



UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E
TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM
CIÊNCIAS MOLECULARES

JORGE LUIZ COSTA JÚNIOR

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE
GASES NA SUPERFÍCIE DE
NANOTUBOS DE SnO₂**

ANÁPOLIS - GO
2016

JORGE LUIZ COSTA JÚNIOR

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE
GASES NA SUPERFÍCIE DE
NANOTUBOS DE SnO₂**

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

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Dr. José Divino dos
Santos

ANÁPOLIS - GO
2016

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE GASES NA SUPERFÍCIE DE
NANOTUBOS DE SnO₂

JORGE LUIZ COSTA JÚNIOR

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do
Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da
Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

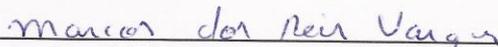
Aprovada em 31/05/2016 por:



Prof. Dr. José Divino dos Santos (UEG)



Profa. Dra. Anna Paula Bechepeche (UEG)



Prof. Dr. Marcos dos Reis Vargas (IFG)

ANÁPOLIS – GO
MAIO 2016

Costa Junior, Jorge Luiz.

Estudo Teórico da Interação de Gases na Superfície de Nanotubos de SnO₂. – 2016.

85 folhas. il figuras.

Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2016.

1. Nanotubos. 2.Sensor. 3. SnO₂. I. Título.

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais Jorge Luiz Costa
e Sirlene Ananias Costa por sempre acreditarem em
mim e me mostrarem o caminho de Deus.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus por me confortar em cada dia de dificuldade, me ensinando o significado de superação a cada dia, formando meu caráter através dos exemplos que colocou em minha volta.

Ao professor Dr. José Divino dos Santos por sua infinita paciência, durante a orientação deste trabalho, e mostrando-me com seu exemplo que o trabalho duro pode superar qualquer talento.

A minha família que me apoio constantemente durante todo o percurso. A minha amada Tânia que mostrou meu verdadeiro valor, colocando-me acima de si mesma, para me ver feliz.

Aos meus verdadeiros amigos, Marconi, Thiago, Lucas, Pedro e Guilherme. E de maneira especial ao Júnio Cesar que Deus colocou em minha vida como um tutor e esteve ao meu lado em todos os dias, bons e maus, tristes e felizes, e lutou comigo em todas as batalhas.

A professora Anna Paula Bechepeche por sempre de maneira carinhosa participar da avaliação deste trabalho e aceitar fazer parte dele.

Ao professor Marcos dos Reis Vargas, por ter sido minha principal referência na busca pelo conhecimento da química e da docência e por aceitar o convite para compor a banca examinadora.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior (CAPES) pelo fornecimento de uma bolsa estudantil de Mestrado durante o desenvolvimento deste trabalho.

“Humanidade. Esta palavra deverá ter outro sentido para nós. Não podemos mais ser consumidos por pequenas diferenças. Estaremos unidos por um interesse comum. Talvez seja destino que hoje seja o dia da Independência. E vocês estarão novamente lutando por nossa liberdade. Não contra tirania, opressão ou perseguição. Mas contra total aniquilação. Estamos lutando por nosso direito de viver. De existir. E quando ganharmos o dia, o dia da Independência não será mais apenas um feriado, mas o dia em que o mundo declarou em uma só voz, "Nós não nos entregaremos em silêncio!" "Nós não vamos sucumbir sem brigar!" "Nós vamos viver!" "Nós vamos sobreviver!" Hoje, nós celebramos nosso Dia da Independência!”

Thomas J. Withmore

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas teoricamente as interações de um nanotubo de dióxido de estanho, obtido através do plano cristalino (1 1 0), com os gases CO, NH₃, O₂ e H₂O separadamente. Utilizando algoritmos em linguagem de programação *Shell bash*, foram realizadas a reprodução das moléculas de gás entorno do nanotubo e através do método semi-empírico PM7 executando a otimização e, juntamente com o método *ab initio* B3LYP, o cálculo de energia do cluster. Analisando a variação de energia e a representação gráfica do cluster otimizado, constatou-se interações dos gases com o nanotubo. Através dos autovalores de energia obtidos dos cálculos observamos o valor de *band gap* dos clusters, a fim de constatar variação na condutividade do material ocasionado pela adsorção dos gases ao nanotubo. Os gases CO, NH₃ e H₂O apresentaram adsorção ao nanotubo estudado, demonstrando aproximação dos gases em relação ao nanotubo e variações de energia negativas, sugerindo estabilidade dos clusters, com destaque para a interação do nanotubo com moléculas de amônia que apresentou variação de energia igual -19,242 eV utilizando o método *ab initio* na base computacional 3-21G. Os valores de *band gap* do nanotubo apresentaram diminuição após a adsorção dos gases. Enquanto autores experimentais já observaram a interação do gás O₂ em nanoestruturas de SnO₂, nossos resultados demonstraram o afastamento do gás em relação ao nanotubo. Foi realizado de maneira similar a interação das mesmas moléculas ao nanotubo de SnO₂, dopado com átomos de manganês, que apresentou interação com todas as moléculas estudadas, com destaque também para a interação com moléculas de amônia, apresentando maior variação de energia, sugerindo maior estabilidade.

Palavras-Chave: Nanotubos, Sensor, SnO₂.

ABSTRACT

In this work we theoretically investigated the interactions of a tin dioxide nanotube obtained by the crystal plane (1 1 0), with gases CO, NH₃, O₂ e H₂O separately. Using algorithms in programming language Shell bash, were performed playback of the gas molecules around the nanotube and through the semi-empirical method PM7 perform optimization and, along with the method ab initio B3LYP, the cluster energy calculation. Analyzing the variation of energy and the graphical representation of optimized cluster, there was interaction of gases with the nanotube. Through the energy eigenvalues obtained from the observed value calculations band gap of clusters, in order to determine variation in the conductivity of the material caused by adsorption of the gases to the nanotube. The gas CO, NH₃ e H₂O had studied the adsorption nanotube, demonstrating alignment of gas in relation to the negative nanotube and power variations, suggesting stability of the clusters, highlighting the interaction of the nanotube with ammonia molecules that had power variation equal -19,242 eV using ab initio method based on computer 3-21G. The values of band gap of the nanotube had decreased after the adsorption of gases. While experimental authors have observed the interaction of gas O₂ in nanostructures SnO₂, our results demonstrate the removal of gas in relation to the nanotube. The interaction of the molecules was carried out similarly to the nanotube SnO₂, doped with manganese atoms, which showed interaction with all the molecules studied, particularly also for interaction with ammonia molecules, with greater variation in energy, suggesting greater stability.

Keywords: Nanotubes, Sensor, SnO₂.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Å – Angstroms

DFT – Density Funcional Theory

PM7 – Parametric Method 7

CNT – Carbon Nanotubes

SnO₂ – Dióxido de estanho

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital

ΔE – Variação de energia

(1 0 0) – Plano cristalino (1 0 0)

(1 1 0) – Plano cristalino (1 1 0)

(1 1 1) – Plano cristalino (1 1 1)

LISTA DE FÍGURAS

Figura 2.1: Célula unitária de SnO ₂	18
Figura 2.2: Fotografia de um único cristal de SnO ₂	20
Figura 2.3: Efeito da temperatura sobre a sensibilidade para os gases CO, H ₂ , C ₂ H ₅ OH e CH ₄ com relação à diferença na condutividade do sensor feito com SnO ₂	25
Figura 4.1: Representação gráfica do nanotubo de SnO ₂	28
Figura 4.2: Representação gráfica das regiões selecionadas para interações.	29
Figura 4.3: Representação gráfica dos sítios selecionados dentro das regiões.	30
Figura 4.4: Representação gráfica de 12 moléculas de água interagidas ao nanotubo	31
Figura 4.5: Representação gráfica das aproximações realizadas dos gases CO, H ₂ O, O ₂ e NH ₃ a 2 angstroms dos sítios de estanho do nanotubo.	32
Figura 4.6: Fluxograma de apresentação da metodologia.	34
Figura 5.1: Representação gráfica das estruturas otimizadas da interação com o nanotubo de SnO ₂ (a)H ₂ O (b)CO (c) NH ₃ (d)O ₂	36
Figura 5.2: Estrutura e variação de energia de 12 moléculas de água entorno do nanotubo	38
Figura 5.3: Comparação da densidade de estados do nanotubo isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de água.....	40
Figura 5.4: Estrutura e variação de energia de 12 moléculas de amônia entorno do nanotubo	43
Figura 5.5: Comparação da densidade de estados do nanotubo isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de amônias.	45

Figura 5.6: Estrutura e variação de energia de 12 moléculas de monóxido de carbono entorno do nanotubo.	48
Figura 5.7: Comparação da densidade de estados do nanotubo isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de CO.....	50
Figura 5.8: Estrutura otimizada da aproximação de gás oxigênio do nanotubo de SnO ₂	52
Figura 5.9: Representação gráfica das estruturas otimizadas da interação com o nanotubo de SnO ₂ dopado com manganês (a)H ₂ O (b)CO (c) NH ₃ (d)O ₂	54
Figura 5.10: Estrutura e variação de energia de 12 moléculas de água entorno do nanotubo dopado	57
Figura 5.11: Comparação da densidade de estados do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de H ₂ O.....	59
Figura 5.12: Estrutura e variação de energia de 12 moléculas de CO entorno do nanotubo dopado	60
Figura 5.13: Comparação da densidade de estados do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de CO.	62
Figura 5.14: Estrutura e variação de energia de 12 moléculas de amônia entorno do nanotubo dopado.	63
Figura 5.15: Comparação da densidade de estados do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de amônia.	65
Figura 5.16: Estrutura e variação de energia de 12 moléculas de O ₂ entorno do nanotubo dopado	66
Figura 5.17: Comparação da densidade de estados do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de O ₂	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Energia dos planos (110), (100), (010), (101), (011) e (001) calculados através do método DFT	21
Tabela 2.2: Estudos relacionados a nanoestruturas derivadas de óxidos metálicos	23
Tabela 5.1: Dados calculados da aproximação dos gases H ₂ O, CO, NH ₃ e O ₂ ao nanotubo de SnO ₂	35
Tabela 5.2: Variação de energia do nanotubo na presença de água, utilizando método <i>ab initio</i> DFT com base 3-21G e Huzinaga.....	39
Tabela 5.3: Valores de <i>band gap</i> do nanotubo isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de água.	41
Tabela 5.4: Variação média de carga dos oxigênios dos sítios do nanotubo e das moléculas de água	41
Tabela 5.5: Variação de energia do nanotubo na presença de amônia, utilizando método <i>ab initio</i> DFT com base 3-21G e Huzinaga.	44
Tabela 5.6: Valores de <i>band gap</i> do nanotubo isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de amônia.	46
Tabela 5.7: Variação de energia do nanotubo na presença de CO, utilizando método <i>ab initio</i> DFT com base 3-21G e Huzinaga.	49
Tabela 5.8: Valores de <i>band gap</i> do nanotubo isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de CO.	51
Tabela 5.9: Dados calculados da aproximação dos gases H ₂ O, CO, NH ₃ e O ₂ ao nanotubo de SnO ₂ dopado com manganês.....	55
Tabela 5.10: Variação de energia do nanotubo dopado na presença de água, utilizando método <i>ab initio</i> DFT com base 3-21G e Huzinaga.....	58
Tabela 5.11: Valores de <i>band gap</i> do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de H ₂ O.	59

Tabela 5.12: Variação de energia do nanotubo dopado na presença de CO, utilizando método <i>ab initio</i> DFT com base 3-21G e Huzinaga.	61
Tabela 5.13: Valores de <i>band gap</i> do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de CO.....	62
Tabela 5.14: Variação de energia do nanotubo dopado na presença de amônia, utilizando método <i>ab initio</i> DFT com base 3-21G e Huzinaga.	64
Tabela 5.15: Valores de <i>band gap</i> do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de amônia.	65
Tabela 5.16: Variação de energia do nanotubo dopado na presença de O ₂ , utilizando método <i>ab initio</i> DFT com base 3-21G e Huzinaga.	67
Tabela 5.17: Valores de <i>band gap</i> do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de O ₂	69

