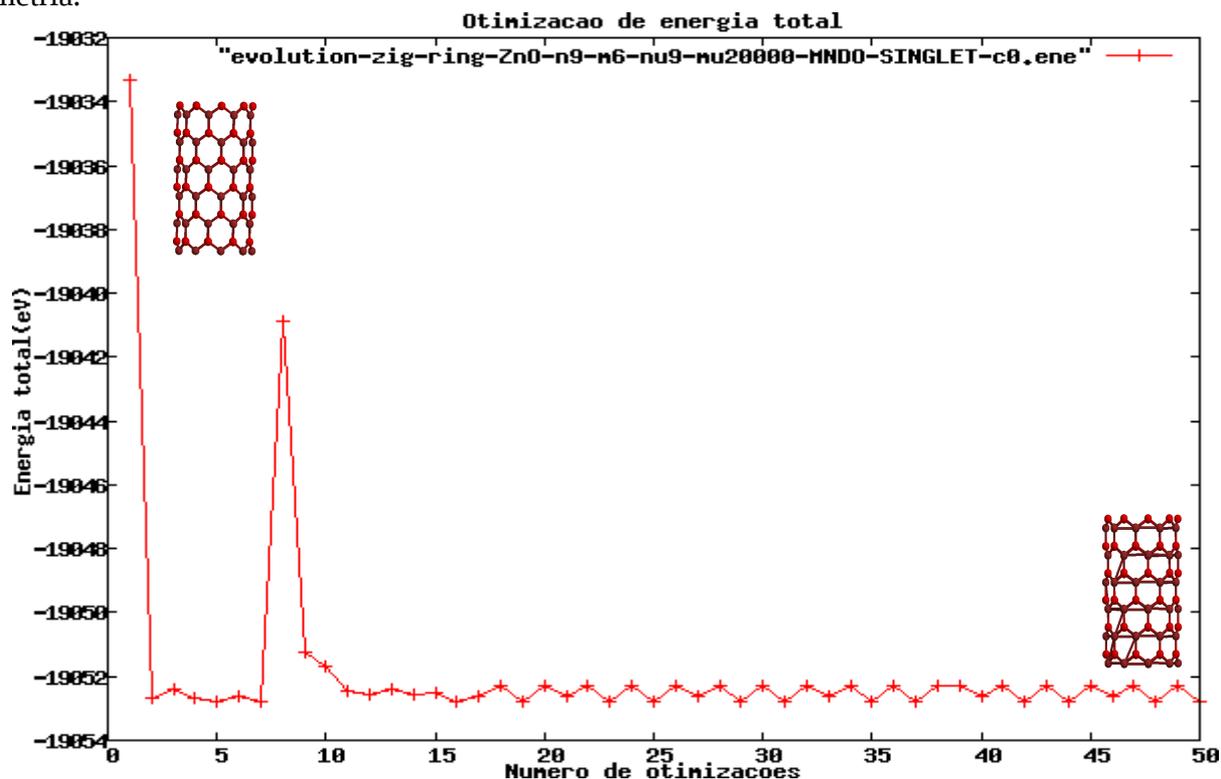


Figura 7.5: Evolução da energia total (eV) do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{54}O_{54}(9,6)$ zig em forma de zigzag com 50 otimizações feitas.

O nanotubo $Zn_{54}O_{54}(9,6)$ zig em forma de zigzag da Figura 7.5 sofre uma queda brusca de energia já na primeira etapa no processo de otimização, e encontra a conformação de menor energia local entre a 3ª e a 5ª etapa, sendo que entre a 6ª e a 10ª etapa foi observada uma grande oscilação

de energia em de -19040 eV mas, nas etapas subsequentes a variação de energia entre as etapas ficou em torno de 2 eV.

Com estrutura $Zn_{54}O_{54}(9,6)zig$, o método MNDO encontrou a conformação de menor energia e manteve sua simetria, o que não acontece com boa parte dos nanotubos de óxido de zinco na forma de zigzag.

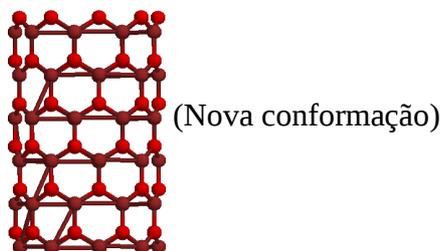


Figura 7.6: Representação do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{54}O_{54}(9,6)zig$ na forma de zigzag após processo de otimização.

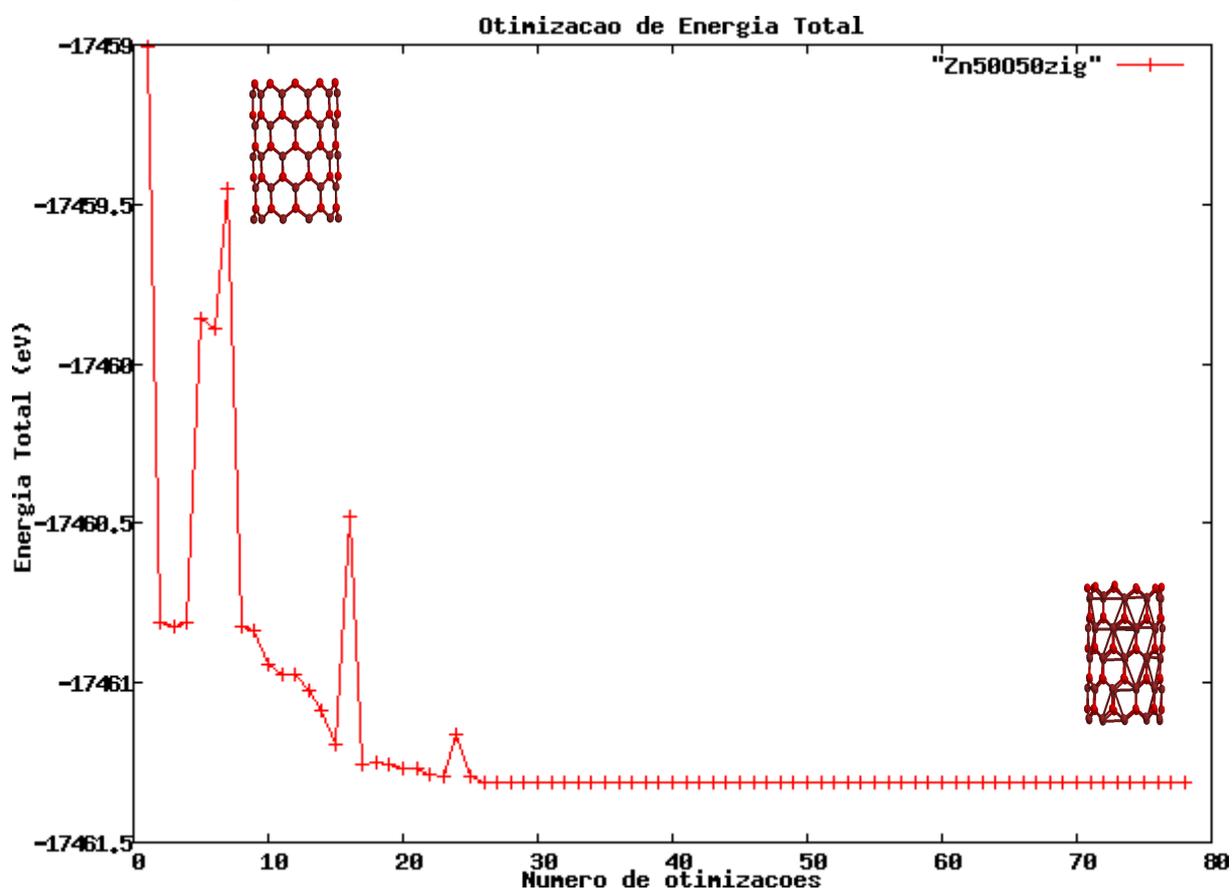


Figura 7.7: Evolução da energia total (eV) do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{50}O_{50}(10,5)zig$ em forma de zigzag com 80 otimizações feitas.

O nanotubo $Zn_{50}O_{50}(10,5)zig$ em forma de zigzag da Figura 7.7 reduz-se a energia na razão de -1,25 eV nas etapas iniciais com picos de energia entre a 5ª etapa e a 10ª etapa. A partir da 20ª etapa a estrutura começa a estabilizar a energia e a partir da 30ª etapa esta variação de energia fica próxima de zero, o que demonstra que o nanotubo encontrou a conformação de menor energia e

estabilizou.

Foi observado que no processo de otimização as estruturas com a quiralidade zigzag em sua maioria, não estabiliza e não mantém simetria. No entanto mesmo com grande instabilidade, as estruturas de ZnO maiores mantêm a forma de tubo após a otimização.

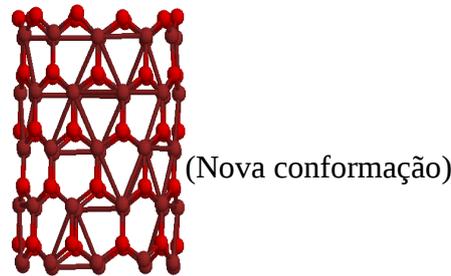


Figura 7.8: Nanotubo de óxido de zinco $Zn_{50}O_{50}(10,5)zig$ na forma de zigzag otimizado.

7.1.4- Comparação das estruturas otimizadas na forma armchair com as estruturas em sua forma plana utilizando o método MNDO:

Na Figura 7.9 tem-se a comparação da estrutura plana e em forma de tubo com mesma quiralidade, ambas otimizadas para obtenção de menor energia com o método MNDO.

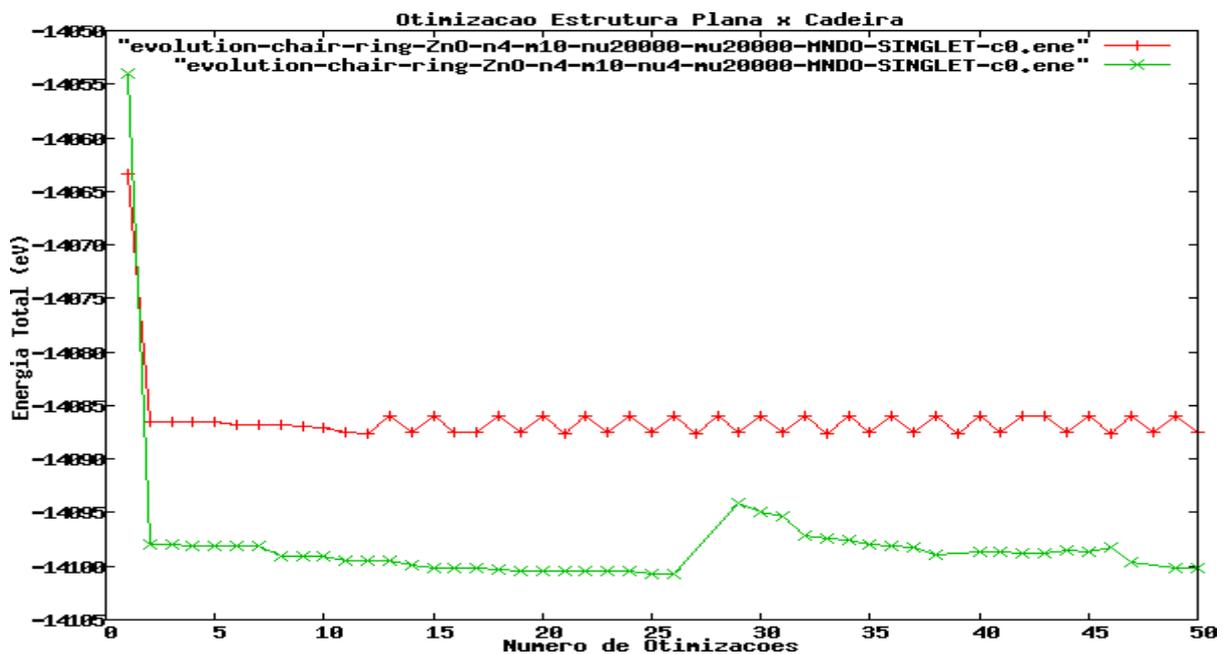


Figura 7.9: Comparação entre energias da estrutura plana $Zn_{40}O_{40}(4,10)Plano$ e nanotubo armchair $Zn_{40}O_{40}(4,10)chair$

Em aproximadamente 50 etapas de otimização, foi possível observar que as estruturas planas são mais instáveis que os nanotubos ambas com mesma quiralidade. A energia da estrutura otimizada na forma armchair obteve um pico em torno de -14095 eV, mas diminuiu a energia no processo de otimização, o que não foi observado na estrutura plana que variou sua energia em -14085 eV, não manteve estável. As estruturas planas demonstraram-se mais estáveis que as

estruturas em forma de tubo. Estruturas planas possuem grande quantidade de valências livres o que pode explicar a variação de energia em relação aos nanotubos de ZnO.

7.1.5- Comparando as estruturas otimizadas armchair com as estruturas zigzag.

Comparando estruturas em forma de tubos com quiralidades diferentes, pode-se observar na Figura 7.10 que as nanoestruturas na forma armchair possuem maior estabilidade que as nanoestruturas em forma de zigzag quando utilizado o método AM1.

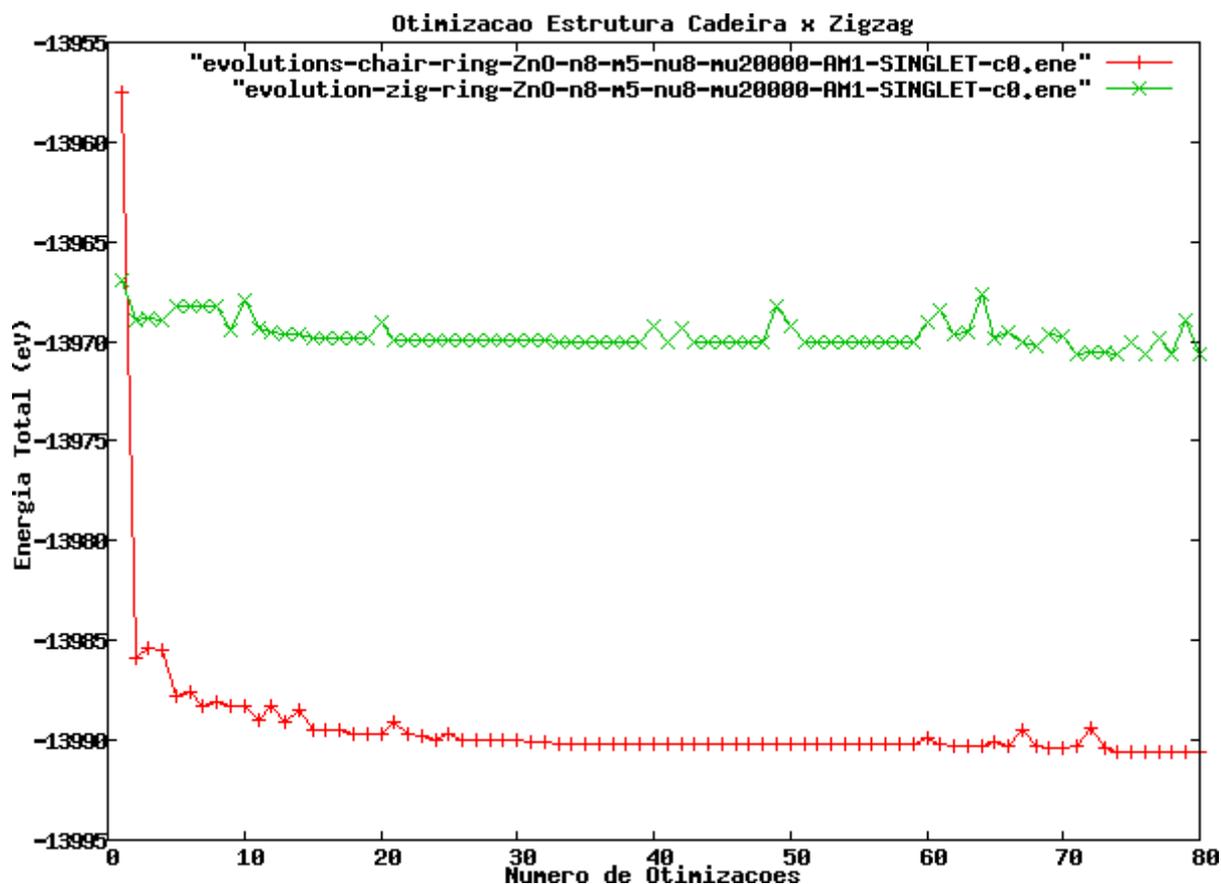


Figura 7.10: Energias dos nanotubos na forma armchair $Zn_{40}O_{40}(8,5)_{chair}$ e zigzag $Zn_{40}O_{40}(8,5)_{zig}$

Comparando-se os nanotubos na forma armchair e zigzag, pode-se observar uma energia menor na primeira estrutura, mantendo-se mais estáveis e obtendo uma variação de energia próxima de zero entre as etapas no processo de otimização. Contudo as estruturas em forma de zigzag, não encontram a conformação de menor energia mantendo-se estável em alguns pontos mas uma energia maior que a energia dos nanotubos na forma armchair. A média de variação de energia entre os nanotubos em forma de zigzag e armchair ($\Delta E = E_{zigzag} - E_{armchair}$) mantém-se em torno de 20 eV. O que comprova que os nanotubos na forma armchair são mais estáveis que os nanotubos zigzag.

7.1.6- Cálculos das variações de energia de nanotubos de ZnO na forma armchair e zigzag.

A variação da energia ΔE foi obtida através da diferença entre a energia total do nanotubo otimizado a energia total da estrutura plana: $\Delta E = E_{\text{nanotubo(ZnO)}} - E_{\text{plano}}$, ambas com o mesmo número de átomos e mesma quiralidade.

Nesta etapa foram calculadas a energia total de estruturas na forma armchair e zigzag e comparadas com estruturas planas de mesma quiralidade. Com isso foi possível observar qual a

variação de energia necessária para enrolar uma nanoestrutura de óxido de zinco. Para tanto foram utilizadas estruturas otimizadas através dos métodos semi-empírico AM1 e MNDO e ab-início Hartree-Fock com bases 3-21G e HUZINAGA. Para os cálculos ab-início foram utilizadas as estruturas de menor energia obtidas no processo de otimização.

Nas Tabelas 7.1 e 7.2 tem-se energia total das estruturas planas e dos nanotubos de óxido de zinco na sua forma armchair e zigzag bem como o cálculo da variação da energia.

Tabela 7.1 : Energias totais em eV dos nanotubos de óxido de zinco na sua forma armchair, estruturas planas e variação de energia ΔE entre as estruturas utilizando o método MNDO.

Estruturas planas	$E_{\text{plano ZnO}}$ (eV)	Nanotubo-ZnO	$E_{\text{nanotubo ZnO}}$ (eV)	ΔE (eV)
Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)plano	-4191,60	Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)chair	-4192,50	-0,90
Zn ₄₈ O ₄₈ (12,4)plano	-16944,00	Zn ₄₈ O ₄₈ (12,4)chair	-16953,33	-9,33
Zn ₃₂ O ₃₂ (4,8)plano	-11269,16	Zn ₃₂ O ₃₂ (4,8)chair	-11280,62	-11,46
Zn ₂₈ O ₂₈ (4,7)plano	-9859,41	Zn ₂₈ O ₂₈ (4,7)chair	-9871,20	-11,80
Zn ₅₀ O ₅₀ (5,10)plano	-17620,25	Zn ₅₀ O ₅₀ (5,10)chair	-17632,23	-11,99
Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)plano	-14087,52	Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)chair	-14100,23	-12,71
Zn ₃₅ O ₃₅ (5,7)plano	-12332,21	Zn ₃₅ O ₃₅ (5,7)chair	-12345,20	-13,00
Zn ₅₂ O ₅₂ (13,4)plano	-18351,91	Zn ₅₂ O ₅₂ (13,4)chair	-18366,93	-15,02
Zn ₅₆ O ₅₆ (14,4)plano	-19766,03	Zn ₅₆ O ₅₆ (14,4)chair	-19785,58	-19,55
Zn ₄₈ O ₄₈ (6,8)plano	-16921,61	Zn ₄₈ O ₄₈ (6,8)chair	-16943,30	-21,70
Zn ₅₆ O ₅₆ (7,8)plano	-19744,91	Zn ₅₆ O ₅₆ (7,8)chair	-19768,00	-23,10
Zn ₅₆ O ₅₆ (8,7)plano	-19755,74	Zn ₅₆ O ₅₆ (8,7)chair	-19779,02	-23,28
Zn ₄₂ O ₄₂ (6,7)plano	-14722,50	Zn ₄₂ O ₄₂ (6,7)chair	-14747,50	-25,00
Zn ₅₄ O ₅₄ (6,9)plano	-19033,76	Zn ₅₄ O ₅₄ (6,9)chair	-19063,70	-29,94
Zn ₆₀ O ₆₀ (6,10)plano	-21113,66	Zn ₆₀ O ₆₀ (6,10)chair	-21182,08	-68,42
Zn ₆₄ O ₆₄ (8,8)Plano	-22530,85	Zn ₆₄ O ₆₄ (8,8)chair	-22605,16	-74,31

A Tabela 7.1 mostra as energias totais em elétron-volt dos nanotubos armchair de diâmetros e alturas variadas, mostram também a variação de energia entre as estruturas e suas formas planas de mesma quiralidade e mesmo número de átomos.