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Cristal de dióxido de estanho	18
2.2 Planos do cristal de SnO ₂	19
2.3 Nanotubos.....	21
2.4 Nanotubos de dióxido de estanho	24
3. OBJETIVOS.....	27
3.1 Objetivo Geral.....	27
3.2 Objetivos Específicos.....	27
4. METODOLOGIA	28
4.1 Regiões	28
4.2 Sítios.....	29
4.3 Interações.....	30
4.4 Gases	31
4.5 Cálculo de energia e <i>band gap</i>	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Interação {[SnO ₂] ₁₀] ₃ }.....	35
5.2 Interação {[SnO ₂] ₁₀] ₃ }----12H ₂ O	38
5.2.1 <i>Ab initio</i>	39
5.2.2 HOMO-LUMO.....	39
5.3 Interação {[SnO ₂] ₁₀] ₃ }----12NH ₃	43
5.3.1 <i>Ab initio</i>	44
5.3.2 HOMO-LUMO.....	45
5.4 Interação {[SnO ₂] ₁₀] ₃ }----12CO.....	48
5.4.1 <i>Ab initio</i>	49
5.4.2 HOMO-LUMO.....	50
5.5 Interação {[SnO ₂] ₁₀] ₃ }----12O ₂	52
5.6 Interação (SnO ₂) ₅₉ (MnO ₂).....	54
5.7 Interação (SnO ₂) ₅₄ (MnO ₂) ₆ ----12H ₂ O	57
5.7.1 <i>Ab initio</i>	58

5.7.2 HOMO-LUMO.....	58
5.8 Interação $(\text{SnO}_2)_{54}(\text{MnO}_2)_6$ ---- 12CO	60
5.8.1 <i>Ab initio</i>	61
5.8.2 HOMO-LUMO.....	61
5.9 Interação $(\text{SnO}_2)_{54}(\text{MnO}_2)_6$ ---- 12NH_3	63
5.9.1 <i>Ab initio</i>	64
5.9.2 HOMO-LUMO.....	64
5.10 Interação $(\text{SnO}_2)_{54}(\text{MnO}_2)_4$ ---- 12O_2	66
5.10.1 <i>Ab initio</i>	67
5.10.2 HOMO-LUMO.....	67
6 CONCLUSÃO	70
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
APÊNDICE A	82

1 INTRODUÇÃO

Trabalhos teórico com o objetivo de compreender melhor as nanoestruturas tiveram sua origem pouco tempo depois de suas descobertas e vem colaborando e/ou reforçando as pesquisas experimentais (MARTIN, 2004). Os estudos teóricos nos permitem realizar simulações dos fenômenos experimentais observados, ou até antes de sua realização experimental, no qual a simulação pode atuar como direcionamento para pesquisas em diversas áreas (CORBETT et al., 2000).

Os nanotubos de carbono, descobertos em 1991 por Iijima e colaboradores, apresentam propriedades estruturais únicas, favorecendo seu estudo para aplicações tecnológicas, podendo apresentar diferentes características elétricas e mecânicas dependendo de sua forma e tamanho (ZAMOLO; VAZQUEZ; PRATO, 2013; LAWAL, 2015).

Logo após a síntese dos nanotubos de carbonos, grupos de pesquisa se empenharam na síntese de diversos nanotubos inorgânicos. Apresentando por sua vez, diversas propriedades e vantagens em aplicações tecnológicas (TENNE; SEIFERT, 2009).

Nanoestruturas baseadas em óxidos merecem destaque, por apresentarem propriedades óticas e eletrônicas únicas, tornando-os uma promessa de dispositivos cada vez menores, rápidos e baratos. Entre os materiais mais estudados, o SnO_2 se destaca no desenvolvimento de condutores transparentes (HARTNAGEL et al, 1995), células solares (PENG et al, 2002) e sensores de gás (LEWIS; PAINE, 2000).

Sensores construídos a base de SnO_2 , quando apresentam interações de moléculas de gás, sofrem variações em sua condutividade elétrica de

acordo com o tipo de gás adsorvido (REBHOLZ; WEIMAR; BARSAN, 2014).

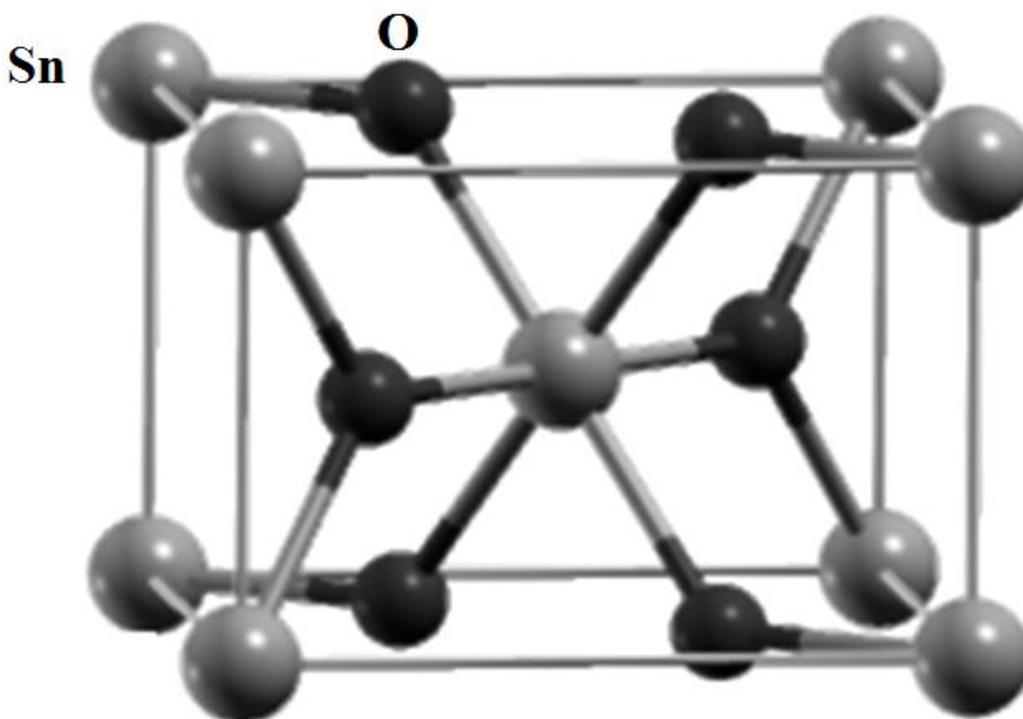
Para estudar as interações na superfície do nanotubo de SnO₂ foram utilizados os métodos mecânico-quânticos semi-empírico PM7, e *ab initio* B3LYP com as bases 3-21G e Huzinaga.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cristal de dióxido de estanho

O dióxido de estanho (SnO_2), também conhecido como cassiterita, se cristaliza na estrutura rutila, apresentando unidade de célula com seis átomos: dois de estanho e quatro de oxigênio (Figura 2.1). Cada átomo de estanho está ao centro de seis átomos de oxigênio formando um octaedro regular (FLORIANO et al., 2010).

Figura 2.1. Célula unitária de SnO_2 .



(FONTE: FLORIANO et al., 2010)

O SnO_2 possui *band gap* largo com valor entre 3,6 e 4,0 eV (RAY; KARANJAI; DASGUPTA, 1998). Apesar disso, a presença de defeitos intrínsecos, como as vacâncias de oxigênio, promovem a variação do *band gap* e nas características ópticas do material (XU et al., 2012). Vacâncias de oxigênio e átomos de estanho intersticiais, que são doadores de elétrons

no SnO₂, são originados durante a síntese do material e contribuem para o aumento da banda de condução (GUI et al., 2015).

A condutividade causada pela presença de defeitos tem sido indicada, tanto teoricamente, quanto experimentalmente, à multivalência do átomo de estanho, que varia de Sn²⁺ à Sn⁴⁺, proporcionando no cristal uma desproporção estequiométrica natural, responsável pela criação de deformidades no cristal (NIEMINEN, 2009; SINGH et al., 2008).

LI e colaboradores (2015) observaram que há uma relação direta entre a área superficial de sensores de SnO₂ e sua sensibilidade aos gases H₂ e CO, onde os sistemas com maior área superficial de SnO₂, apresentam maior sensibilidade às espécies gasosas. Desse modo, o estudo de materiais nanoestruturados sintetizados a partir do cristal de SnO₂, por apresentarem maior área superficial, podem apresentar maior desempenho quando empregados como sensores.

O estudo sobre superfícies e nanoestruturas que apresentem maior sensibilidade é conveniente na detecção de gases inflamáveis e que apresentem alta toxicidade como H₂, CO e NH₃.

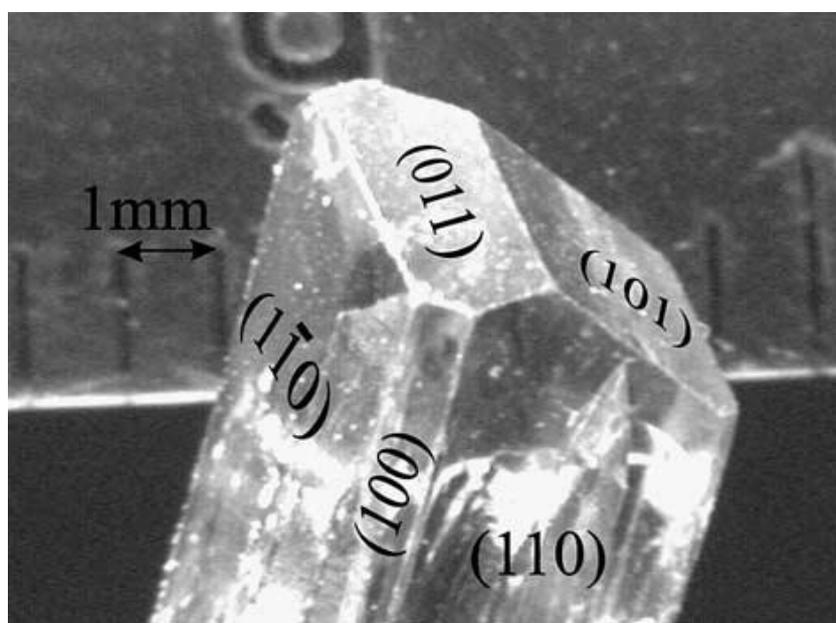
2.2 Planos do cristal de SnO₂

A conformação da superfície do cristal de SnO₂ promove variações nas propriedades químicas e físicas da superfície, o que torna este material suscetível para diversas aplicações. Além disso, o crescimento e forma da nanoestrutura estão diretamente ligados à energia termodinâmica da superfície (BERGERMAYER; TANAKA, 2004).

Um aspecto importante, para entender a estrutura das superfícies e suas diferentes características, é a dualidade de valência de Sn. A valência dual facilita uma transformação reversível da composição de superfície, apresentando cátions de Sn⁴⁺ ou Sn²⁺. A deficiência conduz a centros ativos

na superfície, gerando variações em processos químicos. A dualidade de valência pode gerar vacâncias de oxigênio e outras imperfeições na superfície, introduzindo estados eletrônicos localizados e alterações na densidade de estados. Como pode ser observado na Figura 2.2 as faces de crescimento tradicionais do cristal de SnO_2 são o (110), (101), (011) e (100) (FLORIANO; SCALVI; SAMBRANO, 2010; BATZILL; DIEBOLD, 2005).

Figura 2.2: Fotografia de um único cristal de SnO_2 .



FONTE: BATZILL; DIEBOLD, 2005

Entre as superfícies do SnO_2 , a superfície (110) merece destaque, pois é termodinamicamente e eletrostaticamente mais estável do que as demais (YAMAGUCHIA; TABATAB; YASHIMAC, 2005; MATTI; RANTALA, 2002), embora as faces (101), (011) e (100) também sejam estudadas. Estudos teóricos também apontam que a superfície (110) apresenta a menor energia de superfície quando comparada com as demais superfícies do material, como é possível observar na Tabela 2.1 (BELTRÁN et al., 2003).

Tabela 2.1: Energia dos planos (110), (100), (010),(101), (011) e (001) calculados através do método DFT.

Superfície	B3YLP(J/m ²)
(110)	1.20
(100), (010)	1.27
(101), (011)	1.43
(001)	1.84

FONTE: BATZILL; DIEBOLD., 2005

A sucessão da energia de superfície por plano cristalino é (110) <(100) <(101) <(001) (BELTRÁN et al., 2003).

2.3 Nanotubos

A descoberta dos nanotubos de carbono (NTC) em 1991 por Iijima (IJIMA, 1991), estimulou pesquisas e diversas mudanças no campo da nanotecnologia (GUI et al., 2015). Os nanotubos de carbono são, basicamente, folhas enroladas de grafeno (estruturas hexagonais) em forma cilíndrica (YU; LIU, 2007).

Os nanotubos de carbono desempenham um papel promissor graças às suas propriedades estruturais (LAWAL, 2015). Podem apresentar caráter metálico ou semicondutor, dependendo do arranjo atômico do nanotubo (AKASAKA et al., 2010). Suas propriedades eletrônicas e mecânicas impulsionaram pesquisas, devido a grande perspectiva para aplicações práticas. A dificuldade na manipulação de nanotubos de carbono gerou diversas pesquisas, no intuito de encontrar metodologias que tornassem possível a aplicação dos nanotubos de carbono em dispositivos tecnológicos (ZAMOLO; VAZQUEZ; PRATO, 2013).

A conciliação das propriedades deste material proporciona síntese de compósitos, com diversas aplicações na engenharia (VOLDER et al., 2013). Essa nanotecnologia tornou-se aplicável em diversos ramos, como por exemplo, na nanomedicina (MARCHESAN et al., 2014), por suas propriedades únicas em termos de resistência e comportamento eletrônico, atribuída pela sua estrutura química constituída unicamente de átomos de carbono. As diferentes formas em que carbonos são distribuídos no espaço dão origem a diversos tipos de nanotubos, cada um com caráter físico-químico distinto. Podem ainda ser convenientemente funcionalizados para melhorar as suas características (MAREGA et al, 2013). Todos estes atributos facilitam sua empregabilidade em dispositivos tecnológicos nas áreas de detecção (ZHANG et al., 2010), catálise (KANG et al, 2014) e de dispositivos eletrônicos (PARK; VOSGUERICIAN; BAO, 2013).

Depois da descoberta dos nanotubos de carbono vários grupos de pesquisa têm sintetizado nanotubos inorgânicos (SHI; SONG; ZHANG, 2013). De maneira geral, para a formação de nanoestruturas tubulares, é necessário que o material desejado apresente uma estrutura cristalina estratificada e anisotrópica, ou seja, estruturas cristalinas que permitam sua separação e que quando analisadas em diferentes direções cristalográficas, apresentem propriedades diferentes (GOLDBERGER, FAN, YANG, 2006). A busca por novos materiais com capacidade de aperfeiçoar dispositivos eletrônicos impulsionou pesquisadores, explorando as possibilidades oferecidas pela combinação de diferentes tipos de arranjos nanoestruturados, a fim de atender novas aplicações tecnológicas. Deste modo, materiais híbridos produzidos com materiais orgânicos e inorgânicos, são frequentemente submetidos a estudos, a fim de conciliar suas características. (VOLDMAN et al., 2013; HUMAYUN et al., 2015; ZHANG et al., 2013)

Nesse contexto, em um grupo de destaque para aplicações tecnológicas, as nanoestruturas de óxidos metálicos são amplamente estudadas, como podemos observar na Tabela 2.2. Os óxidos metálicos são compostos iônicos formados por elementos metálicos e oxigênio, sendo que os átomos de oxigênio são mais eletronegativos em relação aos elementos metálicos. As interações eletrostáticas entre os íons metálicos positivos e os oxigênios negativos originam ligações iônicas fortes (DEVAN et al., 2012).

Tabela 2.2 Estudos relacionados a nanoestruturas derivadas de óxidos metálicos.

Óxidos	Trabalhos Experimentais	Trabalhos Teóricos
ZnO	ZHAO et al., 2013	MADDAHI et al, 2016;
Co ₃ O ₄	LOU et al., 2008	MAITARAD et al., 2014
TiO ₂	PARAMASIVAM et al., 2012	AYISSI et al., 2013
CuO	CAO et al., 2003	PAUDEL et al., 2015
V ₂ O ₅	LEE et al., 2014	KIM et al, 2015
Al ₂ O ₃	HWANG et al., 2004	XU; MUSGRAVE, 2004
CeO ₂	ROVIRA et al., 2012;	GRACIANI et al., 2011
MgO	BILALBEGOVIC, 2004	NAGARAJAN; CHANDIRAMOULI, et al., 2014
SnO ₂	LOU; .LIANG; JIE, 2011	SHAO et al., 2013

A variedade de propriedades elétricas e ópticas vem influenciando grupos de pesquisa na investigação sobre os óxidos semicondutores. Além da quantidade de óxidos, o tamanho e a forma do material em nanoescala influenciam as características elétricas, proporcionando diversas possibilidades de pesquisa nessa área. Os materiais à base de óxido de estanho têm sido frequentemente estudados, porque apresentam muitas aplicações na conversão de energia solar, catálises e sensores de gás. Suas propriedades elétricas dependem da sua estequiometria em relação ao oxigênio, do tipo e da concentração de impurezas presentes, e sobre as suas formas nanoestruturadas (MAHMOUD; FOUAD, 2015).

Novas aplicações podem ser previstas de acordo com que o desenvolvimento de nanomateriais evolui, de modo que podemos esperar uma ampla gama de aplicações interessantes (ZAMOLO; VAZQUEZ; PRATO, 2013).

2.4 Nanotubos de dióxido de estanho

Os nanotubos de dióxido de estanho têm atraído grande interesse em diversos seguimentos, como aplicações optoeletrônicas (LOU; LIANG; JIE, 2011) e na funcionalização de nanotubos de carbono (CHOI; LEE; KANG, 2015). Outro seguimento com destaque de aplicação de nanoestruturas de dióxido de estanho é o de baterias a base de Lítio-Íons (CHEN; LOU 2013) e baterias de Na-Íons (WANG et al., 2014).

O dióxido de estanho é um material vantajoso e que se destaca na utilização de sensores de gases (ZHAO; CHEN; ZENG, 2015).

Os sensores construídos a base de dióxido de estanho destacam-se por serem eficientes escolhas para os narizes eletrônicos miniaturizados (CHIU; TANG 2013; KUMAR et al., 2009).

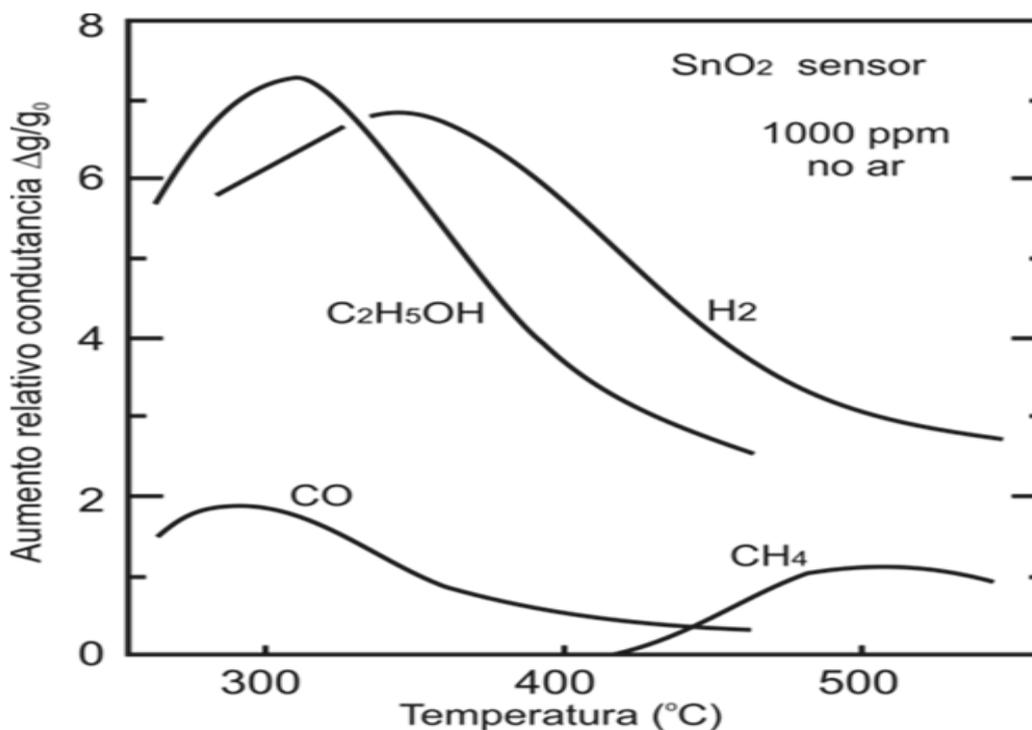
O desempenho de um sensor depende da sua sensibilidade, estabilidade e seletividade, logo a estratégia de preparação da nanoestrutura é dependente das características ambientes do meio em que será designado o sensor. Sensores baseados em nanoestruturas de SnO₂, à temperatura ambiente apresentam limitações na aquisição de uma resposta detectável e estável, sendo necessário altas temperaturas para o funcionamento ideal (FIELDS et al, 2006).

As propriedades elétricas dos materiais semicondutores estão diretamente ligadas às alterações térmicas, a presença de vacâncias ou imperfeições na rede cristalina e a pureza do material. A condutividade, de nanoestruturas de SnO₂ puras, é gerada por vacâncias de oxigênio. Esta

relação da presença de vacâncias de oxigênio em nanoestruturas de SnO_2 foi observada em estudos, nos quais evidenciaram que com a variação controlada da pressão parcial de oxigênio ocorrem alterações na condutividade das nanoestruturas de dióxido de estanho (LICZNERSKI, 2004; SUNDARAM; BHAGAVAT, 1993).

Outro fenômeno bem conhecido que causa variação na condutividade de um material semiconductor é a presença de um gás adsorvido na sua superfície, conforme pode ser observado na Figura 2.3. Sensores construídos a base de SnO_2 , apresentam variações na condutividade elétrica de acordo com o gás adsorvido e da temperatura do sistema. Essa característica possibilita a produção de sensores de gás baseados em alterações na resistividade elétrica de nanoestruturas de SnO_2 . (REBHOLZ; WEIMAR; BARSAN, 2014).

Figura 2.3: Efeito da temperatura sobre a sensibilidade para os gases CO , H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e CH_4 com relação à diferença na condutividade do sensor feito com SnO_2 .



FONTE: MCALEER, 1987

O princípio básico de detecção de um sensor é a alteração da resistividade do material com a adsorção de um gás. As variações elétricas observadas são ocasionadas pelas reações que ocorrem na superfície do material (HERNANDEZ-RAMIREZ et al, 2007).

Diversos estudos experimentais relatam a interação de nanoestruturas de SnO₂ com diversos gases, tais como: CO (LI et al., 2015), etanol (WU et al., 2013), água (PAVELKO et al., 2012), metano (MOREIRA; MOREIRA; SANTOS FILHO, 2015), entre outros.