No processo de otimização as estruturas na forma armchair mostraram-se mais estáveis para os nanotubos com maiores diâmetros e maiores alturas. Pode-se observar também que o mesmo acontece com a variação de energia entre a nanoestrutura na forma armchair e sua forma plana, diminuindo-se à medida que aumenta-se o número de níveis e os diâmetros. Por possuírem maior

quantidade de valências, as estruturas planas se curvam no processo de otimização através de interações intermoleculares ficando mais próxima de um tubo e portanto sendo necessária uma menor variação de energia.

Tabela 7.2 : Energias totais em eV dos nanotubos de óxido de zinco em forma de zigzag, estruturas planas e variação de energia ΔE entre as estruturas utilizando o método MNDO.

Estruturas planas	$E_{\text{plano ZnO}}$ (eV)	Nanotubo-ZnO	$E_{\text{nanotubo ZnO}}$ (eV)	ΔE (eV)
Zn ₆₀ O ₆₀ (6,10)plano	-21133,74	Zn ₆₀ O ₆₀ (6,10)zig	-21134,43	-0,70
Zn ₅₀ O ₅₀ (5,10)plano	-17614,32	Zn ₅₀ O ₅₀ (5,10)zig	-17620,38	-6,06
Zn ₅₄ O ₅₄ (6,9)plano	-19005,66	Zn ₅₄ O ₅₄ (6,9)zig	-19012,64	-6,98
Zn ₂₄ O ₂₄ (4,6)plano	-8449,64	Zn ₂₄ O ₂₄ (4,6)zig	-8456,70	-7,06
Zn ₄₅ O ₄₅ (5,9)plano	-15847,50	Zn ₄₅ O ₄₅ (5,9)zig	-15858,77	-11,27
Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)plano	-14085,29	Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)zig	-14105,65	-20,36
Zn ₆₀ O ₆₀ (12,5)plano	-21141,38	Zn ₆₀ O ₆₀ (12,5)zig	-21163,47	-22,18
Zn ₃₆ O ₃₆ (4,9)plano	-12668,86	Zn ₃₆ O ₃₆ (4,9)zig	-12693,33	-24,47
Zn ₆₃ O ₆₃ (7,9)plano	-22204,62	Zn ₆₃ O ₆₃ (7,9)zig	-22233,48	-28,86
Zn ₅₆ O ₅₆ (7,8)plano	-19735,33	Zn ₅₆ O ₅₆ (7,8)zig	-19765,10	-29,77
Zn ₅₂ O ₅₂ (13,4)plano	-18301,94	Zn ₅₂ O ₅₂ (13,4)zig	-18331,28	-29,34
Zn ₅₆ O ₅₆ (4,10)plano	-19733,02	Zn ₅₆ O ₅₆ (4,10)zig	-19763,32	-30,30
Zn ₅₄ O ₅₄ (9,6)plano	-19016,84	Zn ₅₄ O ₅₄ (9,6)zig	-19052,77	-35,93
Zn ₇₀ O ₇₀ (7,10)plano	-24677,07	Zn ₇₀ O ₇₀ (7,10)zig	-24715,11	-38,04
Zn ₄₉ O ₄₉ (7,7)plano	-17251,49	Zn ₄₉ O ₄₉ (7,7)zig	-17290,12	-38,63
Zn ₅₆ O ₅₆ (14,4)plano	-19710,32	Zn ₅₆ O ₅₆ (14,4)zig	-19765,58	-55,26

As estruturas em forma de zigzag, em sua maioria não otimizam, sendo necessária a escolha dos nanotubos que conseguem reduzir sua energia no processo de otimização. Os nanotubos se mostraram mais estáveis que suas formas planas. Mas pode-se observar que em comparação com os nanotubos na forma armchair, a variação de energia no processo de otimização é maior, o que consequentemente mostra que os nanotubos na forma armchair tem uma estabilidade maior que os nanotubos em forma de zigzag. Os nanotubos em forma de zigzag com o mesmo número de átomos das estruturas na forma armchair, possuem maiores quantidades de valências deixando-os mais instáveis devido às interações intermoleculares.

7.1.7- ENERGIAS TOTAIS OBTIDAS ATRAVÉS DO MÉTODO AB INITIO

Com os resultados obtidos pelos métodos semi-empírico, MNDO e AM1, foram selecionadas as estruturas mais estáveis para aplicação do método Ab initio com bases 3-21G e HUZINAGA.

Os resultados obtidos pelo método Hartree-Fock (HF/3-21G), foram ilustrados na Tabela 7.3 as energias totais das estruturas armchair e zigzag.

Tabela 7.3. Energias totais em elétron-volt (eV) dos nanotubos de ZnO armchair, zigzag e estruturas obtidas através do método Hartree-Fock (HF/3-21G).

Nanotubo	Energia Total (eV)	Nanotubo	Energia Total (eV)
Zn ₂₄ O ₂₄ (4,6)chair	-1208457,65	Zn ₂₄ O ₂₄ (4,6)zig	-1208310,39
Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)chair	-2014109,71	Zn ₂₈ O ₂₈ (4,7)zig	-1404745,01
Zn ₄₈ O ₄₈ (8,6)chair	-2416933,07	Zn ₃₆ O ₃₆ (6,6)zig	-1812680,90
Zn ₅₂ O ₅₂ (13,4)chair	-2618244,73	Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)zig	-2014118,78
Zn ₅₄ O ₅₄ (6,9)chair	-2719053,73	Zn ₄₂ O ₄₂ (7,6)zig	-2114854,97
Zn ₅₆ O ₅₆ (7,8)chair	-2819757,02	Zn ₅₂ O ₅₂ (13,4)zig	-2618269,78
Zn ₆₀ O ₆₀ (6,10)chair	-3021172,56	Zn ₅₄ O ₅₄ (9,6)zig	-2719028,45
Zn ₆₄ O ₆₄ (8,8)chair	-3222590,56	Zn ₇₅ O ₇₅ (15,5)zig	-3776456,48
Zn ₆₅ O ₆₅ (13,5)chair	-3272938,26	-----	—
Zn ₇₅ O ₇₅ (15,5)chair	-3776468,56	-----	—

A tabela 7.3 mostra os resultados de energias totais, obtidos em elétron-volt, para as nanoestruturas nas formas armchair e zigzag. É possível observar que os resultados apresentados são coerentes com os obtidos pelos métodos semi-empíricos. As estruturas maiores, independente da quiralidade, são mais estáveis que as estruturas menores. Pode-se concluir também que os nanotubos nas formas armchair tem maior estabilidade que as estruturas zigzag, como observado nos métodos MNDO e AM1. Os nanotubos zigzag, mostraram-se muito instáveis no processo de otimização, independente do método utilizado, tendo pouca mobilidade estrutural. A variação de energia necessária para transformar Zn₅₂O₅₂(13,4)chair - Zn₅₂O₅₂(13,4)zig - Zn₅₂O₅₂(13,4)planozig foi observada, demonstrando assim que o nanotubo armchair é mais estável que o nanotubo zigzag que é mais estável que a estrutura plana de mesma quiralidade.

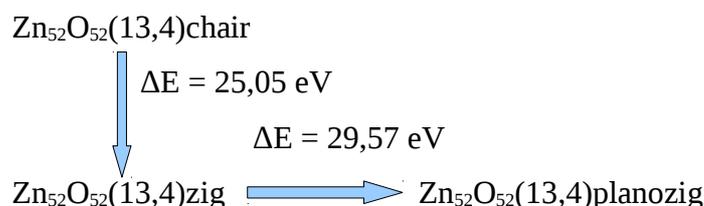


Tabela 7.4. Energias totais em elétron-volt (eV) de plano ZnO armchair, zigzag, obtidas através do método Hartree-Fock (HF/3-21G).

Estrutura Plana	Energia Total (eV)	Estrutura Plana	Energia Total (eV)
$Zn_{28}O_{28}(4,7)chair$	-1404717,34	$Zn_{36}O_{36}(6,6)zig$	-1812690,80
$Zn_{30}O_{30}(5,6)chair$	-1505096,18	$Zn_{52}O_{52}(13,4)zig$	-2618299,35
$Zn_{32}O_{32}(4,8)chair$	-1605423,78	$Zn_{54}O_{54}(9,6)zig$	-2719027,33
$Zn_{48}O_{48}(6,8)chair$	-2408113,41	$Zn_{65}O_{65}(13,5)zig$	-3776434,12
$Zn_{54}O_{54}(6,9)chair$	-2709123,58	-----	—
$Zn_{56}O_{56}(7,8)chair$	-2809470,17	-----	—

As estruturas planas de óxido de zinco otimizadas pelo método Hartree-Fock (HF/3-21G), demonstraram-se mais instáveis que os nanotubos nas formas armchair e zigzag. Não foi possível obter todas as estruturas planas com mesmo número de átomos que as estruturas em forma de tubo, isto pode ter ocorrido devido a dificuldade de otimização dos planos de átomos, que possuem um grande número de valências livres, portanto possuindo grande instabilidade. Ainda pode-se observar que estruturas cristalinas de ZnO são formadas pela interação de várias folhas.

Na Tabela 7.5, tem-se as energias totais dos nanotubos nas formas armchair e zigzag, obtidas através do método Hartree-Fock com a base HUZINAGA.

Tabela 7.5. Energias totais em elétron-volt (eV) dos nanotubos de ZnO armchair, zigzag, obtidas através do método Hartree-Fock (HUZINAGA).

Nanotubo	Energia Total (eV)	Nanotubo	Energia Total (eV)
Zn ₂₄ O ₂₄ (4,6)chair	-1208456,55	Zn ₂₄ O ₂₄ (4,6)zig	-1208320,19
Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)chair	-2014098,71	Zn ₂₈ O ₂₈ (4,7)zig	-1404742,12
Zn ₄₈ O ₄₈ (8,6)chair	-2416931,08	Zn ₃₆ O ₃₆ (6,6)zig	-1812698,86
Zn ₅₂ O ₅₂ (13,4)chair	-2618245,73	Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)zig	-2014109,78
Zn ₅₄ O ₅₄ (6,9)chair	-2719052,88	Zn ₄₂ O ₄₂ (7,6)zig	-2114814,97
Zn ₅₆ O ₅₆ (7,8)chair	-2819755,88	Zn ₅₂ O ₅₂ (13,4)zig	-2618272,78
Zn ₆₀ O ₆₀ (6,10)chair	-3021171,00	Zn ₅₄ O ₅₄ (9,6)zig	-2719046,12
Zn ₆₄ O ₆₄ (8,8)chair	-3222592,11	Zn ₇₅ O ₇₅ (15,5)zig	-3272832,89
Zn ₆₅ O ₆₅ (13,5)chair	-3272900,16	-----	—
Zn ₇₅ O ₇₅ (15,5)chair	-3776463,12	-----	—

A Tabela 7.5, confirmou os resultados obtidos pelos métodos semi-empíricos, em que os nanotubos aumentam sua estabilidade à medida que aumenta-se os níveis e o número de átomos por nível. Demonstrou também que as estruturas armchair, encontram a configuração mais estável em um tempo computacional menor que as estruturas em zigzag.

Utilizando o método Hartree-Fock com a base HUZINAGA, obteve-se algumas estruturas planas que encontraram conformações de menor energia no processo de otimização.

Tabela 7.6. Energias totais em elétron-volt (eV) de plano ZnO armchair, zigzag obtidas através do método Hartree-Fock (HUZINAGA).

Estrutura Plana	Energia Total (eV)	Estrutura Plana	Energia Total (eV)
Zn ₃₆ O ₃₆ (6,6)chair	-1812680,90	Zn ₅₂ O ₅₂ (13,4)zig	-2618297,28
Zn ₄₈ O ₄₈ (9,6)chair	-2416878,02	Zn ₆₅ O ₆₅ (13,5)zig	-3272900,16
Zn ₅₀ O ₅₀ (5,10)chair	-2517618,59	Zn ₃₆ O ₃₆ (6,6)zig	-1812694,85
Zn ₅₄ O ₅₄ (9,6)chair	-2719027,33	Zn ₅₄ O ₅₄ (9,6)zig	-2719022,45
Zn ₅₄ O ₅₄ (6,9)chair	-2719018,73	-----	—
Zn ₅₆ O ₅₆ (7,8)chair	-2819757,02	-----	—

As estruturas planas se mostraram instáveis para qualquer método utilizado, pois apresentaram energias superiores se comparadas com as estruturas em forma de tubo com mesma quiralidade e mesmo número de átomos. Devido a dificuldade de obtenção das estruturas planas de menor energia, não foi possível fazer uma comparação com todas as estruturas em forma de tubo, sendo necessária a escolha das estruturas planas que otimizaram pelos métodos semi-empíricos e

compará-las com as estruturas planas obtidas pelo método HUZINAGA.

Os métodos Hartree-Fock, se mostraram eficientes no processo de otimização das estruturas e confirmaram que:

- Os nanotubos ZnO armchair, são mais estáveis que os nanotubos em zigzag, isto pode estar relacionada à maior quantidade de valências livres que a estruturas armchair possuem.
- As estruturas em sua forma plana, são mais instáveis que os tubos independente da quiralidade, na busca da conformação mais estável, por possuir maior número de valências livres.

7.2- Análise do |HOMO-LUMO| dos nanotubos de ZnO.

A diferença de energia entre o HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), último orbital ocupado e o LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital), primeiro orbital desocupado é chamado de |HOMO-LUMO|, nos permite classificar materiais como condutores, semicondutores e isolantes.

Já existem pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos materiais semi-condutores com gap entre 2,0 eV e 4,0 eV que podem ser aplicados em novos dispositivos ópticos eletrônicos, em materiais que podem ser usados no desenvolvimento de diodo (LED) ou mesmo diodos a laser. (PINHEIRO 2009).

Nas tabelas 7.7 e 7.8 foram feitas análises entre o |HOMO-LUMO| dos nanotubos de óxido de zinco, bem como compará-los com o |HOMO-LUMO| das estruturas planas equivalentes. Observando ainda se existem capacidades condutoras das estruturas planas e dos nanotubos de óxido de zinco.

Estruturas que obtiverem GAP menor que 2,0 eV são consideradas condutoras, entre 2,0 eV e 5,5 eV são consideradas semi-condutores e estruturas com |HOMO-LUMO| acima de 5,5 eV são consideradas isolantes. (PINHEIRO 2009).

Tabela 7.7 : Representação do |HOMO-LUMO| em eletron-volt dos nanotubos de óxido de zinco na forma armchair pelo método MNDO.

NANOTUBO	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO (eV)
Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)chair	-10,46	-1,50	8,96
Zn ₁₅ O ₁₅ (5,3)chair	-10,57	-1,02	9,55

Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)chair	-10,74	-1,43	9,31
Zn ₂₀ O ₂₀ (4,5)chair	-9,80	-0,63	9,17
Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)chair	-10,60	-0,75	9,85
Zn ₂₁ O ₂₁ (7,3)chair	-9,18	-1,95	7,23
Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)chair	-10,54	-0,93	9,61
Zn ₃₀ O ₃₀ (6,5)chair	-9,76	-0,66	9,10
Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)chair	-9,33	-0,80	8,53
Zn ₄₀ O ₄₀ (8,5)chair	-9,60	-0,78	8,82
Zn ₅₀ O ₅₀ (10,5)chair	-10,62	-0,97	9,65
Zn ₆₀ O ₆₀ (6,10)chair	-8,90	-2,87	6,03
Zn ₇₀ O ₇₀ (7,10)chair	-8,01	-2,87	5,14

Observando os resultados obtidos na Tabela 7.3, pode-se concluir que com exceção do nanotubo Zn₇₀O₇₀(7,10)chair que teve um |HOMO-LUMO| inferior a 5,5 eV e se mostrou semi-condutor, as estruturas com a configuração na forma armchair, em sua maioria são isolantes. Nessas estruturas foram observados GAP largos. A estrutura Zn₇₀O₇₀(7,10)chair se tornou semi-condutor por ter adquirido uma conformação favorável a condutividade, após processo de otimização. A variação entre o maior GAP e o menor GAP foi da ordem de 52,17%. Não foi observada uma tendência de aumento ou diminuição de GAP em relação ao diâmetro ou altura dos nanotubos de óxido de zinco na forma armchair.

Tabela 7.8 : Representação do |HOMO-LUMO| em elétron-volt das estruturas planas de óxido de zinco na forma armchair MNDO.

ESTRUTURA	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO (eV)
Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)plano	-1,07	-0,87	0,20
Zn ₁₅ O ₁₅ (5,3)plano	-1,34	-0,87	0,47
Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)plano	-1,34	-0,95	0,39
Zn ₂₀ O ₂₀ (4,5)plano	-0,64	-0,60	0,04
Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)plano	-1,03	-0,92	0,11
Zn ₂₁ O ₂₁ (7,3)plano	-0,63	-0,60	0,03
Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)plano	-1,03	-0,93	0,10
Zn ₃₀ O ₃₀ (6,5)plano	-1,11	-1,07	0,04
Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)plano	-1,40	-0,80	0,60
Zn ₄₀ O ₄₀ (8,5)plano	-1,40	-1,38	0,02
Zn ₅₀ O ₅₀ (10,5)plano	-1,57	-1,56	0,01
Zn ₆₀ O ₆₀ (6,10)plano	-1,07	-0,98	0,09
Zn ₇₀ O ₇₀ (7,10)plano	-1,27	-0,71	0,56

As estruturas planas de óxido de zinco na forma armchair obtiveram |HOMO-LUMO| pequenos, abaixo de 2,0 eV. O que é característico de materiais condutores. Foi observada uma taxa de variação de apenas 2,3% entre os GAP das estruturas menores e maiores.

Tabela 7.9 : Representação do |HOMO-LUMO| em elétron-volt dos nanotubos de óxido de zinco em forma de zigzag pelo método MNDO.

NANOTUBO	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO (eV)
Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)zig	-10,58	-0,82	9,76
Zn ₁₅ O ₁₅ (5,3)zig	-6,60	-3,92	2,68
Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)zig	-7,48	-2,01	5,47
Zn ₁₈ O ₁₈ (6,3)zig	-7,20	-3,83	3,37
Zn ₂₀ O ₂₀ (4,5)zig	-7,22	-2,23	5,00
Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)zig	-6,52	-3,98	2,54
Zn ₂₁ O ₂₁ (7,3)zig	-6,76	-4,06	2,70
Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)zig	-6,30	-3,65	2,65
Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)zig	-7,14	-3,91	3,23
Zn ₄₀ O ₄₀ (8,5)zig	-4,45	-3,43	1,02
Zn ₅₀ O ₅₀ (10,5)zig	-5,93	-4,91	1,02
Zn ₆₀ O ₆₀ (6,10)zig	-5,61	-5,09	0,52
Zn ₇₀ O ₇₀ (7,10)zig	-5,95	-4,11	1,84

Na tabela 7.9, foi possível observar que os nanotubos de óxido de zinco em forma de zigzag, obtiveram em sua maioria |HOMO-LUMO| entre 2 eV e 5,5 eV que é característico de materiais semicondutores. O nanotubo Zn₁₂O₁₂(4,3)zig obteve um GAP largo devido a sua perda de simetria no processo de otimização. Foi observada uma diminuição de GAP nos nanotubos maiores que obtiveram GAP inferiores a 2 eV que os classificam como condutores.