Juntamente com os trabalhos experimentais a modelação teórica de nanotubos e de sua resposta como sensor, é eficiente na compreensão dos mecanismos químicos que ocorrem na superfície de um material de dióxido de estanho (DUCÉREÉ et al., 2011).

Estudos teóricos buscam melhorar a compreensão dos resultados experimentais com nanoestruturas de SnO₂ e suas possibilidades de aplicação em sensores de gás, sendo relatados frequentemente utilizando diversas metodologias e gases, tais como: para o gás amônia (SHAO et al., 2013), CO (WANG et al., 2014) e adsorção de grupamentos hidroxila (YUE; JIANG; YU, 2013).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Estudar teoricamente as interações na superfície do nanotubo de SnO₂ com os gases CO, NH₃, O₂ e H₂O e utilizando o manganês como dopante.

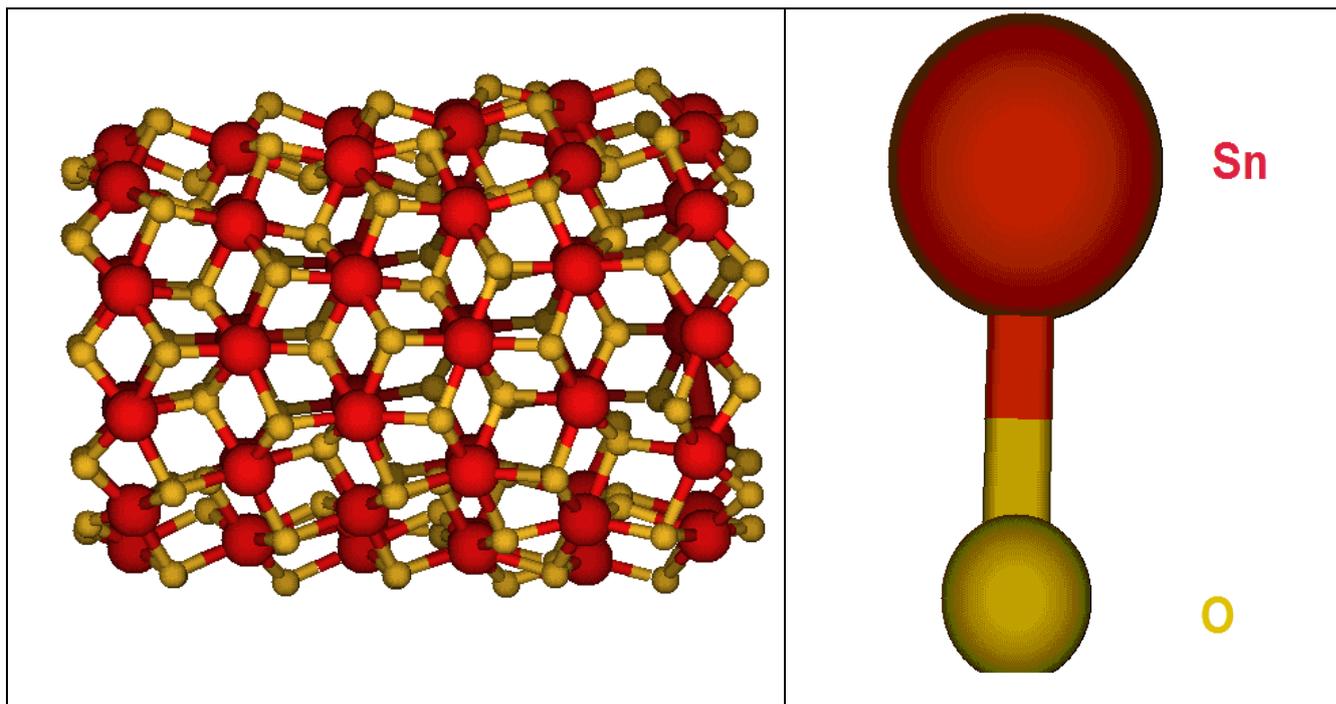
3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Desenvolver algoritmo em linguagem de programação *Shell Bash* do Linux para auxiliar nas diferentes formas de interação das moléculas de gás em regiões distintas do nanotubo.
- ✓ Reproduzir as moléculas entorno do nanotubo utilizando o algoritmo *Shell Bash* e realizar a otimização das moléculas. Calcular a variação de energia das interações geradas através dos valores de energia do nanotubo e dos gases separadamente, de modo a avaliar a estabilidade destas estruturas, utilizando o método semi-empírico PM7.
- ✓ Realizar o cálculo de energia dos clusters utilizando o método *ab initio* DFT/B3LYP com as bases 3-21G e Huzinaga e observar a variação de energia.
- ✓ Através da energia dos orbitais moleculares HOMO-LUMO calcular o *band gap* e a densidade de estados (DOS) das estruturas otimizadas, comparando os valores do nanotubo isolado, de modo a observar possíveis variações ocasionadas pela adsorção de gases ao nanotubo.
- ✓ Realizar a dopagem do nanotubo de SnO₂ com átomo de manganês e observar possíveis variações no comportamento das interações com as moléculas.

4. METODOLOGIA

O nanotubo de SnO₂ escolhido para análise foi o nanotubo com 3 níveis e 10 repetições de unidade básica por nível, contendo ao todo 180 átomos e representado pela Figura 4.1.

Figura 4. 1: representação gráfica do nanotubo de SnO₂.

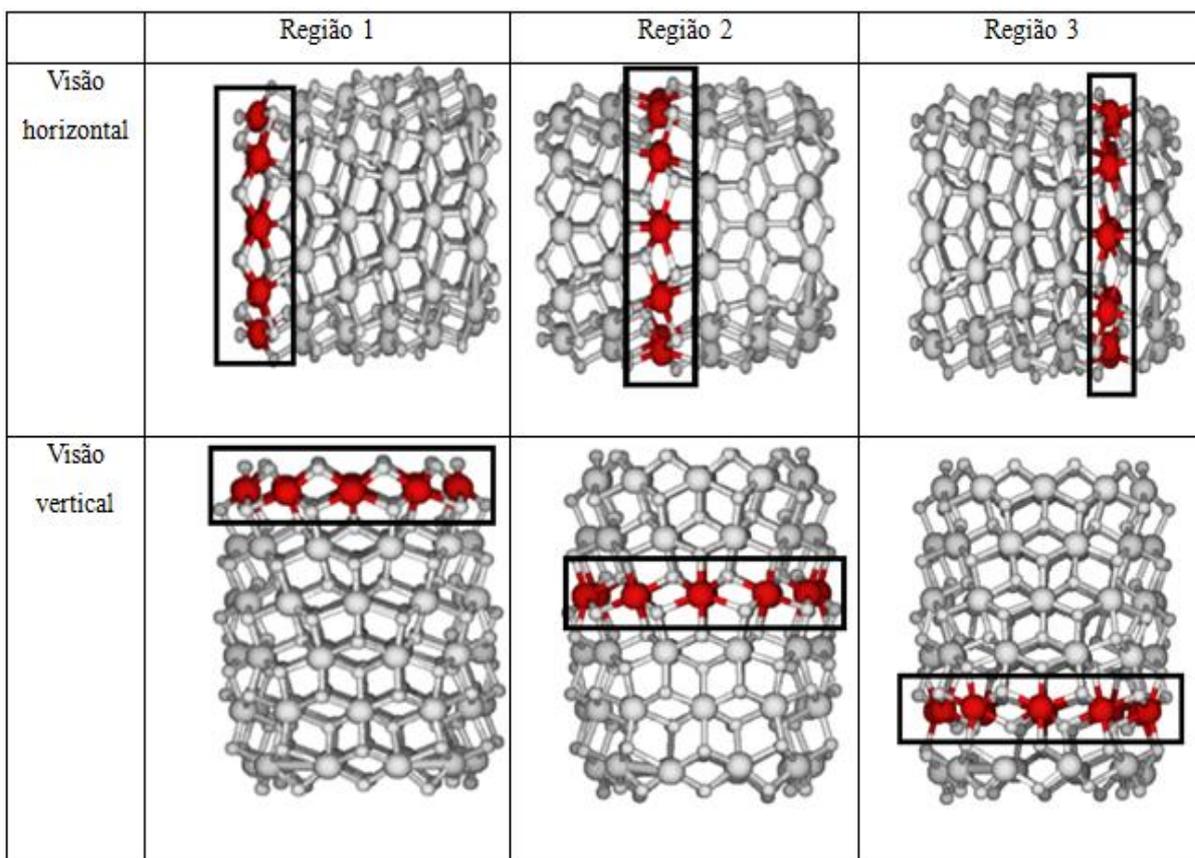


Cada nível é formado por duas filas de estanho paralelos. Foram selecionadas 3 regiões do nanotubo para a análise das interações.

4.1 Regiões

Foi escolhida uma região em cada nível, de modo que não fossem simétricos, para apresentarem características diferentes, como observado na Figura 4.2.

Figura 4.2: Representação gráfica das regiões selecionadas para interações.

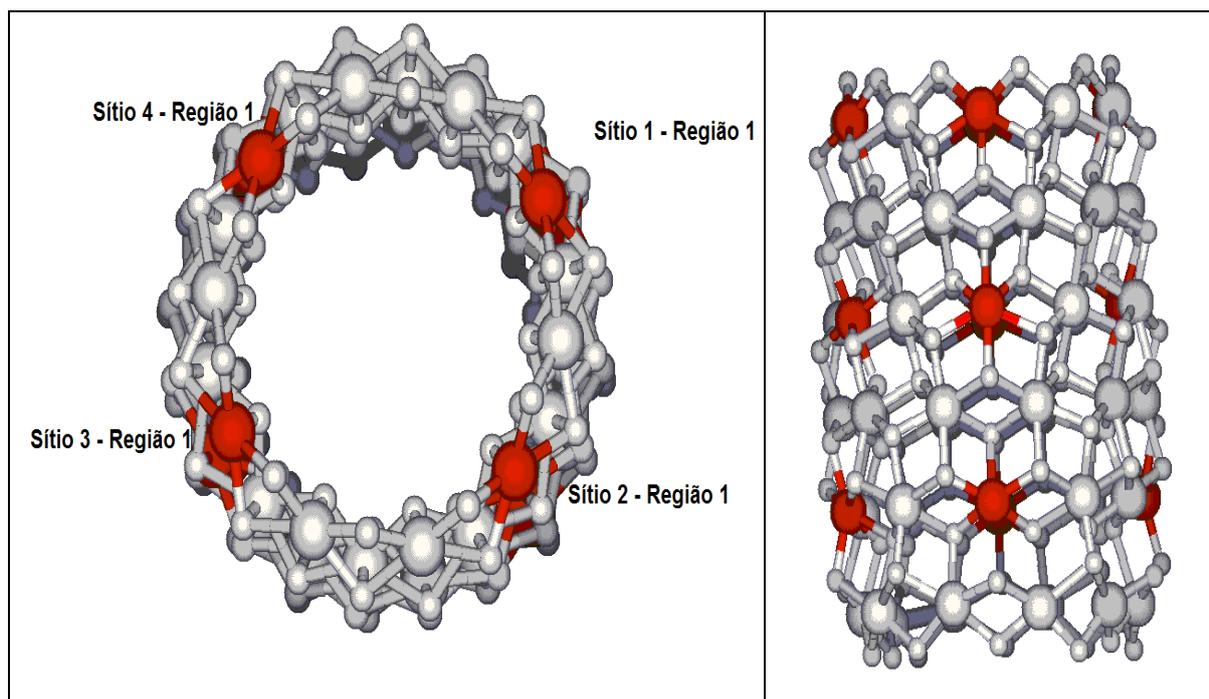


A 1ª região é caracterizada por uma região de ponta do nanotubo, onde os estanhos apresentam ordem de ligação igual a 5. A 2ª região é caracterizada por uma região no meio do nanotubo, onde os estanhos apresentam ordem de ligação igual a 6. A 3ª região é caracterizada por uma região vizinha às pontas do nanotubo, onde os estanhos apresentam ordem de ligação igual a 6.

4.2 Sítios

Dentro das regiões foram escolhidos sítios para as interações. Estes sítios representam átomos de estanho e foram escolhidos do modo a apresentarem-se o mais igualmente distante possível, conforme pode ser observado na Figura 4.3.

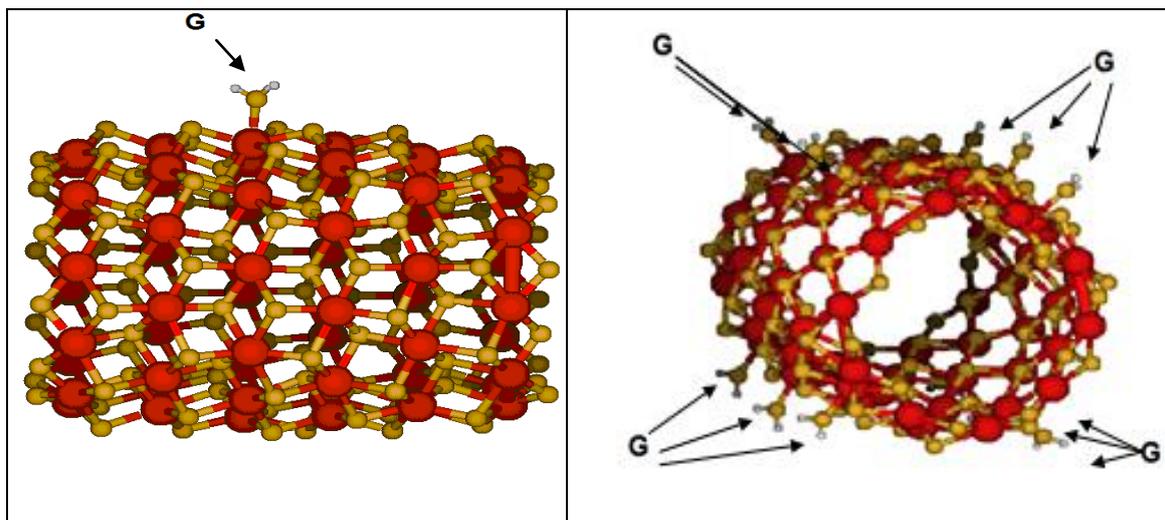
Figura 4.3: Representação gráfica dos sítios selecionados dentro das regiões.



4.3 Interações

Foram modeladas dois tipos de interações, no qual a primeira foi de apenas uma das moléculas escolhidas, e aproximadas a 2,00 Å da região 2 do nanotubo, ou seja, na parte média do nanotubo. O segundo tipo baseou-se na aproximação de 12 moléculas entorno do nanotubo, uma em cada sítio escolhido, como demonstra a Figura 4.4, onde G representa a posição da molécula de gás.

Figura 4.4: Representação gráfica de 12 moléculas de água interagidas ao nanotubo.

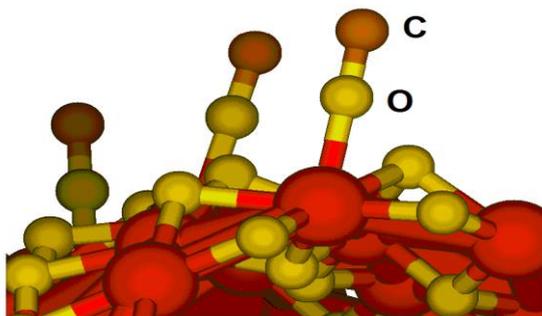


4.4 Gases

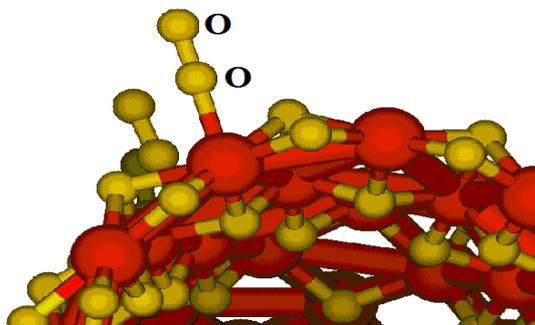
Com a estrutura do nanotubo já otimizada, foram escolhidos os seguintes gases para análise de adsorção: CO, H₂O, O₂ e NH₃. A escolha foi baseada por se tratarem de gases tradicionais nos diversos setores que possam ser necessários a detecção destes. Como todos os sítios escolhidos são estanhos, os gases foram aproximados com sua região eletrofílica dos sítios do nanotubo. As aproximações são representadas na Figura 4.5.

Figura 4.5: Representação gráfica das aproximações realizadas dos gases CO, H₂O, O₂ e NH₃ a 2,00 angstroms dos sítios de estanho do nanotubo.

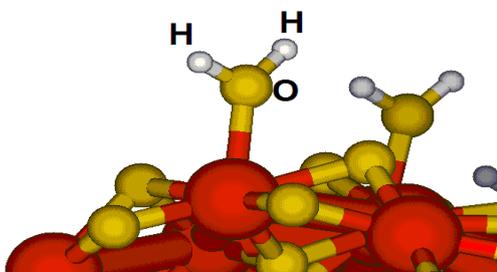
CO:



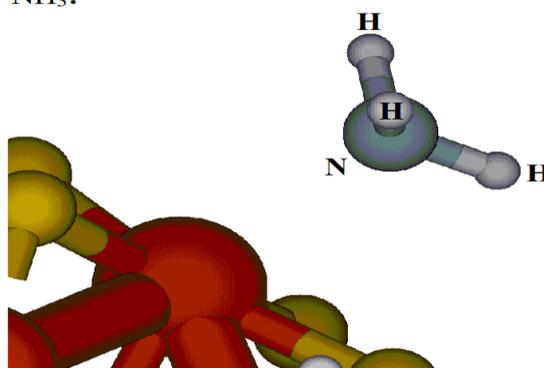
O₂:



H₂O:



NH₃:



As interações foram realizadas utilizando um programa em formato *Shell Bash* para reprodução das moléculas nos sítios escolhidos.

4.5 Cálculos de energia e *band gap*

As moléculas foram otimizadas em método semi-empírico PM7, sendo coletadas as energias dos clusters e comparadas à energia do nanotubo e das moléculas separadamente, conforme a equação 4.5.

$$\Delta E = E_{\text{NANOTUBO---GÁS}} - (E_{\text{NANOTUBO}} + X \cdot E_{\text{GÁS}}) \quad (4.1)$$

Onde X é 1 quando ocorre a aproximação de apenas 1 molécula e 12 para 12 moléculas aproximadas.

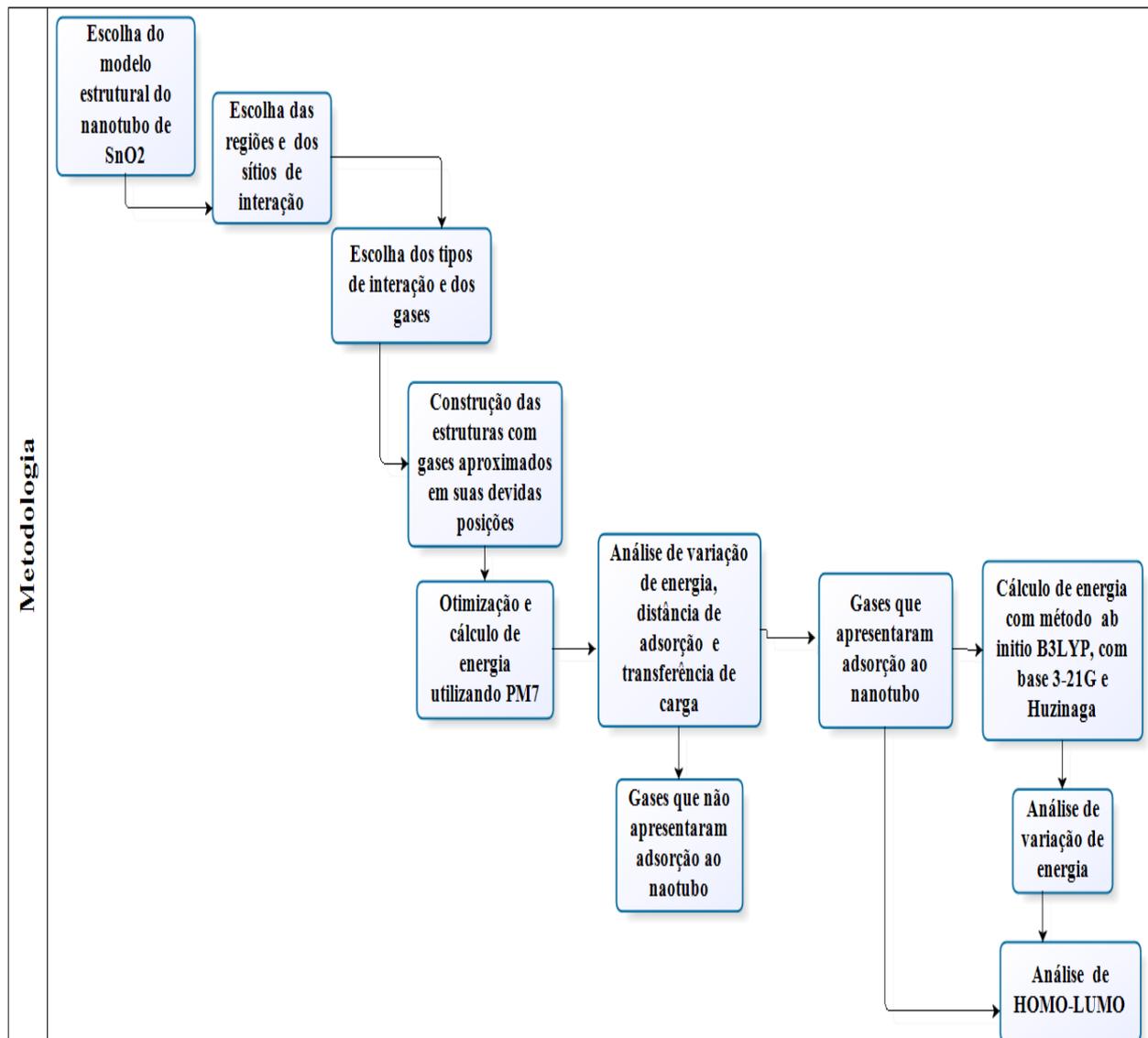
A $E_{\text{NANOTUBO---GÁS}}$ sempre é um valor negativo, logo se ela representa um valor menor que a $E_{\text{NANOTUBO}} + X \cdot E_{\text{GÁS}}$, o valor de ΔE será negativo,

logo a otimização da interação levou o sistema a níveis menores de energia, ou seja, a maior estabilidade. O passo seguinte é observar a estrutura otimizada, se essa estabilidade está ligada a adsorção do gás, ou mesmo, o distanciamento do gás, em relação ao nanotubo.

Após a análise, aqueles que apresentaram adsorção, ou seja, variação de energia negativa e observada a aproximação dos gases nas estruturas otimizadas, foram submetidos aos cálculos *ab initio* DFT/B3LYP, com as bases 3-21G e Huzinaga, e com suas estruturas fixas, a fim de diminuir o tempo computacional, e passaram pela mesma análise de energia, com o objetivo de observar se os cálculos *ab initio* apresentam a mesma tendência.

Após a análise de energia, foi confeccionado um algoritmo, em formato *Shell Bash*, para coleta e comparação das energias dos orbitais, de modo a observar a densidade de estados (DOS), os valores de HOMO-LUMO, antes e após as interações, para verificar uma possível alteração no *band gap* do material estudado, causada pela adsorção do gás. De maneira sucinta a metodologia é apresentada na Figura 4.6.