Tabela 7.10 : Representação do |HOMO-LUMO| em eletrôn-volt das estruturas planas de óxido de zinco em forma de zigzag pelo método MNDO.

ESTRUTURA	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO (eV)
Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)plano	-1,41	-0,94	0,47
Zn ₁₅ O ₁₅ (5,3)plano	-1,25	-0,88	0,37
Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)plano	-1,51	-0,41	1,10
Zn ₁₈ O ₁₈ (6,3)plano	-1,31	-0,94	0,37
Zn ₂₀ O ₂₀ (4,5)plano	-1,38	-0,92	0,46
Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)plano	-1,28	-0,97	0,31
Zn ₂₁ O ₂₁ (7,3)plano	-1,45	-0,87	0,58
Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)plano	-1,40	-1,39	0,01
Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)plano	-1,62	-1,23	0,39
Zn ₄₀ O ₄₀ (8,5)plano	-2,51	-2,28	0,23
Zn ₅₀ O ₅₀ (10,5)plano	-2,78	-2,67	0,11
Zn ₆₀ O ₆₀ (6,10)plano	-2,86	-2,66	0,20
Zn ₇₀ O ₇₀ (7,10)plano	-2,96	-2,81	0,15

Assim como ocorrido nas estruturas planas armchair, as estruturas planas de óxido de zinco em forma de zigzag, obtiveram |HOMO-LUMO| abaixo de 2 eV em todos os casos. O que nos permite concluir que todas as estruturas planas de óxido de zinco independente da quiralidade são condutoras.

7.2.1- Análise do |HOMO-LUMO| de estruturas de ZnO armchair e zigzag utilizando os métodos Hartree-Fock com bases 3-21G e HUNINAGA.

Foram obtidos o |HOMO-LUMO| das estruturas de ZnO armchair e zigzag, bem como de estruturas planas utilizando os métodos Hartree-Fock com bases 3-21G e Huzinaga, com o intuito de verificar se os cálculos obtidos pelos métodos semi-empíricos e Ab initio são equivalentes em relação aos nanotubos de óxido de zinco.

Tabela 7.11 : Representação do |HOMO-LUMO| em eletron-volt das nanotubos de ZnO armchair pelo método Hartree-Fock com base 3-21G.

NANOTUBO	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO (eV)
Zn ₂₄ O ₂₄ (4,6)chair	-9,75	-3,82	5,93
Zn ₃₆ O ₃₆ (6,6)chair	-11,37	-3,92	7,45
Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)chair	-10,82	-3,75	7,11
Zn ₄₂ O ₄₂ (7,6)chair	-11,93	-3,22	8,71
Zn ₄₈ O ₄₈ (8,6)chair	-11,85	-3,66	8,19
Zn ₄₈ O ₄₈ (12,4)chair	-12,99	-0,48	12,51
Zn ₅₂ O ₅₂ (13,4)chair	-13,79	-0,49	13,30
Zn ₅₄ O ₅₄ (9,6)chair	-11,50	-3,05	8,45
Zn ₆₀ O ₆₀ (10,6)chair	-11,96	-3,72	8,24
Zn ₆₄ O ₆₄ (8,8)chair	-11,66	-4,02	7,64
Zn ₆₆ O ₆₆ (11,6)chair	-12,66	-3,22	9,44
Zn ₇₅ O ₇₅ (15,5)chair	-11,79	-3,23	8,56
Zn ₈₀ O ₈₀ (16,5)chair	-11,98	-2,99	8,99

Após obtenção do |HOMO-LUMO| utilizando o método Hartree-Fock com base 3-21G, podemos concluir que os nanotubos de ZnO armchair possuem GAP largos, que é característico de material isolante, independente do número de nível ou do número de átomos por nível.

Tabela 7.12 : Representação do |HOMO-LUMO| em elétron-volt dos nanotubos de óxido de zinco zigzag pelo método Hartree-Fock com base 3-21G.

NANOTUBO	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO (eV)
Zn ₂₄ O ₂₄ (4,6)zig	-9,58	-3,05	6,53
Zn ₃₆ O ₃₆ (6,6)zig	-9,01	-2,99	6,02
Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)zig	-10,88	-3,27	7,61
Zn ₄₂ O ₄₂ (7,6)zig	-10,91	-2,88	8,03
Zn ₅₂ O ₅₂ (13,4)zig	-10,06	-3,00	7,06
Zn ₅₄ O ₅₄ (9,6)zig	-10,54	-1,02	9,52

Os nanotubos zigzag, obtiveram GAP menores que os observados nas nanoestruturas armchair, o que é característico de material semi-condutor. As estruturas zigzag, não encontraram conformação de menor energia e portanto não foi possível obter o |HOMO-LUMO| de outros tubos.

Fazendo-se uma comparação entre o |HOMO-LUMO| dos nanotubos Zn₅₂O₅₂(13,4)chair e Zn₅₂O₅₂(13,4)zig, pode-se observar que o nanotubo zigzag possui GAP 53% mais estreito que a estrutura armchair.

Tabela 7.13 : Representação do |HOMO-LUMO| em eletron-volt das nanotubos de ZnO armchair pelo método Hartree-Fock com base HUZINAGA.

NANOTUBO	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO (eV)
Zn ₂₄ O ₂₄ (4,6)chair	-10,54	-3,05	7,49
Zn ₃₆ O ₃₆ (6,6)chair	-10,04	-2,39	7,65
Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)chair	-11,87	-1,49	10,38
Zn ₄₂ O ₄₂ (7,6)chair	-11,91	-2,72	9,19
Zn ₄₈ O ₄₈ (8,6)chair	-11,63	-3,57	8,06
Zn ₄₈ O ₄₈ (12,4)chair	-13,17	-0,24	12,92
Zn ₅₂ O ₅₂ (13,4)chair	-13,63	-0,42	13,21
Zn ₅₄ O ₅₄ (9,6)chair	-11,50	-3,01	8,49
Zn ₆₀ O ₆₀ (10,6)chair	-11,66	-3,68	7,98
Zn ₆₄ O ₆₄ (8,8)chair	-11,52	-3,99	7,53
Zn ₆₆ O ₆₆ (11,6)chair	-12,46	-3,18	9,28
Zn ₇₅ O ₇₅ (15,5)chair	-11,76	-3,89	7,87
Zn ₈₀ O ₈₀ (16,5)chair	-11,89	-2,89	9,00

Tem-se na Tabela 7.13 os GAP dos nanotubos armchair obtido através do método Ab initio Hartree-Fock com base HUZINAGA. As estruturas armchair demonstraram características de material isolante, por possuírem GAP largo para todos os nanotubos analisados.

Tabela 7.14 : Representação do |HOMO-LUMO| em elétron-volt dos nanotubos de óxido de zinco zigzag pelo método Hartree-Fock com base HUZINAGA.

NANOTUBO	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO (eV)
Zn ₂₄ O ₂₄ (4,6)zig	-10,54	-3,05	7,49
Zn ₃₆ O ₃₆ (6,6)zig	-10,04	-2,39	7,65
Zn ₄₀ O ₄₀ (4,10)zig	-9,05	-3,27	5,78
Zn ₄₂ O ₄₂ (7,6)zig	-10,81	-2,72	8,09
Zn ₅₂ O ₅₂ (13,4)zig	-10,88	-3,99	6,89
Zn ₅₄ O ₅₄ (9,6)zig	-11,57	-2,02	9,55

Os resultados obtidos pelos métodos Ab initio, demonstraram que todas as estruturas armchair possuem GAP largo. Mostrou também que os nanotubos zigzag possuem GAP mais estreito que os observados nas armchair. Para os métodos semi-empíricos MNDO e AM1 a diferença |HOMO-LUMO| dos nanotubos zigzag foram menores, se comparadas com os métodos Ab initio Hartree-Fock com bases 3-21G e HUZINAGA.

7.3- Análise de cargas de ZnO.

Para análise das propriedades eletrônicas do nanotubo de óxido de zinco, foram escolhidas 4 estruturas na forma armchair e 4 estruturas em forma de zigzag. Foi feito um somatório das cargas em quatro níveis de cada nanotubo para observar se este é eletrofílico, com cargas positivas, ou nucleofílicos, com cargas negativas.

Tabela 7.15- Representação da análise de cargas por nível de nanotubos ZnO na forma armchair utilizando o método MNDO.

Nanotubo		1ºNível	2ºNível	3ºNível	4ºNível
Zn₁₆O₁₆(4,4)chair	ΣCargas	-0,59	-0,13	+0,10	+0,05
Zn₂₅O₂₅(5,5)chair	ΣCargas	+0,12	-0,02	-0,15	-0,10
Zn₄₀O₄₀(8,5)chair	ΣCargas	-0,004	-0,006	+0,001	+0,006
Zn₅₀O₅₀(10,5)chair	ΣCargas	+0,01	-0,01	-0,15	-0,05

Tabela 7.16- Representação da análise de cargas por nível de nanotubos ZnO na forma zigzag utilizando o método MNDO.

Nanotubo		1ºNível	2ºNível	3ºNível	4ºNível
Zn₁₆O₁₆(4,4)zig	ΣCargas	-0,32	+0,05	-0,15	+0,59
Zn₂₅O₂₅(5,5)zig	ΣCargas	-0,27	-0,04	-0,02	-0,19
Zn₄₀O₄₀(8,5)zig	ΣCargas	-0,83	+0,08	+0,12	-0,09
Zn₅₀O₅₀(10,5)zig	ΣCarga	-0,51	-1,02	-0,06	-0,10

O nanotubo Zn₁₆O₁₆(4,4)chair obteve em seu primeiro e segundo nível um somatório de cargas negativas e no segundo e terceiro nível assumiu valores positivos para o somatório das cargas por nível. Um comportamento adverso foi observado na estrutura Zn₁₆O₁₆(4,4)zig o comportamento nucleofílico foi observado no primeiro e terceiro nível e o comportamento eletrofílico foi observado no segundo e quarto nível.

O nanotubo Zn₂₅O₂₅(5,5)chair obteve comportamento eletrofílico apenas no primeiro nível, nos três outros níveis foram observadas características nucleofílicas. No nanotubo Zn₂₅O₂₅(5,5)zig,

adquiriu características nucleofílicas para o somatório das cargas no primeiro e quarto nível e características eletrofílicas para o segundo e terceiro nível.

A nanoestrutura $Zn_{40}O_{40}(8,5)$ chair obteve característica eletrofílica apenas no segundo nível, nos outros três níveis o somatório das cargas para cada nível foram negativos. Para o nanotubo $Zn_{40}O_{40}(8,5)$ zig obteve para o somatório das cargas por nível um comportamento nucleofílico no primeiro e quarto nível e um comportamento eletrofílico no segundo e terceiro nível. A estrutura na forma armchair obteve pequenas variações de cargas por nível e se mostrou mais estável, o que nos faz concluir que quanto maior a estrutura armchair maior a estabilidade.

A estrutura $Zn_{50}O_{50}(10,5)$ chair, obteve uma menor variação de cargas por nível, sendo que no primeiro nível obteve característica nucleofílica, e nos outros três níveis obteve características eletrofílicas. A estrutura $Zn_{50}O_{50}(10,5)$ zig foi a mais instável com a maior taxa de variação de cargas por nível, obteve para o somatório de cargas um comportamento nucleofílico para todos os quatro níveis.

7.4- Análise de Momento de dipolo elétrico

O dipolo elétrico é o conjunto de duas cargas iguais em módulo. O momento dipolar é normalmente expresso em Debye. Em uma nanoestrutura, o momento dipolar é igual à soma dos momentos dipolares de todas as ligações químicas entre os átomos que a constituem e depende da sua geometria.

Foram observados o momento de dipolo dos nanotubos de óxido de zinco na forma armchair, zigzag e na conformação plana.

Tabela 7.17 : Momento de dipolo em Debye dos nanotubos de óxido de zinco e estruturas planas na forma armchair e zig zag utilizando o método MNDO.

Nanotubo	Armchair (Debye)	Zigzag (Debye)	Plano	Armchair (Debye)	Zigzag (Debye)
Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)	0,38	15,82	Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)	40,36	32,74
Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)	4,45	11,13	Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)	67,12	36,49
Zn ₄₀ O ₄₀ (8,5)	0,75	63,85	Zn ₄₀ O ₄₀ (8,5)	109,35	81,13
Zn ₅₀ O ₅₀ (10,5)	4,69	57,86	Zn ₅₀ O ₅₀ (10,5)	142,06	73,73

Todas as estruturas da Tabela 7.17 descritas são polares, mas é possível observar que os nanotubos em forma de zigzag tem um dipolo muito maior que a estruturas na forma armchair. Não foi observada uma tendência em relação ao diâmetro e a altura dos nanotubos de óxido de zinco em relação ao aumento ou diminuição do dipolo. As estruturas planas por possuírem uma quantidade maior de camada de valência, possuem dipolos grandes. As estruturas planas na forma armchair obtiveram dipolos maiores que as estruturas planas em forma de zigzag, mostrando um comportamento inverso ao ocorrido na forma de tubo.

7.5- Análise da variação dos diâmetros dos nanotubos de óxido de zinco otimizados.

A medida que o nanotubo de ZnO busca a conformação que lhe dará uma menor energia, liberando-se os ângulos de ligação, ângulos de torção e distâncias de ligação, o nanotubo vai interagindo e variando seu diâmetro nas extremidades e no centro em relação a acomodação inicial nas formas armchair e zig-zag.

Mas como os diâmetros nas extremidades e no meio vão variando, foi feita uma média para observar a de variação dos diâmetros de cada nanotubo de ZnO nas formas armchair e zig-zag.

A medida dos diâmetros foi feita nos níveis: inferior, superior e central. Fazendo-se oito aferições em pontos diferentes como mostrado na Figura 7.11, em cada nível para verificar a taxa de variação dos diâmetros no processo de otimização do nanotubo na busca de uma conformação mais estável.

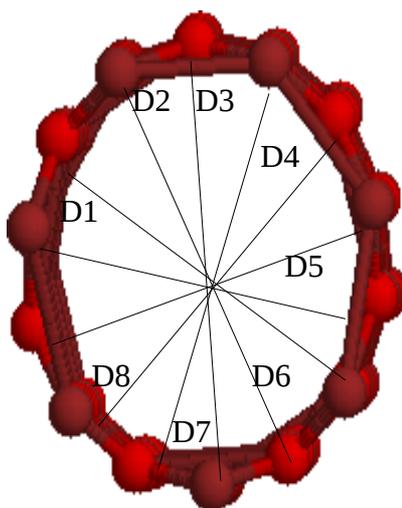


Figura 7.11: Representação da medida dos diâmetros médios de um nanotubo otimizado.

7.5.1-Varição dos diâmetros dos nanotubos de ZnO na forma armchair.

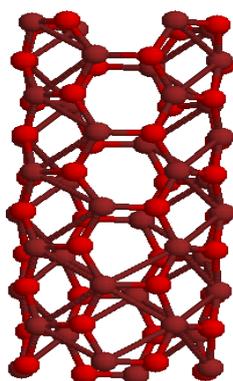


Figura 7.12: Modelo de nanotubo de óxido de zinco $Zn_{40}O_{40}(8,5)$ chair após processo de otimização.

Tabela 7.18 : Variação dos diâmetros do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{40}O_{40}(8,5)$ chair na forma armchair.

DIÂMETRO	INFERIOR (Å)	SUPERIOR (Å)	CENTRAL(Å)
Diâmetro 1	8,01	7,66	6,94
Diâmetro 2	7,33	7,39	7,23
Diâmetro 3	7,17	7,77	7,95
Diâmetro 4	7,98	8,16	6,38
Diâmetro 5	7,98	12,99	7,09
Diâmetro 6	7,33	7,43	7,34
Diâmetro 7	7,17	7,35	7,43
Diâmetro 8	7,97	7,38	7,16
MÉDIA	7,61	8,26	7,19

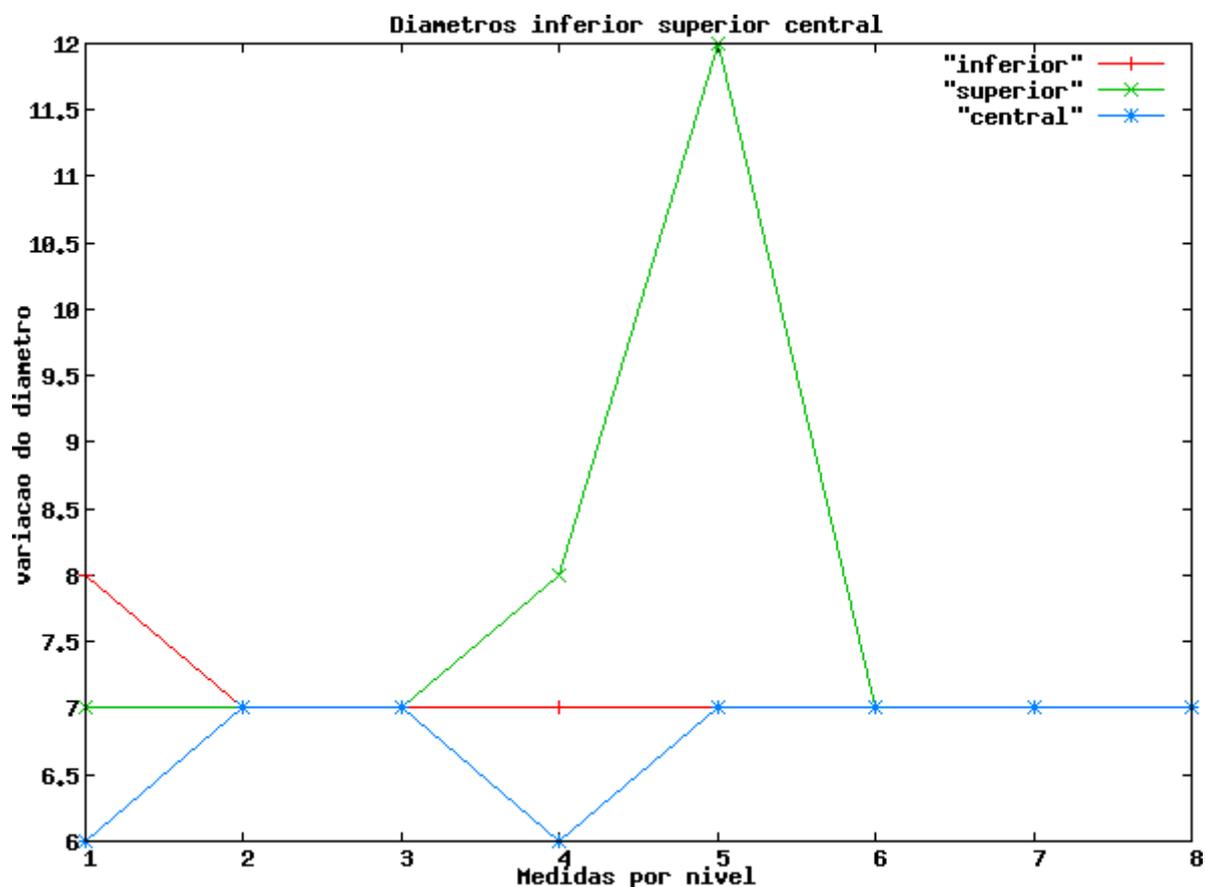


Figura 7.13: Variação do diâmetro do nanotubo $Zn_{40}O_{40}(8,5)chair$.

Para o nanotubo de Óxido de Zinco da figura anterior foi observado que o diâmetro inferior foi em média de $7,61\text{\AA}$ sofrendo um desvio médio de $0,37\text{\AA}$, o diâmetro superior do nanotubo foi em média $8,26\text{\AA}$ com um desvio médio de $1,03\text{\AA}$ e para o diâmetro central o diâmetro médio foi de $7,19\text{\AA}$ para um desvio médio de $0,22\text{\AA}$.

O desvio médio no diâmetro superior é bem maior em relação ao diâmetro inferior que também é maior que o desvio sofrido pelo diâmetro central o que mostra uma clara tendência de abertura das bordas e afunilamento da parte central do nanotubo de óxido de zinco analisado.