Figura 4.6: Fluxograma de apresentação da metodologia



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Interação $\{[(\text{SnO}_2)_2]_{10}\}_3$

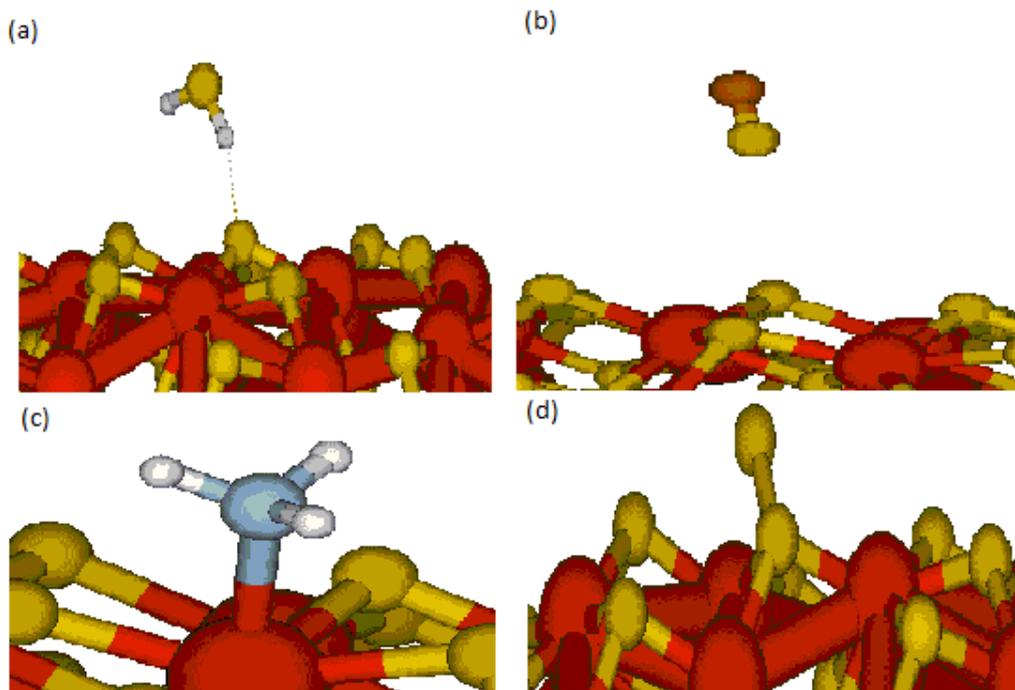
As moléculas foram aproximadas a 2,00 Å do nanotubo de SnO_2 e submetidos a otimização através do método semi-empírico PM7. A distância (d) foi calculada levando-se em consideração as regiões mais próximas da molécula e do nanotubo. A variação de energia (ΔE) foi calculada utilizando a equação 4.1. A variação de carga foi calculada observando as cargas do oxigênio do nanotubo onde ocorreu a interação ou o oxigênio mais próximo do Sn que ocorreu a interação. As representações das estruturas otimizadas são apresentadas na Figura 5.1 e os dados calculados na Tabela 5.1.

A variação de energia do nanotubo na presença de uma molécula de água apresentou valor negativo, sugerindo estabilidade da interação com a molécula de água a 1,74 Å do nanotubo, apresentando distância inferior a outros estudos semelhantes de interação como de MARTINS et al., no qual observaram a interação de água a 1.90 Å do plano de ZnO, utilizando método *ab initio* DFT. A interação da molécula de água provocou uma variação negativa de carga no oxigênio do nanotubo igual a -0,067 me, representando a transferência de carga no sentido da molécula de água para o nanotubo.

Tabela 5.1: Dados calculados da aproximação dos gases H_2O , CO, NH_3 e O_2 ao nanotubo de SnO_2 .

Gás	d (Å)	ΔE (eV)	Δ Carga (me)
H_2O	1,74	-0,251	-0,067
CO	5,43	-0,041	0,038
NH_3	2,31	-0,143	-0,017
O_2	1,45	-0,014	0,327

Figura 5.1: Representação gráfica das estruturas otimizadas da interação com o nanotubo de SnO₂. (a) H₂O (b) CO (c) NH₃ (d) O₂.



A interação de CO ao nanotubo de SnO₂, Figura 5.1 (b),apresentou distância elevada, 5,43 Å, quando comparado as demais, sugerindo a não interação de CO ao nanotubo de SnO₂. A variação de energia apresentou grandeza negativa, mas inferior à interação de H₂O ao nanotubo. Porém outros estudos demonstram interação de CO para outros nanotubos, como o nanotubo de ZnO (AN; WU; ZENG, 2008) e de TiO₂ (NAGARAJAN; CHANDIRAMOULI, 2014) que apresentaram distância de interação de 2,31 Å e 1,68 Å, respectivamente.

A interação entre o nanotubo de SnO₂ e a molécula de amônia, Figura 1(c), apresentou variação de energia igual a -0,143eV e distância de 2,31Å. AN e colaboradores (2008) no estudo da interação de amônia, utilizando método DFT com ZnO relataram distância de ligação igual a 2,16 Å, porém a variação de energia para o nanotubo de ZnO representa maior estabilidade, com valor igual a -0.82 eV. Comparado aos demais

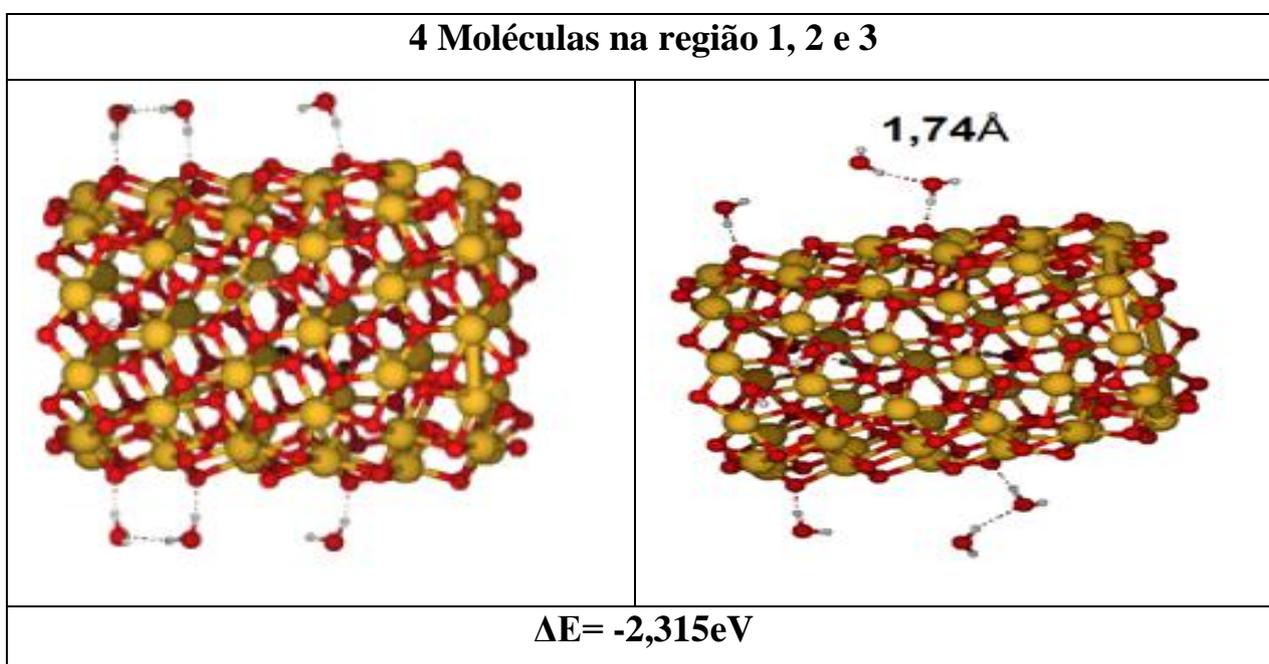
gases estudados, o gás amônia evidência estabilidade intermediária, sendo inferior apenas a interação de água com o nanotubo.

A molécula de O_2 apresentou a menor distância de ligação em relação ao nanotubo, quando comparada aos demais gases estudados, porém a variação de energia apresentou o menor valor, sugerindo menor estabilidade que as interações com H_2O , NH_3 e CO . A variação de carga do oxigênio do nanotubo onde ocorre a interação apresentou variação de carga positiva, indicando que a molécula de O_2 recebe o fluxo de carga do nanotubo.

5.2 Interação $\{[(\text{SnO}_2)_2]_{10}\}_3$ ----12H₂O

Foram adicionadas 12 moléculas de água entorno do nanotubo, próximas das 3 regiões escolhidas, ou seja, 4 moléculas por região. As moléculas foram adicionadas a 2,00 angstroms dos sítios do nanotubo de SnO₂. E submetidos à otimização pelo método semi-empírico PM7. Os dados coletados estão dispostos na Figura 5.2.

Figura 5.2: Estrutura e variação de energia de 12 moléculas de água entorno do nanotubo.



A representação gráfica demonstra a interação das moléculas de água com o nanotubo e com os valores de energia foram calculados a variação de energia do cluster igual a -2,315 eV, que indica estabilidade do nanotubo à interações dos gases. Algumas moléculas, aproximadas da região 3 se distanciaram dos sítios, após a otimização, e aproximaram-se de outras moléculas de água, sugerindo um princípio de saturação do nanotubo à adsorção de água.

5.2.1 *Ab initio*

Os cálculos *ab initio* foram realizados utilizando método *ab initio* DFT, base computacional 3-21G e Huzinaga, em que a estrutura foi mantida fixa, permitindo apenas o cálculo de energia que são apresentados na tabela 5.2

Tabela 5.2: Variação de energia do nanotubo na presença de água, utilizando método *ab initio* DFT com base 3-21G e Huzinaga.

DFT/B3LYP	$\Delta E(\text{eV})$
3-21G	-7,817
Huzinaga	-8,551

Os valores apresentados pelos métodos, corroboram com os cálculos semi-empíricos, de estabilidade na adsorção de água ao nanotubo de SnO₂. Wang e colaboradores (2016) relataram experimentalmente que nanoestruturas de SnO₂ são sensíveis a água, podendo ser utilizados como funcionalizadores de outros materiais na detecção de água.

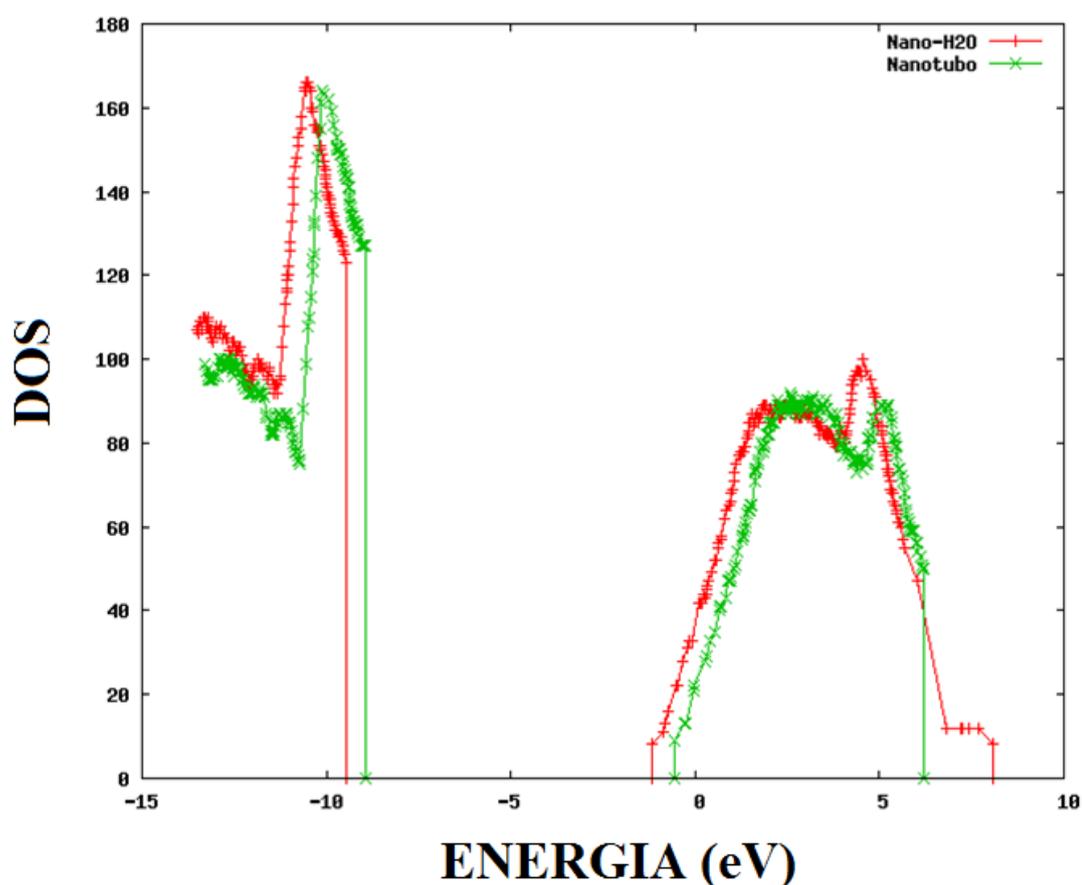
Hernandez-Ramirez e colaboradores (2007) relataram que nanofios de SnO₂ expostos a diferentes concentrações de umidade, apresentam variações em sua característica de resistividade elétrica. A partir dessa ideia, realizamos o estudo do HOMO-LUMO antes e depois da aproximação do gás com o objetivo de observar possíveis alterações.

5.2.2 HOMO-LUMO

Análise relacionada à alteração do HOMO-LUMO do nanotubo de SnO₂, após a interação das moléculas de água. Essa análise foi realizada observando o HOMO-LUMO e a densidade de estados do sistema, pós e pré adsorção de água ao nanotubo.

A Figura 5.3 apresenta a densidade de estados do nanotubo isolado, e após a otimização pelo método semi-empírico da adsorção de 12 moléculas de água.

Figura 5.3: Comparação da densidade de estados do nanotubo isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de água.



Na Figura 5.3, nota-se que a presença de água adsorvida ao nanotubo não resultou em mudanças significativas nas bandas, comparado ao nanotubo isolado. Através das bandas de valência e condução, calculou-se a variação de *band gap* do material, Tabela 5.3, que apresentou valor igual a 8,405 do nanotubo antes da interação e 8,319 após a otimização. Os resultados de *band gap* dos resultados obtidos com métodos *ab initio* apresentam valores que indicam a diminuição do HOMO-LUMO favorecido pelas interações das moléculas de água ao nanotubo.

Tabela 5.3: Valores de *band gap* do nanotubo isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de água.

	PM7(eV)	3-21G(eV)	Huzinaga(eV)
Nanotubo	8,405	3,021	3,102
Nanotubo-H₂O	8,319	0,981	0,853

Kuang e colaboradores (2007) observaram experimentalmente esse fenômeno e descreve uma informação importante para a utilização deste material em sensores, a capacidade de reutilização do material. Durante o estudo, observaram que retirando as nanoestruturas de ambientes com alta concentração de água, após 2 minutos ocorria o drástico aumento na resistência elétrica do material, o que está ligado ao afastamento das moléculas de água do nanotubo. Logo as interações de adsorção eram regidas por fisissorção. E comparando a distância média das moléculas de água adsorvidas ao nanotubo que é igual a 1,71 angstroms com o valor da distância, usualmente relatados, de ligação entre O e H que é 0,98 angstroms, nota-se uma diferença relativamente grande do ponto de vista de interação atômica, o que sugere semelhança com a teoria deste autor.

Foram coletados a variação de carga dos átomos de oxigênio, do sítio de adsorção do nanotubo e da molécula de água com o objetivo de considerar o sentido de transferência de carga. Os dados coletados estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Variação média de carga dos oxigênios dos sítios do nanotubo e das moléculas de água.

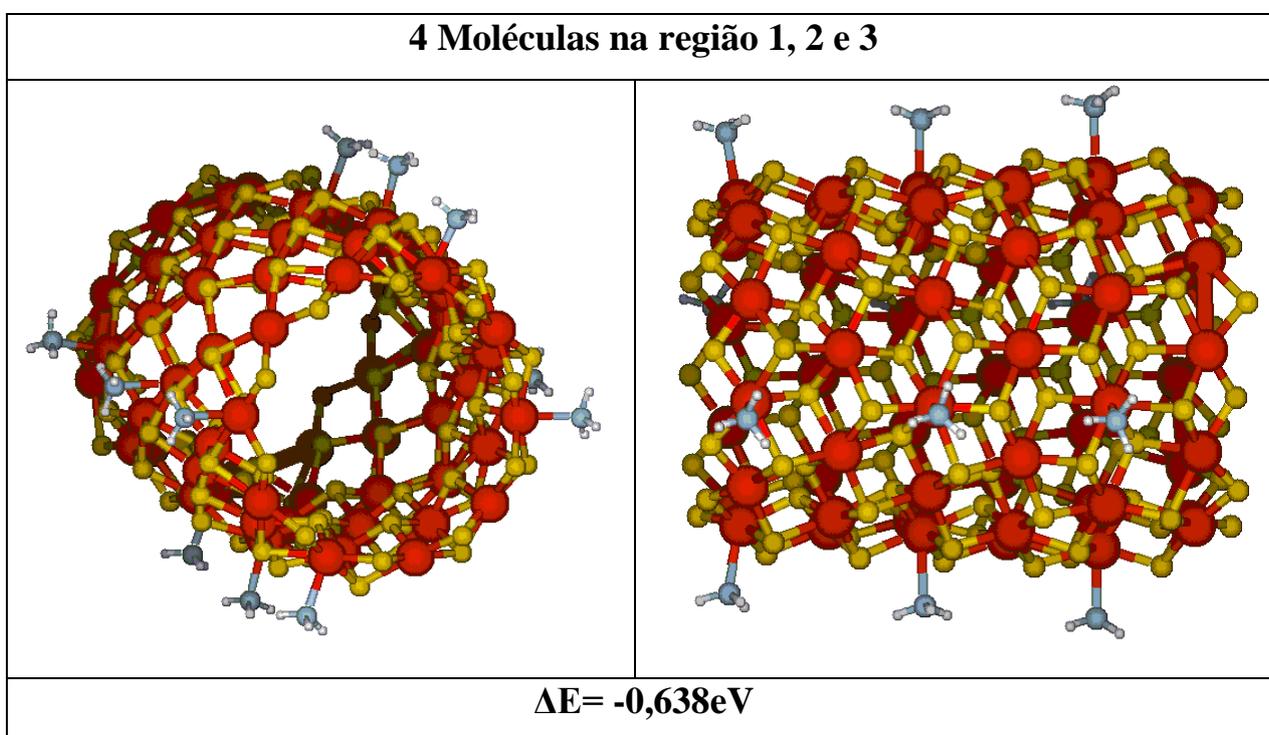
Variação média de carga (Me)			
Oxigênio do nanotubo		Oxigênio do gás	
1	-0,052	1	-0,079
2	-0,021	2	-0,081
3	-0,031	3	-0,119
4	-0,051	4	-0,102
5	-0,033	5	-0,084

A variação de carga é mais acentuada nos átomos de oxigênio das moléculas de água, quando comparado aos átomos de oxigênio do nanotubo, logo o fluxo de carga é do nanotubo para as moléculas de água. Licznarski estudando interações em nanoestruturas de SnO₂, relatou que os átomos de oxigênio do nanotubo funcionam como uma “armadilha” para elétrons livres no interior da estrutura. E quando colocados na presença de um gás reativo ao oxigênio, capaz de diminuir a contribuição deste a estrutura, como, por exemplo, retirando elétrons do oxigênio, os elétrons livres são liberados, ocasionando o aumento da condutividade do material.

5.3 Interação $\{[(\text{SnO}_2)_2]_{10}\}_3\text{---}12\text{NH}_3$

A análise seguinte foi realizada interagindo 4 moléculas em cada região, simultaneamente, totalizando 12 moléculas de amônia entorno do nanotubo, todos a 2,00 angstroms dos sítios. Assim foi otimizado utilizando método semi-empírico PM7. Os dados coletados estão dispostos na Figura 5.4.

Figura 5.4: Estrutura e variação de energia de 12 moléculas de amônia entorno do nanotubo.



A representação gráfica da estrutura otimizada apresenta interações das moléculas de amônia em todas as regiões, a uma distância média de 2,36 angstroms. A variação de energia é negativa, sugerindo estabilidade, porém com uma grandeza relativamente baixa, levando-se em consideração a quantidade de moléculas aproximadas. Sugerimos então uma possível interação entre as moléculas de amônia, causando instabilidade ao sistema. E comprovamos, realizando o cálculo de energia, retirando o nanotubo e mantendo as moléculas de amônia fixas em suas posições após a

otimização, e observamos uma variação de energia positiva, ou seja, as moléculas de amônia, na posição em que se encontram interagidas ao nanotubo, ocasionam instabilidade ao sistema. Mas esta instabilidade é inferior à interação entre o nanotubo e as moléculas, observado que mesmo existindo, não resulta no afastamento das moléculas em relação ao nanotubo.

5.3.1 *Ab initio*

Os cálculos *ab initio* foram realizados a partir da interação de 12 moléculas de amônia ao nanotubo, utilizando método *ab initio* DFT. A estrutura foi mantida fixa, permitindo apenas o cálculo de energia, utilizando base computacional 3-21G e Huzinaga. Os dados calculados são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Variação de energia do nanotubo na presença de amônia, utilizando método *ab initio* DFT com base 3-21G e Huzinaga.

DFT/B3LYP	ΔE(eV)
3-21G	-19,242
Huzinaga	-18,545

Os valores apresentados pelos métodos, corroboram com os cálculos semi-empíricos, de estabilidade na interação de amônia ao nanotubo de SnO₂, mas com grandezas que sugerem elevada estabilidade das interações de amônia ao nanotubo de SnO₂. Gaddari e colaboradores (2013) observaram experimentalmente a interação de nanoestruturas de SnO₂ com amônia, com um detalhe importante, as nanoestruturas SnO₂ apresentam sua funcionalização em uma faixa de temperatura de 300-400°C, porém sua interação com amônia ocorre mesmo a temperatura ambiente. O que pode justificar a variação de energia obtida no cálculo *ab initio*. Os autores observaram também variação na resistência elétrica do material, na

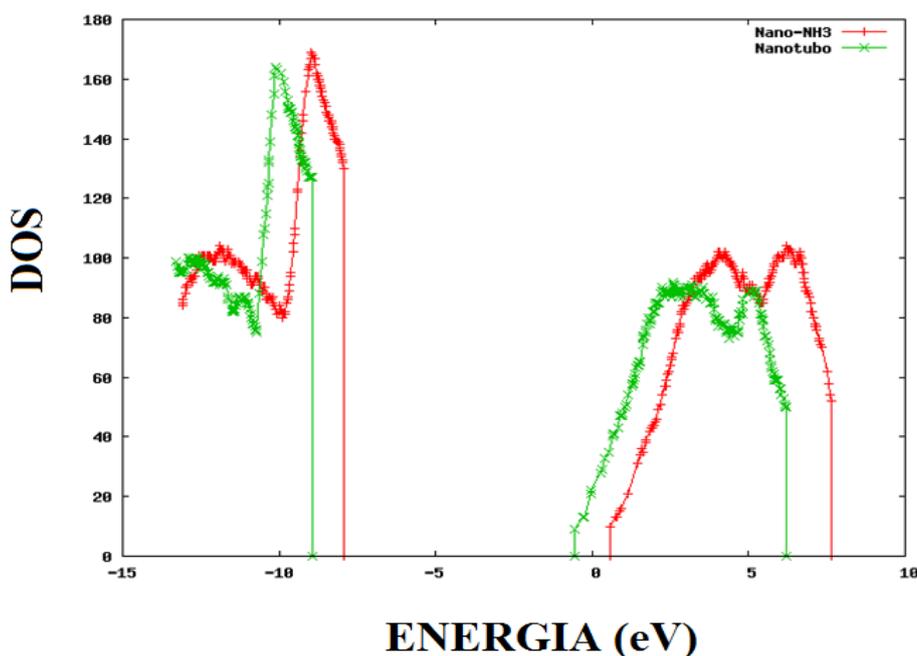
presença de amônia. Logo foi realizada análise de DOS e HOMO-LUMO da estrutura sem aproximação das moléculas de amônia e depois da otimização. Baseado na variação da energia, obtido pelos métodos *ab initio*, das interações de amônia com o nanotubo e nas interações com água, nota-se que a maior estabilidade está relacionada à interação com as moléculas de amônia, observada pela maior variação de energia do cluster em relação ao nanotubo.