Para o nanotubo de ZnO otimizado da Figura 7.13 foi feito também o mesmo estudo do diâmetro como se segue:

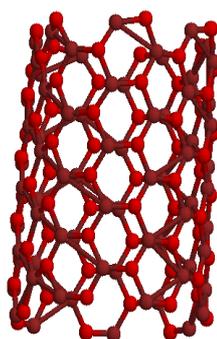


Figura 7.14: Modelo de nanotubo de Oxido de zinco $Zn_{72}O_{72}(12,6)$ chair.

Tabela 7.19 : Variação dos diâmetros do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{72}O_{72}(12,6)$ chair.

DIÂMETRO	INFERIOR (Å)	SUPERIOR (Å)	CENTRAL (Å)
Diâmetro 1	13,77	13,07	14,39
Diâmetro 2	15,57	18,82	14,08
Diâmetro 3	12,83	14,22	12,96
Diâmetro 4	11,79	13,49	13,73
Diâmetro 5	12,61	13,69	13,10
Diâmetro 6	13,97	13,46	13,14
Diâmetro 7	14,15	14,42	14,05
Diâmetro 8	15,85	13,10	14,06
MÉDIA	13,81	14,28	13,68

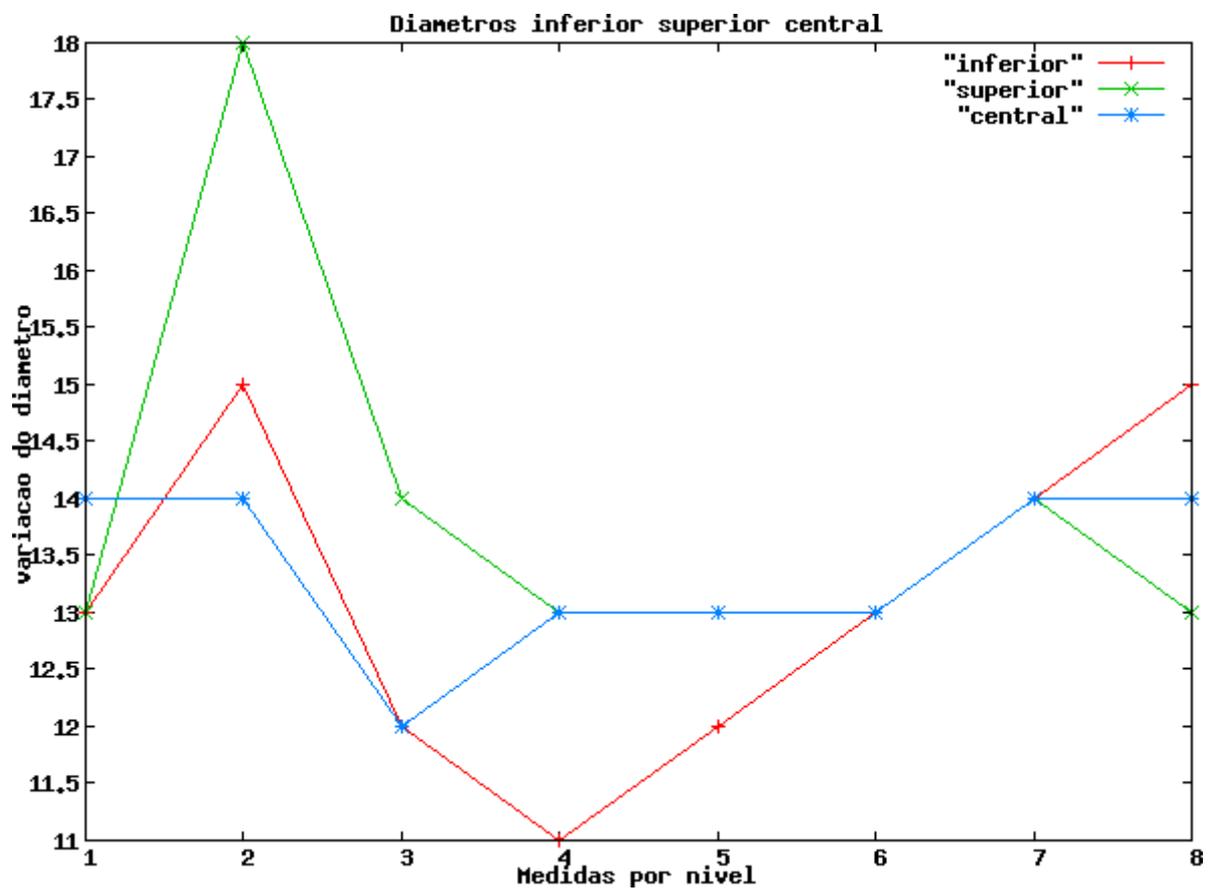


Figura 7.15: Variação dos diâmetros do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{72}O_{72}(12,6)$ chair.

Para o nanotubo da Figura 7.13, foi observado que o diâmetro inferior foi em média de $13,81\text{Å}$ sofrendo um desvio médio de $1,06\text{Å}$, o diâmetro superior foi em média de $14,28\text{Å}$ para um desvio médio de $1,14\text{Å}$ e o diâmetro central foi em média de $13,68\text{Å}$ para um desvio médio de $0,46\text{Å}$.

Para as estruturas $Zn_{40}O_{40}(8,5)chair$ e $Zn_{72}O_{72}(12,6)chair$ foi observada a mesma tendência em relação à otimização pois, quando liberados os ângulos de ligação, torsão e distância de ligação as estruturas na forma armchair tem grande mobilidade, em busca da conformação de menor energia a aumentar o diâmetro das partes inferior e superior, com um desvio médio maior na parte superior e tende a afunilar-se em seu centro.

7.5.2- Variação dos diâmetros dos nanotubos de ZnO do tipo zigzag.

As estruturas de óxido de zinco do tipo zigzag tem-se mostrado bastante instáveis no processo de otimização, boa parte das estruturas não convergem e estouram.

É possível observar que os diâmetros nessas estruturas variam em média bem menos que nas estruturas na forma armchair. A tabela 7.20 mostra a variação dos diâmetros do nanotubo da Figura 7.16.

Tabela 7.20: Variação dos diâmetros do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{24}O_{24}(8,3)zig$.

DIÂMETRO	INFERIOR (Å)	SUPERIOR (Å)	CENTRAL (Å)
Diâmetro 1	8,82	9,13	8,13
Diâmetro 2	8,27	8,29	8,63
Diâmetro 3	9,20	8,04	8,51
Diâmetro 4	9,26	8,29	9,24
Diâmetro 5	9,68	9,19	9,87
Diâmetro 6	9,07	9,05	10,03
Diâmetro 7	9,24	8,42	8,70
Diâmetro 8	9,59	9,59	8,57
MÉDIA	9,14	8,75	8,96

No caso da estrutura da Figura 7.14, o diâmetro inferior foi em média 9,14Å para um desvio médio de 0,30Å, o diâmetro superior foi em média 8,75Å sofrendo um desvio médio de 0,48Å e o diâmetro central foi em média 8,96Å para um desvio médio de 0,56Å.

Nas estruturas maiores os nanotubos de óxido de zinco na forma de zigzag mantêm a forma mas as energias não estabilizam.

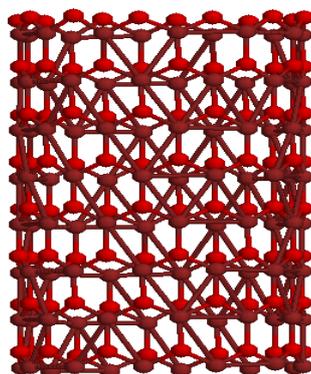


Figura 7.16: Modelo de nanotubo de óxido de zinco $Zn_{96}O_{96}(12,8)zig$.

Tabela 7.21: Variação dos diâmetros do nanotubo de óxido de zinco $Zn_{96}O_{96}(12,8)zig$.

DIÂMETRO	INFERIOR (Å)	SUPERIOR (Å)	CENTRAL (Å)
Diâmetro 1	13,27	13,69	13,33
Diâmetro 2	13,22	13,03	13,24
Diâmetro 3	13,67	13,63	13,34
Diâmetro 4	13,18	13,06	13,33
Diâmetro 5	13,23	14,37	13,25
Diâmetro 6	13,35	13,07	13,26
Diâmetro 7	13,22	13,08	12,64
Diâmetro 8	13,08	13,09	13,93
MÉDIA	13,27	13,37	13,29

Para a estrutura da Tabela 7.21, o diâmetro inferior foi em média 13,27Å com desvio médio de 0,10Å, o diâmetro superior foi em média de 13,37Å com um desvio médio de 0,38Å e o diâmetro central foi em média 13,29Å com um desvio médio de 0,25Å.

Em relação ao diâmetros inferior, superior e central de cada nanotubo otimizados nas formas armchair e zigzag, é possível observar que as estruturas que mais oscilam no processo de otimização são as armchair, com desvio médio de diâmetro variando mais em relação as estruturas em forma de zigzag, que além de oscilarem pouco, possuem maior instabilidade sendo que no processo de otimização grande parte das estruturas analisadas não convergem e sofrem deformações no tubo.

7.6- Análise das distâncias dos nanotubos de ZnO.

Após análise dos diâmetros dos nanotubos nas formas armchair e zigzag, foi possível observar que com a otimização, os nanotubos alteram as distâncias entre oxigênio e o zinco, conseqüentemente mudando as distâncias entre oxigênio-oxigênio, zinco-zinco, alterando-se também os ângulos de ligação e torção de cada estrutura em cada nível.

MORAES et al. Que também realizou estudos teóricos em nanotubos de óxido de zinco do tipo armchair e zigzag, fez a análise das distâncias entre Zn-O, que no processo de otimização variam em toda a estrutura. Variando-se estas distâncias, variam-se também as distâncias entre oxigênio-oxigênio e zinco-zinco.

No processo de otimização, quando liberam-se os ângulos de ligação, as distâncias de ligação e o ângulo de torção, os átomos tem liberdade para achar a conformação de menor energia, por isto se faz necessário o estudo mais detalhado entre as distâncias e os ângulos de ligação e torção.

Foram analisados modelos $Zn_{12}O_{12}(4,3)$ chair, $Zn_{16}O_{16}(4,4)$ chair, $Zn_{20}O_{20}(5,4)$ chair, $Zn_{25}O_{25}(5,5)$ chair, $Zn_{30}O_{30}(6,5)$ chair. de nanotubos de ZnO na forma armchair após processo de otimização.

7.6.1- Análise das distâncias oxigênio-oxigênio por circunferência em nanotubos de ZnO na forma armchair.

Tabela 7.22: Estudo da variação das distâncias oxigênio-oxigênio por circunferência de nanotubos de óxido de zinco na forma armchair.

Níveis	Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)chair	Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)chair	Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)chair
	(Å)	(Å)	(Å)
	3,72	3,75	5,37
	6,02	3,77	5,40
Circunferência 1	3,72	3,80	5,44
	3,40	3,75	5,46
	3,66	–	5,47
Média	4,10	3,76	5,31
Desvio Médio	0,78	0,01	0,07
	Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)chair	Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)chair	Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)chair
	(Å)	(Å)	(Å)
	6,22	5,38	5,67
	5,22	5,22	5,74
Circunferência 2	3,33	5,30	5,68
	3,60	5,34	5,66
	--	–	5,71
Média	3,76	5,31	5,69
Desvio Médio	1,24	0,05	0,03
	Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)chair	Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)chair	Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)chair
	(Å)	(Å)	(Å)
	5,25	5,49	6,01
	5,29	5,36	5,96
Circunferência 3	5,38	5,74	5,97
	5,24	5,44	5,96
	--	–	5,99
Média	4,23	4,41	5,98
Desvio Médio	1,05	1,10	0,01

Níveis	Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)chair	Zn ₃₀ O ₃₀ (6,5)chair
	(Å)	(Å)
	5,47	5,87
	6,31	5,71
Circunferência 1	5,40	5,69
	5,51	5,75
	5,37	6,59
	–	5,54
Média	5,61	5,86
Desvio Médio	0,27	0,24
	Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)chair	Zn ₃₀ O ₃₀ (6,5)chair
	(Å)	(Å)
	6,63	5,55
	5,60	5,74
Circunferência 2	5,66	3,45
	5,68	5,48
	5,61	5,18
	–	5,05
Média	5,64	5,08
Desvio Médio	0,27	0,55
	Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)chair	Zn ₃₀ O ₃₀ (6,5)chair
	(Å)	(Å)
	5,79	5,40
	5,87	5,76
Circunferência 3	5,84	5,31
	5,70	5,41
	5,88	6,44
	–	5,57
Média	5,82	5,65
Desvio Médio	0,05	0,30

As distâncias médias entre oxigênio-oxigênio de cada circunferência dos nanotubos da Tabela 7.11, foram calculadas e foi possível observar que o desvio médio sofrido em cada círculo varia de nanotubo para nanotubo, sendo que o desvio médio tem uma variação de 31,1% no primeiro círculo se comparado com o desvio médio sofrido com o mesma circunferência da estrutura maior. Esta mesma variação foi observada no segundo círculo com 44,2% de diferença e

no terceiro nível com uma variação de 28%.

Analisando cada nanotubo individualmente, podemos concluir que o desvio médio entre oxigênio-oxigênio sofrido no primeiro círculo da estrutura $Zn_{12}O_{12}(4,3)$ chair foi de 0,78Å, no segundo círculo o desvio médio foi de 1,24Å e no terceiro círculo o desvio médio foi de 1,05Å. As estruturas maiores sofrem um menor desvio médio, como foi observado na estrutura $Zn_{16}O_{16}(4,4)$ chair com um desvio médio de 0,43Å no primeiro círculo, no segundo nível com um desvio médio de 0,05Å, mas já no terceiro círculo o desvio médio sofre uma maior variação, 1,10Å.

Nas estruturas maiores a diferença do desvio médio sofrido em cada circunferência é bem menor se comparada com as duas primeiras estruturas, portanto a distância média entre oxigênio-oxigênio sofre uma menor variação mantendo assim sua forma. Na estrutura $Zn_{20}O_{20}(5,4)$ chair o desvio médio no primeiro círculo foi de 0,07Å, no segundo círculo foi de 0,03Å e no terceiro círculo foi de 0,01Å, na estrutura $Zn_{25}O_{25}(5,5)$ chair o desvio médio no primeiro círculo foi de 0,27Å, no segundo nível de 0,27Å e no terceiro círculo de 0,05Å, na estrutura $Zn_{30}O_{30}(6,5)$ chair o desvio médio no primeiro círculo foi de 0,24Å, no segundo círculo foi de 0,55Å e no terceiro círculo de 0,30Å. Mesmo existindo uma diferença entre os desvios médios de cada círculo das estruturas maiores, essa diferença é muito pequena se comparada com o desvio médio de cada círculo das estruturas menores, confirmando-se essa tendência, de que quanto maior a estrutura, maior a estabilidade.

7.6.2- Análise das distâncias zinco-zinco por circunferência em nanotubos de ZnO otimizados na forma armchair.

Tabela 7.23: Estudo da variação das distâncias zinco-zinco por circunferência de nanotubos de óxido de zinco na forma armchair.

Níveis	Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)chair	Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)chair	Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)chair
	(Å)	(Å)	(Å)
	3,32	3,54	5,13
	5,08	3,55	6,61
Circunferência 1	3,62	3,50	5,21
	5,22	3,50	5,22
	--	–	6,58
Média	4,28	3,52	5,75
Desvio Médio	1,01	0,02	0,67
	Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)chair	Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)chair	Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)chair
	(Å)	(Å)	(Å)
	4,63	5,11	5,54
	5,34	6,00	5,53
Circunferência 2	4,64	3,30	5,50
	5,05	5,42	5,47
	--	–	5,33
Média	4,92	4,96	5,38
Desvio Médio	0,28	0,82	0,16
	Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)chair	Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)chair	Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)chair
	(Å)	(Å)	(Å)
	5,53	5,92	6,31
	5,47	6,14	5,73
Circunferência 3	5,54	5,54	5,73
	5,54	5,20	5,74
	--	–	5,69
Média	5,50	5,70	5,84
Desvio Médio	0,04	0,32	0,18

Níveis	Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)chair	Zn ₃₀ O ₃₀ (6,5)chair
	(Å)	(Å)
Circunferência 1	6,47	8,54
	5,18	8,47
	5,16	6,41
	5,22	8,55
	5,12	6,41
	–	5,25
Média	5,43	7,27
Desvio Médio	0,41	1,24
	Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)chair	Zn ₃₀ O ₃₀ (6,5)chair
	(Å)	(Å)
Circunferência 2	5,54	5,63
	5,53	5,65
	5,50	5,48
	5,47	5,58
	5,33	5,27
	5,60	5,75
Média	5,50	5,56
Desvio Médio	0,04	0,12
	Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)chair	Zn ₃₀ O ₃₀ (6,5)chair
	(Å)	(Å)
Circunferência 3	5,83	5,56
	5,81	5,51
	6,66	6,98
	5,76	5,57
	5,84	5,68
	–	5,66
Média	5,98	5,83
Desvio Médio	0,27	0,38

As distâncias de cada circunferência entre zinco-zinco também foi feita, foi possível

observar que com exceção da estrutura $Zn_{12}O_{12}(4,3)chair$ que sofreu desvio médio $0,93\text{\AA}$ que em relação a estrutura maior $Zn_{30}O_{30}(6,5)chair$ com um desvio médio de $1,24\text{\AA}$, ou seja sofreu um aumento de 33% se comparado o primeiro círculo. As outras circunferências obedeceram uma tendência de diminuir o desvio médio, de tal modo que no segundo círculo, o desvio médio sofreu um decréscimo de 22,54% e no terceiro nível sofreu um decréscimo de 90%.

Mas de modo geral o desvio médio sofrido entre zinco-zinco é bem menor se comparado com o desvio médio sofrido entre oxigênio-oxigênio. Na estrutura $Zn_{12}O_{12}(4,3)chair$ o desvio médio no primeiro círculo foi de $0,41\text{\AA}$, no segundo círculo de $0,04\text{\AA}$ e no terceiro círculo de $0,27\text{\AA}$. Na estrutura $Zn_{16}O_{16}(4,4)chair$ o desvio médio no primeiro círculo foi de $0,02\text{\AA}$, no segundo círculo de $0,82\text{\AA}$ e no terceiro círculo foi de $0,32\text{\AA}$. Na estrutura $Zn_{20}O_{20}(5,4)chair$ o desvio médio no primeiro círculo foi de $0,67\text{\AA}$, no segundo círculo com um desvio médio de $0,16\text{\AA}$ e no terceiro círculo com um desvio médio de $0,18\text{\AA}$. Na estrutura $Zn_{25}O_{25}(5,5)chair$ o desvio médio no primeiro círculo foi de $0,41\text{\AA}$, no segundo círculo de $0,04\text{\AA}$ e no terceiro círculo com um desvio médio de $0,27\text{\AA}$. Na estrutura $Zn_{30}O_{30}(6,5)chair$ o desvio médio no primeiro nível não obedeceu a mesma tendência e variou $1,24\text{\AA}$, o segundo nível a o desvio médio diminuiu para $0,12\text{\AA}$ e no terceiro nível o desvio médio foi de $0,38\text{\AA}$.

Comparando o desvio médio sofrido entre oxigênio-oxigênio e zinco-zinco, é possível concluir que o oxigênio tem maior interação no processo de otimização. Além de ser mais reativo ele é bem mais leve que o metal zinco e portanto tem maior mobilidade na busca da conformação de menor energia.

7.6.3- Análise das distâncias oxigênio-oxigênio por circunferência em nanotubos de ZnO em forma de zigzag após otimização.

Tabela 7.24: Estudo da variação das distâncias oxigênio-oxigênio por circunferência de nanotubos de óxido de zinco na forma zigzag.

Níveis	Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)zig	Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)zig	Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)zig
	(Å)	(Å)	(Å)
	3,91	1,26	1,34
	3,88	3,87	3,92
Circunferência 1	3,89	3,77	3,70
	4,44	4,56	3,63
	--	--	--
Média	4,03	3,37	3,15
Desvio Médio	0,20	1,05	0,90
	Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)zig	Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)zig	Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)zig
	(Å)	(Å)	(Å)
	3,94	3,98	3,55
	3,85	3,54	3,78
Circunferência 2	3,76	3,63	3,46
	3,86	3,33	3,62
Média	3,85	3,62	3,60
Desvio Médio	0,09	0,18	0,11
	Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)zig	Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)zig	Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)zig
	(Å)	(Å)	(Å)
	3,90	3,59	3,49
	3,91	3,57	3,22
Circunferência 3	3,97	3,68	6,46
	3,99	3,98	3,44
Média	3,94	3,71	5,07
Desvio Médio	0,03	0,13	1,36

Níveis	Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)zig	Zn ₁₈ O ₁₈ (6,3)zig
	(Å)	(Å)
	3,15	3,78
	3,43	3,91
Circunferência 1	3,32	3,38
	3,24	3,53
	–	3,58
	–	3,73
Média	3,28	3,65
Desvio Médio	0,08	0,15
	Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)zig	Zn ₁₈ O ₁₈ (6,3)zig
	(Å)	(Å)
	3,44	3,99
	3,48	3,74
Circunferência 2	3,37	3,85
	3,49	3,86
	3,54	3,76
	–	3,92
Média	3,46	3,85
Desvio Médio	0,08	0,07
	Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)zig	Zn ₁₈ O ₁₈ (6,3)zig
	(Å)	(Å)
	3,40	3,58
	3,58	3,53
Circunferência 3	3,50	3,38
	3,66	3,91
	3,60	3,78
	–	3,73
Média	4,43	3,65
Desvio Médio	1,10	0,15

As estruturas em forma de zigzag, mostraram-se muito instáveis no processo de otimização, como pode ser observado. Grande parte das estruturas perdem simetria ou mesmo estouram perdendo a forma de tubo.

Os nanotubos em forma de zigzag, foram otimizados liberando-se ângulos de ligação, torção

e distância de ligação, contudo foi observado que as distâncias entre oxigênio-oxigênio e zinco-zinco, sofrem um pequeno desvio médio em cada circunferência.

As distâncias médias e o desvio médio foram calculados entre oxigênio-oxigênio, comparando com as estruturas na forma armchair, o oxigênio sofre uma variação média pequena.

A estrutura $Zn_{12}O_{12}(4,3)zig$ variou a distância oxigênio-oxigênio no primeiro círculo com um desvio médio de 0,20Å, no segundo círculo para um desvio médio de 0,09Å e no terceiro círculo com um desvio médio de 0,03Å. A estrutura $Zn_{16}O_{16}(4,4)zig$ sofreu uma variação no primeiro círculo de 1,05Å, no segundo círculo com desvio médio de 0,18Å e no terceiro círculo com um desvio médio de 0,13Å. A estrutura $Zn_{20}O_{20}(5,4)zig$ sofreu uma variação no primeiro círculo de 0,90Å, no segundo círculo com um desvio médio de 0,11Å e no terceiro círculo para um desvio médio de 1,36Å. A estrutura $Zn_{25}O_{25}(5,5)zig$, sofreu um desvio médio no primeiro círculo de 0,08Å, no segundo círculo o desvio médio foi de 0,08Å e no terceiro círculo para um desvio médio de 1,10Å. A estrutura $Zn_{18}O_{18}(6,3)zig$ no primeiro círculo sofreu um desvio médio de 0,15Å, no segundo círculo com um desvio médio de 0,07Å e no terceiro círculo com um desvio médio de 0,15Å.

Com exceção das estruturas $Zn_{16}O_{16}(4,4)zig$ e $Zn_{20}O_{20}(5,4)zig$ que obtiveram uma variação maior no desvio médio devido ao fato de terem perdido em uma das extremidades a sua forma de tubo, todas as outras estruturas variaram pouco o desvio médio. O que demonstra que nas estruturas em forma de zigzag o oxigênio tem uma menor interação, tendo pouca mobilidade no processo de otimização.

7.6.4- Análise das distâncias zinco-zinco por circunferência em nanotubos de ZnO em forma de zigzag após otimização.

Tabela 7.25: Estudo da variação das distâncias zinco-zinco por circunferência de nanotubos de óxido de zinco na forma zigzag.

Níveis	Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)zig (Å)	Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)zig (Å)	Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)zig (Å)
	4,11	2,97	2,87
	3,32	3,82	3,12
Circunferência 1	3,32	3,05	3,14
	3,27	3,35	4,29
	--	--	--
Média	3,51	3,30	3,36
Desvio Médio	0,30	0,28	0,46
	Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)zig (Å)	Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)zig (Å)	Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)zig (Å)
	3,94	3,47	3,31
	4,02	3,30	3,25
Circunferência 2	3,98	3,17	3,26
	3,95	3,60	3,21
Média	3,97	3,38	3,26
Desvio Médio	0,04	0,15	0,03
	Zn ₁₂ O ₁₂ (4,3)zig (Å)	Zn ₁₆ O ₁₆ (4,4)zig (Å)	Zn ₂₀ O ₂₀ (5,4)zig (Å)
	3,40	3,54	3,08
	3,10	3,05	3,17
Circunferência 3	2,91	3,23	3,57
	3,15	3,77	3,56
Média	3,14	3,40	3,34
Desvio Médio	0,13	0,25	0,21

Níveis	Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)zig	Zn ₁₈ O ₁₈ (6,3)zig
	(Å)	(Å)
	3,25	3,18
	3,29	3,16
Circunferência 1	3,29	3,47
	3,41	3,37
	–	3,72
	–	3,30
Média	3,33	3,36
Desvio Médio	0,05	0,15
	Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)zig	Zn ₁₈ O ₁₈ (6,3)zig
	(Å)	(Å)
	3,29	3,52
	3,15	3,69
Circunferência 2	3,34	3,53
	3,27	4,16
	3,17	3,86
	–	3,92
Média	3,24	3,78
Desvio Médio	0,06	0,20
	Zn ₂₅ O ₂₅ (5,5)zig	Zn ₁₈ O ₁₈ (6,3)zig
	(Å)	(Å)
	3,32	3,52
	3,35	3,18
Circunferência 3	3,34	3,57
	3,26	3,68
	3,34	3,14
	–	3,44
Média	3,30	3,42
Desvio Médio	0,04	0,17

As distâncias médias e o desvio médio entre zinco-zinco também foram calculados e foram feitas as mesmas comparações com as estruturas na forma armchair, assim como ocorreu com oxigênio, as distâncias entre zinco e zinco sofreram uma variação de distância e um desvio médio pequenos.

A estrutura $Zn_{12}O_{12}(4,3)zig$ variou a distância zinco-zinco no primeiro círculo com um desvio médio de $0,30\text{\AA}$, no segundo círculo para um desvio médio de $0,04\text{\AA}$ e no terceiro círculo com um desvio médio de $0,13\text{\AA}$. A estrutura $Zn_{16}O_{16}(4,4)zig$ sofreu uma variação no primeiro círculo de $0,28\text{\AA}$, no segundo círculo com desvio médio de $0,15\text{\AA}$ e no terceiro círculo com um desvio médio de $0,25\text{\AA}$. A estrutura $Zn_{20}O_{20}(5,4)zig$ sofreu uma variação no primeiro círculo de $0,46\text{\AA}$, no segundo círculo com um desvio médio de $0,03\text{\AA}$ e no terceiro círculo para um desvio médio de $0,21\text{\AA}$. A estrutura $Zn_{25}O_{25}(5,5)zig$, sofreu um desvio médio de $0,05\text{\AA}$ no primeiro círculo, no segundo círculo o desvio médio foi de $0,06\text{\AA}$ e no terceiro círculo para um desvio médio de $0,0474\text{\AA}$. A estrutura $Zn_{18}O_{18}(6,3)zig$ no primeiro círculo sofreu um desvio médio de $0,15\text{\AA}$, no segundo círculo com um desvio médio de $0,15\text{\AA}$ e no terceiro círculo com um desvio médio de $0,15\text{\AA}$.

As distâncias entre zinco-zinco obtiveram um desvio médio ainda menor se comparado com o desvio médio das distâncias entre oxigênio-oxigênio e a estrutura em forma de zigzag obteve uma oscilação muito pequena no processo de otimização. Daí a grande dificuldade da estrutura encontrar a conformação mais estável.

7.7- Análise da variação do ângulo de ligação em nanotubos de ZnO utilizando o método AM1.

Após a análise das distâncias, foi observado que ocorre uma variação no ângulo de ligação das estruturas no processo de otimização. Nota-se que nos nanotubos armchair, a variação do ângulo de ligação é maior nas extremidades e menor na parte central. Os nanotubos em forma de zigzag o comportamento é totalmente adverso e não obedece uma tendência.

7.7.1-Varição do ângulo de ligação em nanotubos de ZnO na forma armchair.

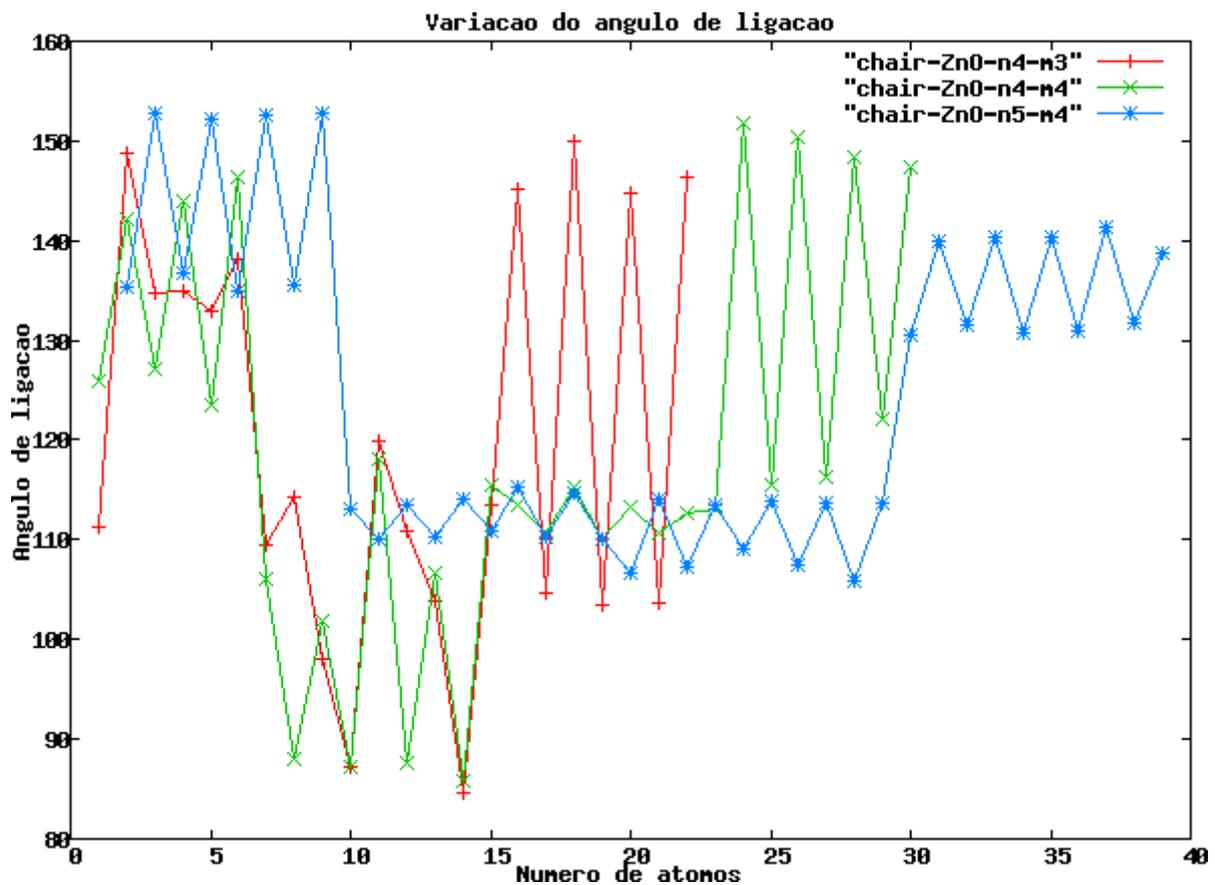


Figura 7.17: Variação do ângulo de ligação dos nanotubos armchair $Zn_{12}O_{12}(4,3)$ chair, $Zn_{16}O_{16}(4,4)$ chair, $Zn_{20}O_{20}(5,4)$ chair.

Comparando-se os nanotubos armchair $Zn_{12}O_{12}(4,3)$ chair , $Zn_{16}O_{16}(4,4)$ chair, $Zn_{20}O_{20}(5,4)$ chair, é possível observar que as estruturas menores tem maior variação do ângulo de ligação em todo nanotubo, sofrendo uma variação entre 85° até 155° , comparadas com a estrutura $Zn_{20}O_{20}(5,4)$ chair na forma armchair cuja variação dos ângulos de ligação foram bem menores em todo nanotubo ficando em torno de 110° e 155° . É possível concluir também que os nanotubos com o mesmo número de níveis possuem comportamentos semelhantes.

Como podemos observar no gráfico, a estrutura $Zn_{20}O_{20}(5,4)$ chair, sofreu uma variação de ângulo de ligação semelhante as estruturas $Zn_{12}O_{12}(4,3)$ chair e $Zn_{16}O_{16}(4,4)$ chair, na parte inferior, mais na parte central e superior esta variação foi bem menor se comparada com as estruturas menores. Podemos concluir que as estruturas menores armchair tem uma oscilação maior do ângulo de ligação.

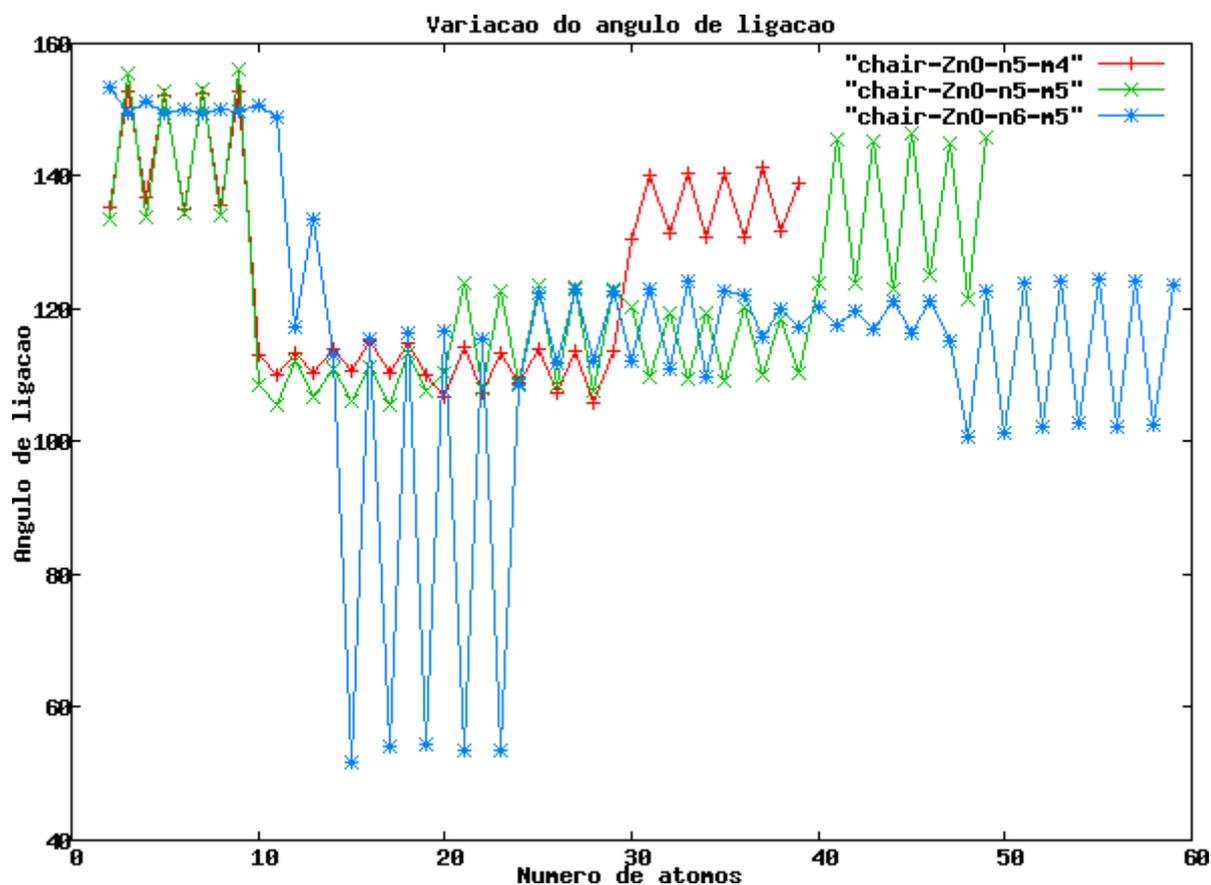


Figura 7.18: Variação do ângulo de ligação dos nanotubos armchair $Zn_{20}O_{20}(5,4)$ chair, $Zn_{25}O_{25}(5,5)$ chair, $Zn_{30}O_{30}(6,5)$ chair.

Como observado nas estruturas menores, os nanotubos com o mesmo número de níveis possuem comportamento semelhantes, o mesmo pode ser observado nas estruturas na forma armchair $Zn_{20}O_{20}(5,4)$ chair e $Zn_{25}O_{25}(5,5)$ chair. Comparando-se com o nanotubo $Zn_{30}O_{30}(6,5)$ chair a variação do ângulo de ligação é menor na parte inferior, sofre uma grande variação parte central e uma menor variação na parte superior.

Conclui-se então que as estruturas na forma armchair com mesmo número de níveis possuem uma mesma variação de ângulo de ligação.

7.7.2- Variação do ângulo de ligação em nanotubos de ZnO em forma de zigzag utilizando o método AM1.

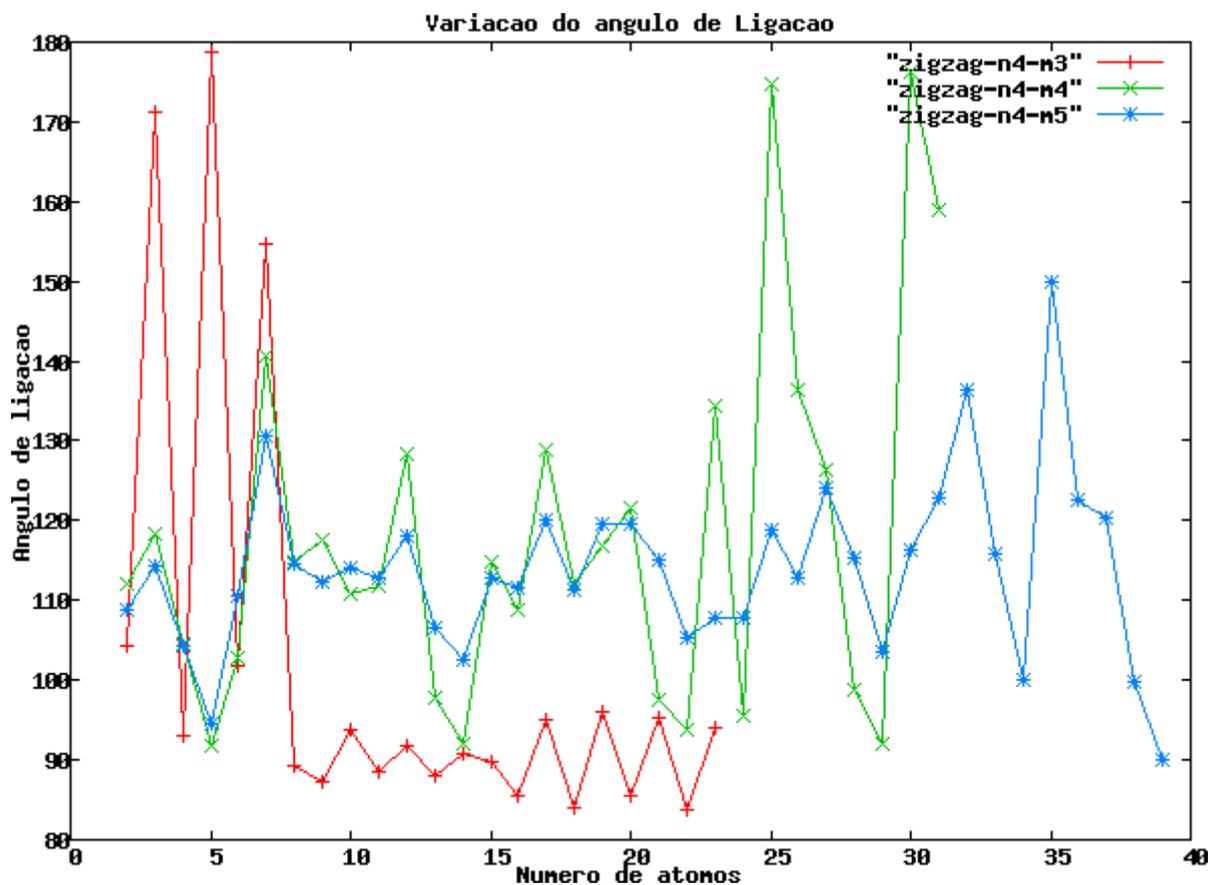


Figura 7.19: Variação do ângulo de ligação dos nanotubos zigzag $Zn_{12}O_{12}(4,3)zig$, $Zn_{16}O_{16}(4,4)zig$, $Zn_{20}O_{20}(4,5)zig$.

As estruturas em forma de zigzag, não obedecem uma tendência no processo de otimização e tem um comportamento bem adverso se comparado com as estruturas armchair. As oscilações dos ângulos de ligações são grandes em todo nanotubo, na busca da conformação de menor energia os nanotubos em forma de zigzag ficam tortos, perdem a forma de tubo ou ainda, fecham-se nas extremidades, inclina-se de forma oblíqua.

O comportamento observado nos nanotubos armchair não foi observado nas estruturas em forma de zigzag. Nessas estruturas, os ângulos de ligação não variam de uma mesma forma, sofrem grande oscilação em toda estrutura independente do número de níveis. Como pode ser observado na Figura 7.20.

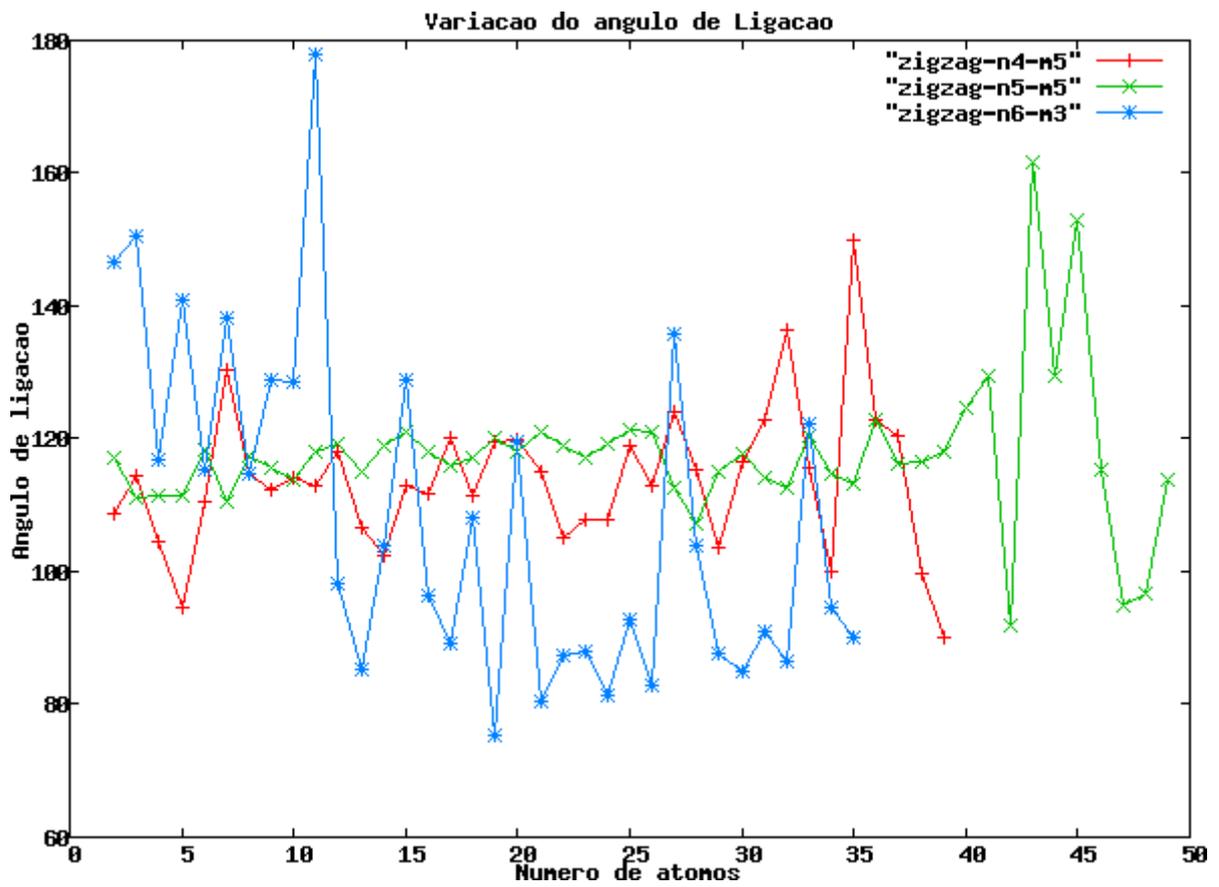


Figura 7.20: Variação do ângulo de ligação dos nanotubos de zigzag $Zn_{20}O_{20}(4,5)zig$, $Zn_{25}O_{25}(5,5)zig$ e $Zn_{18}O_{18}(6,3)zig$.

Para as estruturas com maiores diâmetros e alturas essas oscilações foram menores no processo de otimização.

Fazendo esta mesma análise para o método MNDO, pode ser observado que para os nanotubos com diâmetros maiores e mesmas alturas, o ângulo de ligação sofre uma menor variação, comportamento este que não foi observado nas estruturas menores, que se mostraram instáveis independente do método utilizado no processo de otimização.

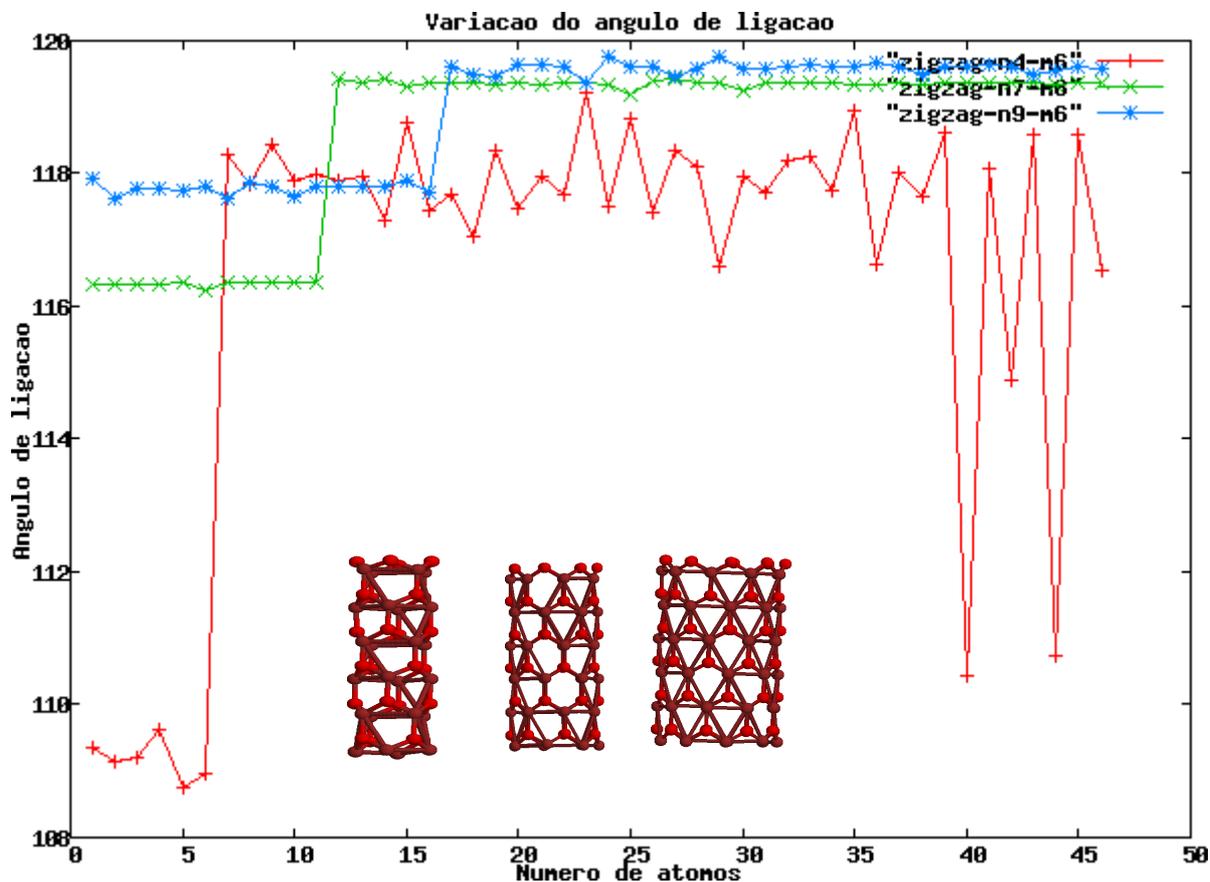


Figura 7.21: Variação do ângulo de ligação dos nanotubos de zigzag $Zn_{24}O_{24}(4,6)zig$, $Zn_{42}O_{42}(7,6)zig$ e $Zn_{54}O_{54}(9,6)zig$ pelo método MNDO.

7.8- Análise da variação do ângulo de torção em nanotubos de ZnO utilizando o método AM1.

A medida do ângulo de torção é feita em quatro átomos ligados consecutivamente. Os nanotubos armchair mantiveram uma variação do ângulo de torção pequena na extremidade inferior, uma grande variação na parte central e uma variação maior ainda na extremidade superior como pode ser observado nas Figuras 5.21 e 5.22. Nos nanotubos em forma de zigzag essa variação é grande em toda estrutura como visto nas Figuras 5.24 e 5.25.

Foram comparadas os nanotubos dois a dois armchair e zigzag para observarmos o comportamento dos ângulos de torção das estruturas.

7.8.1-Variação do ângulo de torção em nanotubos de ZnO na forma armchair pelo método AM1.

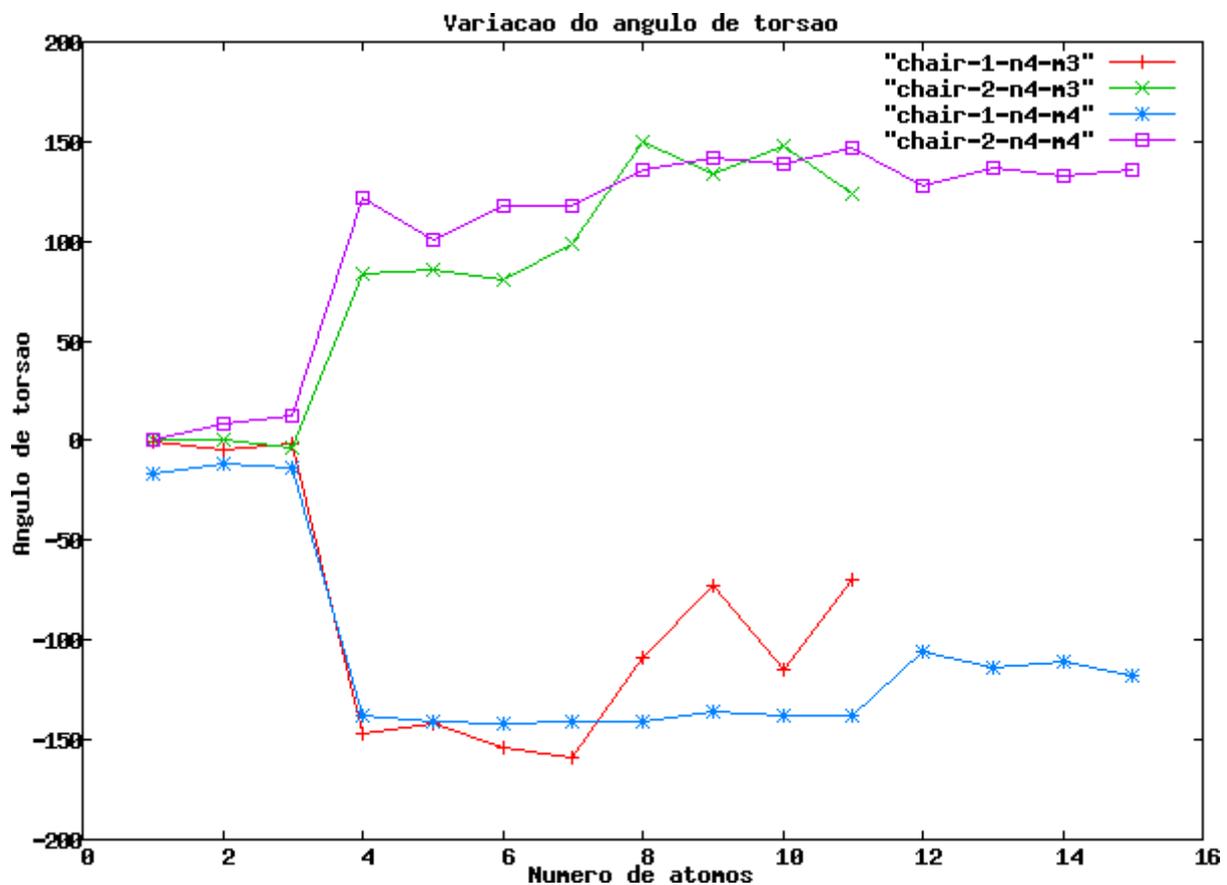


Figura 7.22: Variação do ângulo de torção dos nanotubos armchair $Zn_{12}O_{12}(4,3)$ chair, $Zn_{16}O_{16}(4,4)$ chair.

Comparando as estruturas $Zn_{12}O_{12}(4,3)$ chair e $Zn_{16}O_{16}(4,4)$ chair foi observado uma pequena variação na parte inferior do segundo nanotubo e uma variação próxima de zero na parte inferior do primeiro nanotubo, ambos variaram de -150° a $+150^\circ$ na parte central e manteve essa mesma tendência até a parte superior.

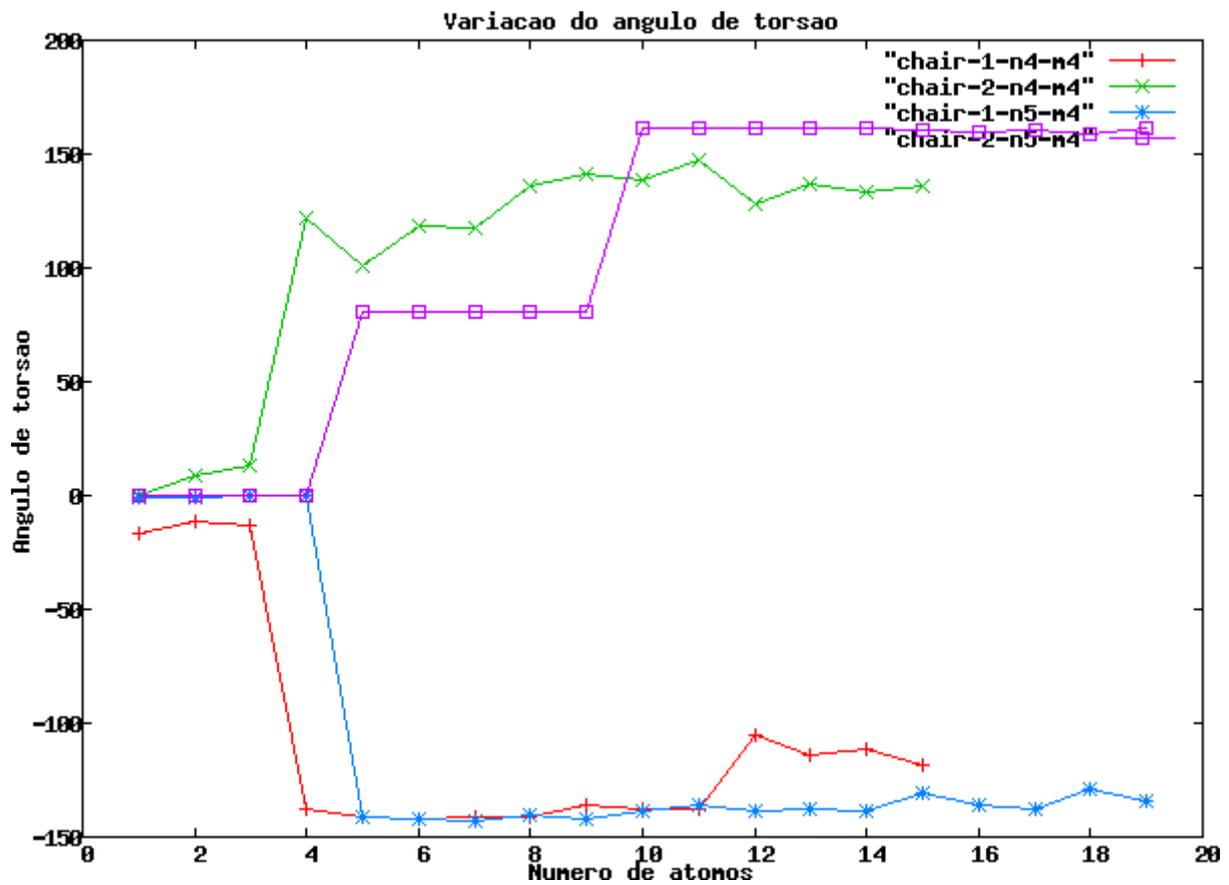


Figura 7.23: Variação do ângulo de torção dos nanotubos na forma armchair $Zn_{16}O_{16}(4,4)chair$, $Zn_{20}O_{20}(5,4)chair$.

Esse mesmo comportamento foi observado comparando-se os nanotubos $Zn_{16}O_{16}(4,4)chair$ e $Zn_{20}O_{20}(5,4)chair$, sendo que a segunda estrutura teve uma variação próxima de zero na parte inferior comparada com a primeira estrutura que teve uma o variação de -10° a $+10^\circ$, na parte central houve uma variação de ambas estruturas de -150° a $+150^\circ$ mantendo essa variação até a parte superior da estrutura.

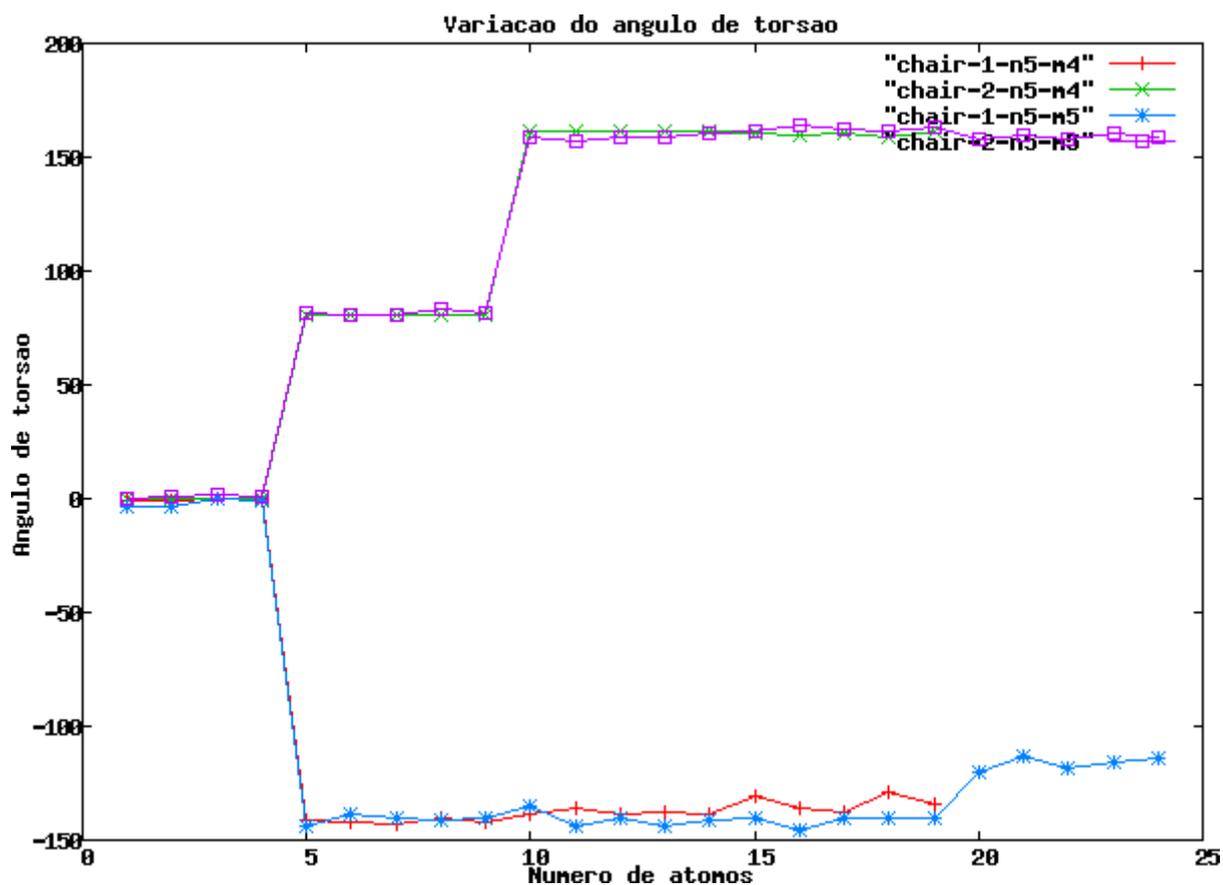


Figura 7.24: Variação do ângulo de torção dos nanotubos na forma armchair $Zn_{20}O_{20}(5,4)chair$, $Zn_{25}O_{25}(5,5)chair$.

Comparando-se os nanotubos $Zn_{20}O_{20}(5,4)chair$ e $Zn_{25}O_{25}(5,5)chair$ a variação do ângulo de torção foi próxima de zero na parte inferior em ambos os casos e na parte central e superior a variação do ângulo de torção foi de -150° a $+150^\circ$.

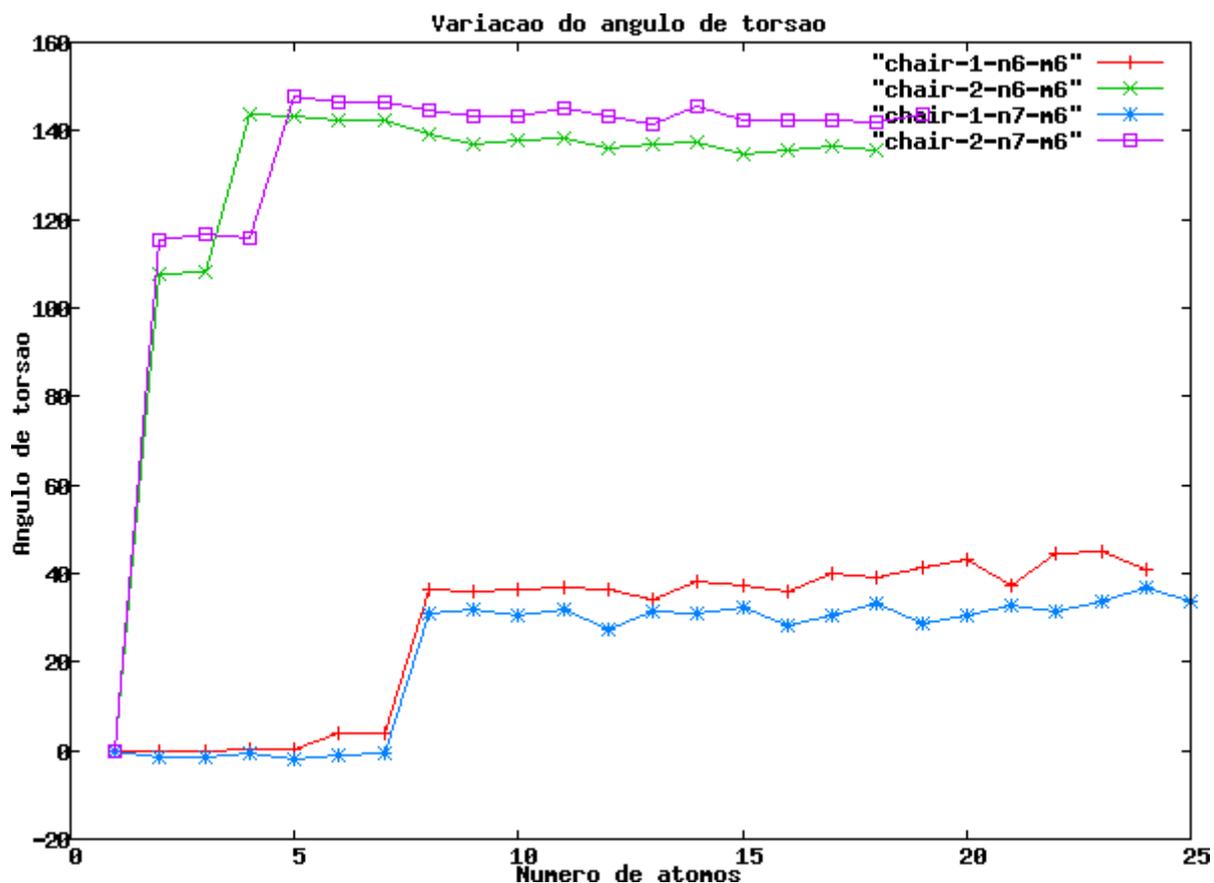


Figura 7.25: Variação do ângulo de torção dos nanotubos na forma armchair $Zn_{36}O_{36}(6,6)chair$ e $Zn_{42}O_{42}(7,6)chair$.

Comparando-se os nanotubos $Zn_{36}O_{36}(6,6)chair$ e $Zn_{42}O_{42}(7,6)chair$ foi observada uma pequena variação da parte inferior da segunda estrutura e um comportamento adverso em relação as estruturas anteriores pois o ângulo de torção na parte central varia de 40° a 140° . Contudo foi possível observar que o ângulo de torção tem comportamento semelhante para nanotubos armchair de ZnO com mesmo número de níveis.

7.8.2- Variação do ângulo de torção de nanotubos de ZnO em forma de zigzag.

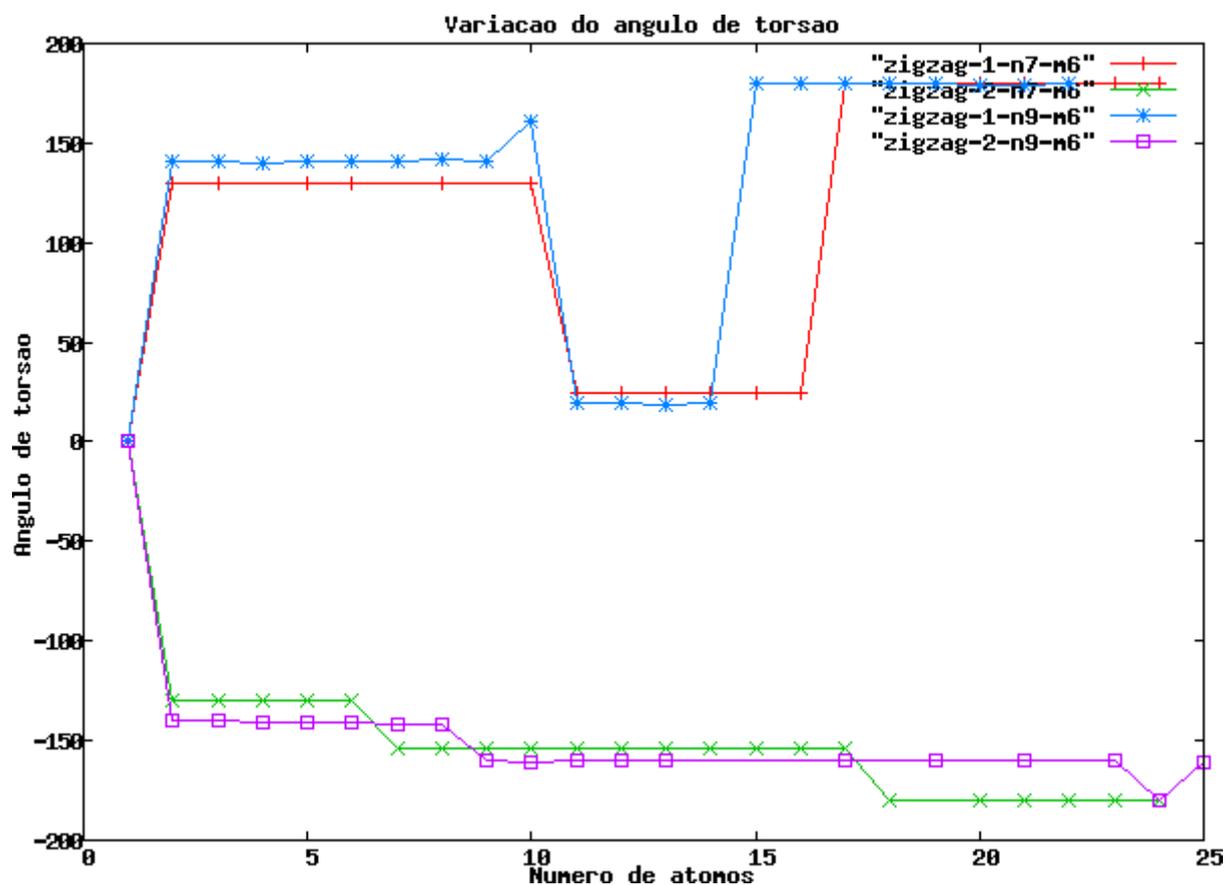


Figura 7.26: Variação do ângulo de torção dos nanotubos em forma de zigzag $Zn_{42}O_{42}(7,6)zig$, $Zn_{54}O_{54}(9,6)zig$.

Foi possível observar que as estruturas maiores, variam o ângulo de torção de forma semelhante. Para nanotubos na forma zigzag com mesmo número de níveis. As oscilações ficaram entre -150° e $+150^\circ$ com algumas quedas próximas de 40° em sua parte central.

Não foi possível analisar as estruturas menores que perdem simetria e variam o ângulo de torção em toda o tubo.

8- CONCLUSÃO.

Pode-se concluir que os algoritmos utilizados na geração dos nanotubos de óxido de zinco armchair e zigzag, bem como na geração das estruturas planas se mostraram eficazes para a aplicação dos métodos semi-empíricos AM1 e MNDO. Com isso foi possível encontrar na maioria das estruturas a menor energia para aplicação nos cálculos ab initio.

Em relação as estruturas de óxido de zinco foi possível observar que:

- Em relação ao diâmetro, as estruturas armchair sofrem um afunilamento na parte central, e aumentam nas partes inferior e superior, já as estruturas em forma de zigzag sofrem uma pequena taxa de variação em seu diâmetro e sofrem deformações em sua estrutura no processo de otimização.
- A distância oxigênio-oxigênio nas estruturas armchair sofrem uma grande variação nas estruturas pequenas e uma pequena variação nas estruturas maiores. A distância zinco-zinco variam bem menos, o que demonstra que o oxigênio tem maior grau de liberdade no processo de otimização.
- A distância oxigênio-oxigênio nas estruturas em forma de zigzag sofrem uma variação menor se comparadas com as estruturas armchair. Esta variação foi menor ainda quando observamos a distância zinco-zinco das estruturas com essa quiralidade. Podemos observar que devido a pouca mobilidade no processo de otimização, as estruturas em forma de zigzag demonstrou-se mais instável que as estruturas armchair.
- As variações dos ângulos de nas estruturas armchair é maior nas extremidades e menor na parte central. Nas estruturas em forma de zigzag as oscilações são grandes em toda estrutura não sendo possível observar uma tendência no processo de otimização.
- O ângulo de torção dos nanotubos armchair sofrem pequena variação na parte inferior e grande variação nas partes, central e superior. Tendência esta observada em todas as estruturas.
- Em relação às estruturas em forma de zigzag, o ângulo de torção obteve um comportamento adverso que sofre uma grande variação em toda estrutura.
- No processo de otimização foi observado as estruturas armchair maior facilidade de encontrar conformação de menor energia, as estruturas em forma de zigzag não estabilizam com facilidade e grande parte das estruturas perdem a forma de tubo no processo de otimização. Está dificuldade talvez esteja no fato de que os tubos com essa quiralidade tenham tão pouca mobilidade, ao contrário do que acontece com as estruturas armchair.

- A variação da energia $\Delta E = E_{\text{nanotubo(ZnO)}} - E_{\text{plano}}$ que é a energia consumida para transformar uma estrutura plana em um nanotubo, demonstrou um resultado positivo para a maioria dos casos, com uma menor variação de energia observada nas estruturas em forma de zigzag.
- Utilizando Ab Initio, com os métodos Hartree-Fock com bases 3-21G e HUZINAGA, as estruturas armchair se mostraram mais estáveis que as estruturas zigzag com o mesmo número de átomos e também mais estáveis que as estruturas planas confirmando assim a eficiência dos métodos semi-empíricos.
- Na análise do GAP que é a diferença entre o HOMO-LUMO das estrutura armchair demonstrou que independente do diâmetro e da altura, tais estruturas são em sua maioria isolantes. Os nanotubos em forma de zigzag menores se mostraram semi-condutores e os nanotubos maiores se mostraram condutores observadas pelo método MNDO.
- A diferença entre o |HOMO-LUMO| nas formas armchair e zigzag, bem como as estruturas planas foram observadas também pelos métodos Ab initio, Hartree-Fock com bases 3-21G e HUZINAGA, demonstrando que as estruturas armchair possuem GAP mais largos que as estruturas zigzag.
- As estruturas planas são condutoras independente da quiralidade e da altura observadas pelo métodos semi-empíricos.
- A soma das cargas por nível demonstrou que as estruturas armchair sofrem pequena variação se comparada com as estruturas em forma de zigzag, mais em ambos os casos os nanotubos apresentaram oscilações entre eletrofílica e nucleofílica.
- Os dipolos dos nanotubos armchair apresentaram-se menores que os nanotubos zigzag. As estruturas planas apresentaram comportamento oposto com dipolo maior nas estruturas armchair e menores nas estruturas em forma de zigzag.

9- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[A . do livro] MORGON, N H E COUTINHO, K. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. São Paulo, Brasil: Editor: Livraria da Física, 2007, pp 29-40.

AJAYAN, P. M. Nanotubes from carbon. *Chemical Reviews*, v. 99, n. 7, p. 1787-1800, 1999.

BALABAN, A . T. ; KLEIN, J. Local interconversions between graphite and diamond structures. *Carbon*. v. 35, n. 2, p. 247- 251, 1997.

BARROS, L. S. Funcionalização de nanotubos de carbono: Uma abordagem computacional. (2009)

BETHUME, D. S. et al. Cobalt-catalised growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, v 363, n. 17, p. 603-607, 1993.

BRONZINO, J. D. Management of Medical Technology. Butterwohg Heinemann's, 1992.

CAMPOS, LEONARDO CRISTIANO. Crescimento de nanofios de óxido de zinco por deposição de química de fase vapor” Dissertação de mestrado em física. 2006.

CARVALHO, A C. M. Estrutura Eletrônica de Nanotubos de Nitreto de Carbono. 2004. 167 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

CHEN, S J, LIU, Y C e LU, Y M. Photoluminescence and Raman behaviors of ZnO nanostructures with different morphologies *Journal Crystal Growth*. Changchun, China, Vol 289, pp. 55-58, 2006.

CHOI, H H, OLLINGER, M E SINGH, R K. Enhanced cathodoluminescent properties of ZnO encapsulated ZnS:Ag phosphors using an electrochemical deposition coating. *Applied Physics Letters*. Gainesville, Florida, USA, Vol.82, 16, pp 2494, April 2003.

COHEN, M L. Nanotubes, Nanoscience and Nanotechnology. *Material Science an Engineering*. Berkeley, USA, Vol 15 pp 1 – 11, 2001.

DUAN, J HUANG, X T E WANG, E, PEG-assisted synthesis of ZnO nanotubes. *Materials letters*.

Wahan, China, Vol. 60. pp 1918-1921, 2006.

ERKOÇ, S e KÖKTEN, H. Structure and electronic properties of single-wall ZnO nanotubes. Physics E. Ankara, Turkey, Vol. 28, pp. 162 – 170, May 2005.

FILHO, A G S. Funcionalização de nanotubos de carbono. Química Nova. Fortaleza-CE, Brazil, Vol 30, 7, pp. 1695-1703, 2007.

FOCK, V. Physik. Vol 61, pp. 126, 1930.

FORTUNATO ELVIRA . As metas da nanotecnologia: Aplicações e Implicações – Universidade Nova de Lisboa – FCT (janeiro de 2005)

FREIRE, ADRIANA DE ANDRADE. “O uso das tintas na construção civil e em cosméticos” Monografia – Universidade Federal de Minas Gerais. (2009)

GONÇALOS, RICARDO. Nanômetro: a dimensão que sempre existiu. Lisboa: Ciência Hoje – 2008 – Disponível em: <http://cienciahoje.pt/index.php?oid=24832&op=all>

HALL W. L. The corrosion process for and the protective action of galvanized coating. In 9Th International Conference on hot dip Galvanizing, Dusseldorf 1970 pp 3 – 8

HARTREE, D R e HARTREE, W. Proc. Roy Soc. Vol. 9, pp. A150, 1935.

JIAN-FENG, Y, et. al. Growth and properties of ZnO nanotubes grown on Si (1 1 1) substrate by plasma-assisted molecular beam epitaxy. Journal Of Crystal Growth. Beijing, China, Vol. 280, pp. 206-211, April, 2005.

KAMPERS, FRANS W.H. (2007). - “Micro-and Nanotechnologies for Food and Nutrition in Preventive Healthcare”, Food Science and Tchnology 21, pp 20-23

KONG, X, et. al. Catalytic growth of ZnO nanotubes. Materials Chemistry and Physics. Beijing, China, Vol. 82, pp 997 – 1001, 2003.

KROTO, H. W. Et al. C60: Buckminsterfullerene. Nature v 318, n 14, 1985.

LEVINE, I N Quantum Chemistry. 5 ed. New Jersey: Prentice-Hall, 2000.

LIANG, H W, et al. Growth of vertically aligned single crystal ZnO nanotubes by plasma-molecular beam epitaxy. Solid State Communications. Hong Kong, China, Vol 137, pp.182- 186, 2006.

LIN WANG ZHONG – New Journal of Physics – 115.1 – 115.7 – 2003 – www.njp.org.

LIU, C Y, et al. Temperature dependence of structural and optical properties of ZnO films grown on Si substrates by MOCVD. Journal Crystal Growth. Aoba-ku, Japan, Vol. 290, 2, pp 314-318, May 2006.

LU, Y M, et al. Excitation properties of vertically aligned ZnO nanotubes under high-density excitation. Journal of Luminescence. Changchun, China, pp. Doi 10.1016, 2005.

MARTINSON, A B F et al. ZnO nanotubes based dye-sensitized solar cells. American Chemical Society. Illinois, Vol.7, pp. 2183-2187, 2007.

MORAES, E. Modelo teórico de nanotubos de óxido de zinco. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2008.

MORGON, N. H & CUSTÓDIO, R. Teoria do Funcional de Densidade – Artigo – Instituto de química – Unicamp 1994

PARR, R G. ; YANG, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford University Press, 1989.

PINHEIRO, J. C. Diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, Propriedades químicas quânticas, empregadas em estudos das relações estrutura-atividade 2009.

RODRIGUES, A . Desenvolvimento de Nanoestruturas de ZnO para aplicações em biosensor de glicose – Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (2010)

ROUT, C S, KRISHNA, S H e VIVERKCHAND, S R C. Hydrogen and ethanol sensors based on ZnO nanorods, nanowires and nanotubes. Chemical Physics Letters, Bangalore Índia, Vol 418, pp. 586-590,2006.

SANTOS, J D. A Química Quântica Aplicada ao Buckminsterfulereno C₆₀. 2000. fls 24 -32
Doutorado em Ciência – Físico-Química Departamento de Química, Universidade Federal de São
Carlos, São Paulo-SP, 2000)

SANTOS, J D. Estudo teórico da adsorção do gás metano na superfície do dióxido de estanho e um
modelo para o varistor à base de óxido de zinco e os mecanismos de degradação, 1992, 5f. s.l. :
Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Departamento de Química da Universidade Federal de
São Carlos, São Paulo – SP, 1992.

SHEN, X, et al. Fabrication, characterization and field emission properties of large-scale uniform
ZnO nanotubes arrays. Nanotechnology. Nanjing, China, Vol16, pp 2039-2043, July 2005.

SILVA G. P. (Estrutura e Propriedades de Materiais Cerâmicos) www.e-agps.info – 2008

SILVA, C. G. “A hora da nanotecnologia: rumo ao nanomundo” Revista Ciências Hoje, São Paulo,
v33, n.193, pp.6 – 11 (2003)

SILVA, L. B, Funcionalização de nanotubos de carbono: Uma abordagem computacional –
Universidade Federal de Santa Maria. (2007)

SIMAS, A M e ROCHA, G B. Método Semi-empírico de Estrutura eletrônica em Química Quântica
SLATER, J C . Physics Review. Vol 35, pp. 210, 1930.

SRIVASTAVA, D. et. al. Computational Nanotechnology with Carbon Nanotubes and Fullerenes.
Computing in Science & Engineering, 2001.

SZABO, a E OSTLUND, N S. Modern Quantum Chemistry. Mineola, New York: Dover
Publications, INC., 1996. p 40 – 47.

TARA SPIRES and R. MALCOLM BROWN, Jr. - High Resolution TEM Observations of Single-
Walled Carbon Nanotubes",. Department of Botany, The University of Texas at Austin, Austin,Tx.,
78713 [1996]

VARGAS, M. R. Estudo Teórico de Nanotubos de Carbono, Germânio e Silício – Dissertação de
Mestrado, Universidade Estadual de Goiás – 2009.

WANG, B, et al. The stability and electronic structure of single-walled ZnO nanotubes by density functional theory. Nanotechnology. Myodaiji, Japan. Vol18, pp 1 – 6, August 2007.

WANG, Z L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. Journal of Physics: Condensed Matter. Atlanta, USA, Vol 16, pp R829-R858, 2004.

WEI, A, et al. Stable field emission from hydrothermally grown ZnO nanotubes. Applied Physics Letters. Singapore, Vol. 88. (2006)

WU, G S, et al. Controlled synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol-gel template process. Solid State communications. Hefei, China, Vol 134, pp 485-489, 2005.

WU, J, et al. Heterostructures of ZnO-Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes. Applied Physics Letters. 7, Tainan, Taiwan, Vol. 81, pp 1312-1314, June 2002.

XING, Y J e WANG, R M. Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth. Applied Physics Letters. Beijing, China, Vol. 83, pp. 1689-1691, September 2003.

XING, Y J, et al. Nanotubular structure of zinc oxide. Solid State Communications. Beijing, China, Vol. 129, pp. 671-675, 2004.

XU, H, et al. Structural and electronic properties of ZnO nanotubes from density functional calculations. Nanotechnology. Beijing, China, Vol 18 pp 1 – 6, September 2007.

YANG, A L E CUI, Z L. ZnO layer and tubular structure synthesized by a simple chemical solution route. Materials Letters. Qingdao, China, China, Vol. 60, pp. 2403, 2006.

ZARBIN, A J G. QUÍMICA DE NANOMATERIAIS. Química Nova. Curitiba-Pr- Brazil, Vol. 30, 6 pp 1469-1479, Novembro de 2007.

ZHANG, M, et al. Why silicon nanotubes stably exist in armchair structure? Chemical Physics Letters. Changchun, China, Vol 379, pp 81-86, 2003.

10- APÊNDICE A – PROGRAMAS CRIADOS EM SHELL SCRIPTS PARA GERAÇÃO DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE ZINCO ARMCHAIR E ZIGZAG E FORMAS PLANAS COM MESMA EM FORMA ARMCHAIR E ZIGZAG.

10.1- Geração de nanoestruturas na forma armchair.

```
#!/bin/bash
#NANOchair
#GISLEY 25/03/2010

n=$1
m=$2
at1=$3
at2=$4
dxy=$5
metodo=$6
multi=$7
carga=$8

nome=nanochair-${at1}${at2}-n${n}m${m}-${metodo}-${multi}-c${carga}

echo "  ${metodo} PL DEBUG PREC T=1999999 + " > ${nome}.dat
echo "  SHIFT=1000 XYZ DUMP=250000 ${multi} CHARGE=${carga} " >> ${nome}.dat
echo "  ${nome}  " >> ${nome}.dat
echo "  " >> ${nome}.dat

pi=` echo "scale=10;4*a(1)"|bc -l `
d=` echo "scale=10;${dxy} + ${dxy}*c(${pi}/3)"|bc -l `

dte=` echo "scale=10;2*${pi}/${n}"|bc -l `
dte1=` echo "scale=10;2*${pi}/${n}"|bc -l `

te=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `
```

```

te1=` echo "scale=10;${dte}/3"|bc -l `

dz=` echo "scale=10;${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l `
dzm=` echo "scale=10;2*${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l `

ra=` echo "scale=10;${d}/sqrt(2 - 2*c(${dte}))"|bc -l `

z=` echo "scale=10;-${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l `
z1=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `

tx=` echo "scale=10;-${ra}*c(${te})"|bc -l `
tz=` echo "scale=10;-${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l `

echo ${ra}

j=1
while [ ${j} -le ${m} ]
do

    i=1
    k=0
    while [ ${i} -le ${n} ]
    do

        x=` echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te})"|bc -l `
        y=` echo "scale=10;${ra}*s(${te})"|bc -l `
        z=` echo "scale=10;${z} + ((-1)^(${k}))*${dz} "|bc -l `
        x1=` echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te1})"|bc -l `
        y1=` echo "scale=10;${ra}*s(${te1})"|bc -l `
        z1=` echo "scale=10;${z1} - ((-1)^(${k}))*${dz} "|bc -l `

        echo "${at1} ${x} 0 ${y} 0 ${z} 0 " >> ${nome}.dat
        echo "${at2} ${x1} 0 ${y1} 0 ${z1} 0 " >> ${nome}.dat
    done
done

```

```
i=`expr ${i} + 1`
```

```
k=`expr ${k} + 1`
```

```
te=`echo "scale=10;${te} + ${dte}"|bc -l`
```

```
te1=`echo "scale=10;${te1} + ${dte1}"|bc -l`
```

```
done
```

```
j=`expr ${j} + 1`
```

```
z=`echo "scale=10;${z} + ${dzm}"|bc -l`
```

```
z1=`echo "scale=10;${z1} + ${dzm}"|bc -l`
```

```
te=`echo "scale=10;0.0000"|bc -l`
```

```
te1=`echo "scale=10;${dte}/3"|bc -l`
```

```
done
```

```
rasmol20000 -mopac ${nome}.dat
```

10.2- Geração de nanoestruturas em forma de zigzag.

```

#!/bin/bash
#nanozig.sh
#GISLEY, v.03, 25/03/2010

n=$1
m=$2
at1=$3 #atomo 1
at2=$4 #atomo 2
dxy=$5 #translação em x e y
metodo=$6
multi=$7
carga=$8

nome=nanozig-{$n}-{$m}-{$at1}${$at2}-{$metodo}-{$multi}-c{$carga}

echo " {$metodo} 0SCF PL PREC DEBUG T=1999999 GEO-OK + " > {$nome}.dat
echo " SHIFT=1000 DUMP=250000 {$multi} CHARGE={$carga} " >> {$nome}.dat
echo " {$nome} " >> {$nome}.dat
echo " " >> {$nome}.dat

pi=` echo "scale=10;4*a(1)"|bc -l `
d=` echo "scale=10;2*{$dxy}*c({pi}/6)"|bc -l `
te=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `          #angulo inicial do parte de baixo do zigzag
tea=` echo "scale=10;{$pi}/{$n}"|bc -l `      #angulo inicial do parte de cima do zigzag

alfa=` echo "scale=10;{$pi}/{$n}"|bc -l `      #angulo oscilação

te1=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `

dte=` echo "scale=10;2*{$pi}/{$n}"|bc -l `

#dte1=` echo "scale=10;2*{$pi}/{$n1}"|bc -l `
ra=` echo "scale=10;{$d}/sqrt(2 - 2*c({dte}))"|bc -l `
ra1=` echo "scale=10;{$d}/sqrt(2 - 2*c({dte1}))"|bc -l `

```

```

z=0.000
za=` echo "scale=10;${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `
dz=` echo "scale=10;${dxy} + ${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `
dza=` echo "scale=10;${dxy} + ${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `

echo ${ra}
  tx=` echo "scale=10;-${ra}*c(${te})"|bc -l `

j=1
while [ ${j} -le ${m} ]
do

  i=1
  while [ ${i} -le ${n} ]
  do

    x=` echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te})"|bc -l `
    y=` echo "scale=10;${ra}*s(${te})"|bc -l `
    z=` echo "scale=10;${z}"|bc -l `
    xa=` echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${tea})"|bc -l `
    ya=` echo "scale=10;${ra}*s(${tea})"|bc -l `
    za=` echo "scale=10;${za}"|bc -l `

    echo "${at1} ${x} 0 ${y} 0 ${z} 0" >> ${nome}.dat
    echo "${at2} ${xa} 0 ${ya} 0 ${za} 0" >> ${nome}.dat

    i=` expr ${i} + 1 `

    te=` echo "scale=10;${te} + ${dte}"|bc -l `
    tea=` echo "scale=10;${tea} + ${dte}"|bc -l `

  done

  j=` expr ${j} + 1 `

```

```
z=` echo "scale=10;${z} + ${dz} "|bc -l `
za=` echo "scale=10;${za} + ${dza} "|bc -l `
te=` echo "scale=10;${te} + ((-1)^(${j}))*${alfa} "|bc -l `
tea=` echo "scale=10;${tea} + ((-1)^(${j}))*${alfa} "|bc -l `
```

done

```
rasmol20000 -mopac ${nome}.dat
```

10.3- Geração de estruturas planas na forma armchair.

```
#!/bin/bash
```

```
#Planochair
```

```
#GISLEY 26/10/2010
```

```
n=$1
```

```
m=$2
```

```
at1=$3
```

```
at2=$4
```

```
dxy=$5
```

```
metodo=$6
```

```
multi=$7
```

```
carga=$8
```

```
nu=$9
```

```
nome=planochair-${at1}${at2}-n${n}m${m}-${metodo}-${multi}-c${carga}
```

```
echo " ${metodo} PL DEBUG PREC T=1999999 + " > ${nome}.dat
```

```
echo "  SHIFT=1000 XYZ DUMP=250000 ${multi} CHARGE=${carga} " >> ${nome}.dat
echo "  ${nome}  " >> ${nome}.dat
echo "  " >> ${nome}.dat
```

```
pi=` echo "scale=10;4*a(1)"|bc -l `
d=` echo "scale=10;${dxy} + ${dxy}*c(${pi}/3)"|bc -l `
```

```
dte=` echo "scale=10;2*${pi}/${nu}"|bc -l `
dte1=` echo "scale=10;2*${pi}/${nu}"|bc -l `
```

```
te=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `
te1=` echo "scale=10;${dte}/3"|bc -l `
```

```
dz=` echo "scale=10;${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l `
dzm=` echo "scale=10;2*${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l `
```

```
ra=` echo "scale=10;${d}/sqrt(2 - 2*c(${dte}))"|bc -l `
```

```
z=` echo "scale=10;-${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l `
z1=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `
```

```
tx=` echo "scale=10;-${ra}*c(${te})"|bc -l `
tz=` echo "scale=10;-${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l `
```

```
#echo ${ra}
```

```
j=1
```

```
while [ ${j} -le ${m} ]
```

```
do
```

```
    i=1
```

```
    k=0
```

```
    while [ ${i} -le ${n} ]
```

do

```
x=` echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te})"|bc -l `
y=` echo "scale=10;${ra}*s(${te})"|bc -l `
z=` echo "scale=10;${z} + ((-1)^(${k}))*${dz} "|bc -l `
x1=` echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te1})"|bc -l `
y1=` echo "scale=10;${ra}*s(${te1})"|bc -l `
z1=` echo "scale=10;${z1} - ((-1)^(${k}))*${dz} "|bc -l `

echo "${at1} ${x} 0 ${y} 0 ${z} 0 " >> ${nome}.dat
echo "${at2} ${x1} 0 ${y1} 0 ${z1} 0 " >> ${nome}.dat
```

```
i=` expr ${i} + 1 `
k=` expr ${k} + 1 `
```

```
te=` echo "scale=10;${te} + ${dte} "|bc -l `
te1=` echo "scale=10;${te1} + ${dte1} "|bc -l `
```

done

```
j=` expr ${j} + 1 `
```

```
z=` echo "scale=10;${z} + ${dzm} "|bc -l `
z1=` echo "scale=10;${z1} + ${dzm} "|bc -l `
te=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `
te1=` echo "scale=10;${dte}/3"|bc -l `
```

done

```
rasmol20000 -mopac ${nome}.dat
```

10.4- Geração de estrutura plana em forma de zigzag

```
#!/bin/bash
#planozig.sh
#GISLEY 30/06/2010

n=$1
m=$2
at1=$3 #atomo 1
at2=$4 #atomo 2
dxy=$5 #translação em x e y
metodo=$6
multi=$7
carga=$8
nu=$9

nome=planozig-${n}-${m}-${at1}${at2}-${metodo}-${multi}-c${carga}

echo " ${metodo} 0SCF PL PREC DEBUG T=1999999 GEO-OK + " > ${nome}.dat
echo " SHIFT=1000 DUMP=250000 ${multi} CHARGE=${carga} " >> ${nome}.dat
echo " ${nome} " >> ${nome}.dat
echo " " >> ${nome}.dat

pi=`echo "scale=10;4*a(1)"|bc -l`
d=`echo "scale=10;2*${dxy}*c(${pi}/6)"|bc -l`
te=`echo "scale=10;0.0000"|bc -l`          #angulo inicial do parte de baixo do zigzag
tea=`echo "scale=10;${pi}/${nu}"|bc -l`    #angulo inicial do parte de cima do zigzag

alfa=`echo "scale=10;${pi}/${nu}"|bc -l`    #angulo oscilação

te1=`echo "scale=10;0.0000"|bc -l`
```

```
dte=` echo "scale=10;2*${pi}/${n}"|bc -l `
```

```
dte1=` echo "scale=10;2*${pi}/${n1}"|bc -l `
```

```
ra=` echo "scale=10;${d}/sqrt(2 - 2*c(${dte}))"|bc -l `
```

```
ra1=` echo "scale=10;${d}/sqrt(2 - 2*c(${dte1}))"|bc -l `
```

```
z=0.000
```

```
za=` echo "scale=10;${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `
```

```
dz=` echo "scale=10;${dxy} + ${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `
```

```
dza=` echo "scale=10;${dxy} + ${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `
```

```
tx=` echo "scale=10;-${ra}*c(${te})"|bc -l `
```

```
j=1
```

```
while [ ${j} -le ${m} ]
```

```
do
```

```
i=1
```

```
while [ ${i} -le ${n} ]
```

```
do
```

```
x=` echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te})"|bc -l `
```

```
y=` echo "scale=10;${ra}*s(${te})"|bc -l `
```

```
z=` echo "scale=10;${z}"|bc -l `
```

```
xa=` echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${tea})"|bc -l `
```

```
ya=` echo "scale=10;${ra}*s(${tea})"|bc -l `
```

```
za=` echo "scale=10;${za}"|bc -l `
```

```
echo "${at1} ${x} 0 ${y} 0 ${z} 0 " >> ${nome}.dat
```

```
echo "${at2} ${xa} 0 ${ya} 0 ${za} 0 " >> ${nome}.dat
```

```
i=` expr ${i} + 1 `
```

```
te=` echo "scale=10;${te} + ${dte} "|bc -l `
```

```
tea=` echo "scale=10;${tea} + ${dte} "|bc -l `
```

done

```
j=`expr ${j} + 1`
```

```
z=`echo "scale=10;${z} + ${dz}"|bc -l`
```

```
za=`echo "scale=10;${za} + ${dza}"|bc -l`
```

```
te=`echo "scale=10;${te} + ((-1)^(${j}))*${alfa}"|bc -l`
```

```
tea=`echo "scale=10;${tea} + ((-1)^(${j}))*${alfa}"|bc -l`
```

done

```
rasmol20000-mopac ${nome}.dat
```

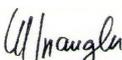
11- APÊNDICE B – TRABALHOS APRESENTADO EM CONGRESSO NACIONAIS E INTERNACIONAIS.



Certificate

We hereby certify that
GISLEY SOUZA BRITO
attended the IX Brazilian MRS Meeting 2010,
in Ouro Preto

Ouro Preto, October 28, 2010


Margareth Spangler Andrade
Conference Chair

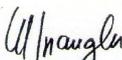

Evando Mirra de Paula e Silva
Program Chair


José Arana Varela
Brazilian MRS President

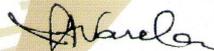
Certificate

We hereby certify that the work
A1018- A theoretical investigation of the oxidation and reduction of carbon nanotubes, the oxidized states and the |HOMO-LUMO| differences
by the authors Gisley Souza Brito, Marcos dos Reis Vargas, José Divino dos Santos, João Batista Lopes Martins, Carlton Anthony Taft and Elson Longo
was presented on Poster form by
GISLEY SOUZA BRITO
at the IX Brazilian MRS Meeting 2010
in the city of Ouro Preto - MG, from 24 to 28 October 2010.

Ouro Preto, October 28, 2010


Margareth Spangler Andrade
Conference Chair


Evando Mirra de Paula e Silva
Program Chair


José Arana Varela
Brazilian MRS President

**X Encontro da
SBPMat**
Gramado-RS
25 to 29 | september
2011

X Brazilian MRS Meeting



Certificate

We hereby certify that the work

(SP3-L256) Methodology in search of more stable structures of SiC and BN nanotubes using the semi-empirical AM1, B3LYP and Ab-Initio HF methods

by the authors

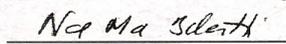
Rogério José Costa, Jose Divino dos santos, João Batista Lopes Martins, Elson Longo, Marcos Reis Vargas, GISLEY DE SOUZA BRITO and Montales Borges Oliveira

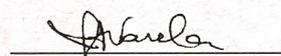
was presented on **Poster** form by **Rogério José Costa**

at the X Brazilian MRS Meeting 2011 in Gramado - RS, from 25 to 29 September 2011.

Gramado-RS, September 29, 2011


Paulo F. P. Fichtner
Conference Chair


Naira M. Balzaretto
Conference Chair


José Arana Varela
Brazilian MRS President

**X Encontro da
SBPMat**
Gramado-RS
25 to 29 | september
2011

X Brazilian MRS Meeting



Certificate

We hereby certify that the work

Nanotubes of [(Ge)n]m, the study of stability with methods of Theoretical Chemistry

by the authors

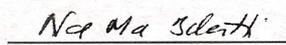
Carlton Antony Taft, Jose Divino dos santos, João Batista Lopes Martins and Elson Longo

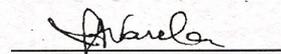
was presented on **Poster** form by **Jose Divino dos santos**

at the X Brazilian MRS Meeting 2011 in Gramado - RS, from 25 to 29 September 2011.

Gramado-RS, September 29, 2011


Paulo F. P. Fichtner
Conference Chair


Naira M. Balzaretto
Conference Chair


José Arana Varela
Brazilian MRS President

**X Encontro da
SBPMat**

Gramado-RS

25 to 29 | september
2011

X Brazilian MRS Meeting



Brazilian Materials
Research Society

10 years

Certificate

We hereby certify that the work

(SP1-L90) Theoretical investigation of of the optimization processes of zinc oxide nanotubes

by the authors

GISLEY DE SOUZA BRITO and Jose Divino dos santos

was presented on **Poster** form by **GISLEY DE SOUZA BRITO**

at the X Brazilian MRS Meeting 2011 in Gramado - RS, from 25 to 29 September 2011.

Gramado-RS, September 29, 2011

Paulo F. P. Fichtner
Conference Chair

Naira M. Balzaretti
Conference Chair

José Arana Varela
Brazilian MRS President