5.3.2 HOMO-LUMO

A análise seguinte está relacionada à variação do HOMO-LUMO, causado pela adsorção de moléculas de amônia. Essa análise é realizada observando o HOMO-LUMO e a densidade de estados do sistema, antes e após a aproximação das moléculas de amônia ao nanotubo.

A Figura 5.5 apresenta a densidade de estados do nanotubo isolado, e após a otimização pelo método semi-empírico da adsorção de 12 moléculas de amônia.

Figura 5.5: Comparação da densidade de estados do nanotubo isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de amônia.



Conforme pode ser observado na Figura 5.5, a presença de amônia interagida ao nanotubo não ocasionou mudança considerável na diferença entre as bandas. A análise do resultado semi-empírico não apresentou resultado correspondente ao estudo experimental citado anteriormente, pois as interações das moléculas de amônia influenciaram o aumento do *band gap* do nanotubo. Devido a isso foi realizado o estudo de *band gap*, dos cálculos *ab initio* da estrutura, a fim de observar diferença nos padrões de variação da resistência elétrica do material pré e pós otimização. Os resultados apresentados estão dispostos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Valores de *band gap* do nanotubo isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de amônia.

	PM7(eV)	3-21G(eV)	Huzinaga(eV)
Nanotubo	8,405	3,021	3,102
Nanotubo-NH₃	8,518	2,843	2,871

Enquanto os cálculos semi-empíricos sugerem o aumento do *band gap* após as interações de moléculas de amônia, os cálculos *ab initio* indicam que a presença de moléculas de amônia interagidas à superfície favorecem a diminuição do *band gap*.

Devido a capacidade de detecção de amônia por nanoestruturas de SnO₂, sua utilização na funcionalização de outros materiais, para detecção de amônia, formando nanoestruturas híbridas, vem sendo estudada, a fim de obter maior sensibilidade e seletividade (KHUSPE et al., 2014; GHADDAB et al., 2010).

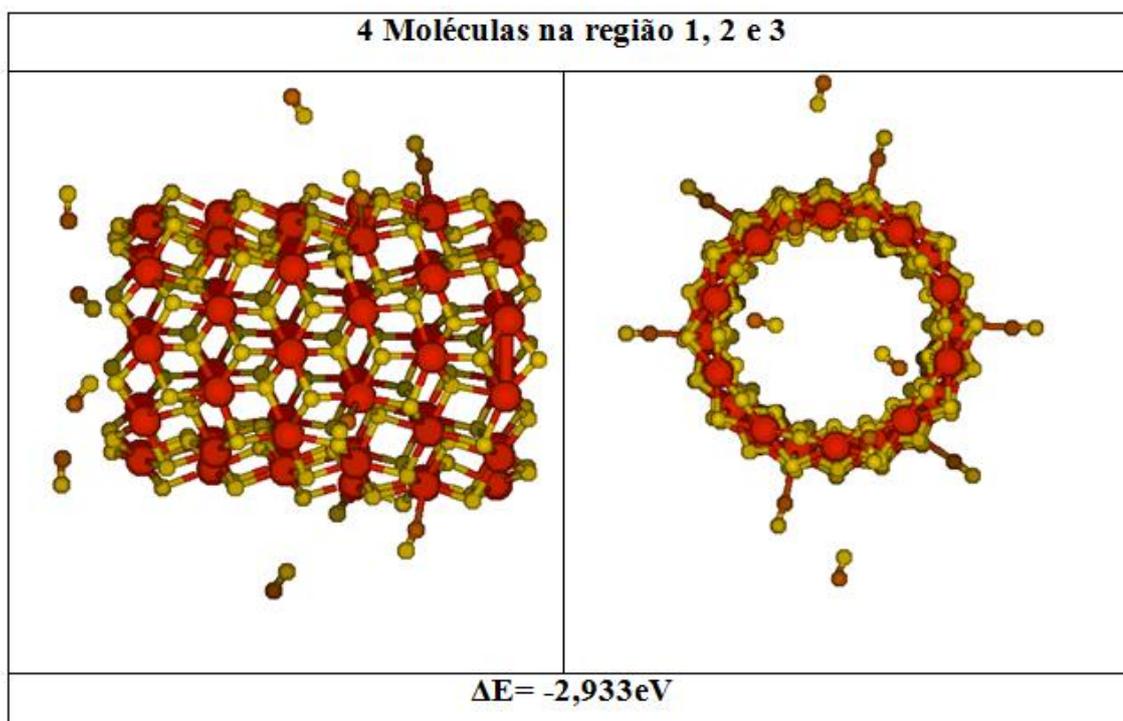
A variação no *band gap* da interação com a amônia mostrou-se inferior na mesma análise em relação à aproximação de moléculas de água ao nanotubo de SnO₂, o que pode indicar que a presença de água presente

maior variação de condutividade do nanotubo de SnO₂ do que comparado a interação de amônia ao nanotubo.

5.4 Interação $\{[(\text{SnO}_2)_2]_{10}\}_3$ ----12CO

Foram reproduzidas 12 moléculas de CO nas regiões escolhidas do nanotubo e otimizadas, com o método semi-empírico PM7, com o objetivo de observar a interação ou o afastamento em relação ao nanotubo. Os dados coletados são dispostos na Figura 5.6.

Figura 5.6: Estrutura e variação de energia de 12 moléculas de monóxido de carbono entorno do nanotubo



A estrutura otimizada demonstra a adsorção de moléculas de CO ao nanotubo de SnO_2 . E a variação de energia negativa indica estabilidade destas interações. Nas regiões 2 e 3 observa-se que os átomos de CO sofreram uma rotação de seu estado inicial, e os átomos de carbono permaneceram a, em média, 2,35 angstroms dos sítios de estanho do nanotubo. Esse fenômeno é observado em estudos de interações de CO com metais, e pode ser explicado através da doação eletrônica dos orbitais 5σ , que é posicionado próximo ao átomo do carbono, para os orbitais desocupados d_σ do metal. Ambos apresentam simetria semelhante e

sobrepõem-se. Assim essa ligação gera um aumento formal de carga sobre o metal, acarretando uma retro doação de parte dessa carga, dos estados d_{π} ocupados do metal para o orbital $2\pi^*$ antiligante da molécula de CO (BLYHOLDER, 1964).

5.4.1 *Ab initio*

Os cálculos *ab initio* foram realizados a partir da interação de 12 moléculas de CO ao nanotubo utilizando método *ab initio* B3LYP. A estrutura foi mantida fixa, permitindo apenas o cálculo de energia, utilizando base computacional 3-21G e Huzinaga. Os dados coletados estão apresentados na tabela 5.7.

Tabela 5.7: Variação de energia do nanotubo na presença de CO, utilizando método *ab initio* DFT com base 3-21G e Huzinaga.

DFT/B3LYP ΔE (eV)	
3-21G	-2,359
Huzinaga	-3,211

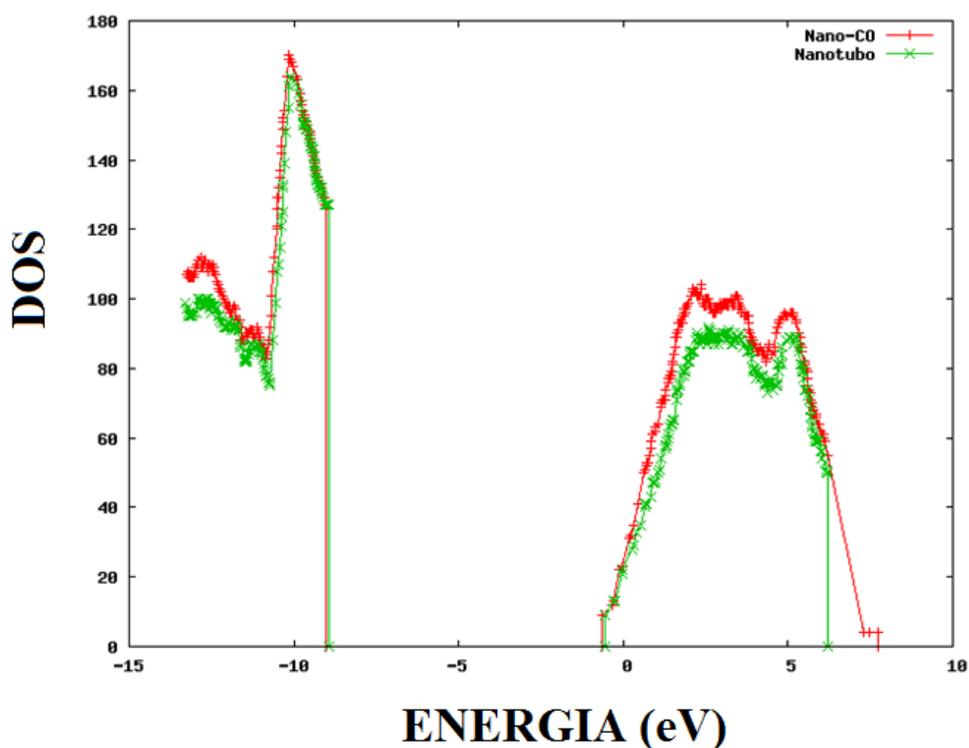
Os valores apresentados pelos métodos, apoiam os dados coletados pelo método semi-empírico, de estabilidade na interação de CO ao nanotubo de SnO₂. Tischner e colaboradores (2008), já relataram experimentalmente, a reatividade de nanoestruturas de SnO₂ na presença de CO, e confirmaram a interação através da variação da resistência elétrica do material, em presença de CO, obtendo diminuição da resistência elétrica até mesmo em baixas concentrações. A mesma análise com interações de moléculas de água apresentou com base computacional Huzinaga, variação de energia igual a -8,551 eV e com interações de amônia igual a -18,545 eV, sugerindo menor estabilidade do cluster com interações de CO.

5.4.2 HOMO-LUMO

A análise seguinte tem o objetivo de constatar a eventual alteração no HOMO-LUMO do material, após a aproximação das moléculas de CO ao nanotubo de SnO₂.

A Figura 5.7 apresenta a densidade de estados do nanotubo isolado, e após a otimização pelo método semi-empírico da aproximação de 12 moléculas de CO ao nanotubo.

Figura 5.7: Comparação da densidade de estados do nanotubo isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de CO.



De maneira similar aos gases H₂O, NH₃, a densidade de estados da estrutura obtida através do cálculo semi-empírico, apresentou pequena variação de HOMO-LUMO após a interação das moléculas e através dos cálculos do método *ab initio*, e sua avaliação de *band gap*, a variação é

maior, em relação aos cálculos semi-empíricos, verificado através da tabela 5.8.

Tabela 5.8: Valores de *band gap* do nanotubo isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de CO.

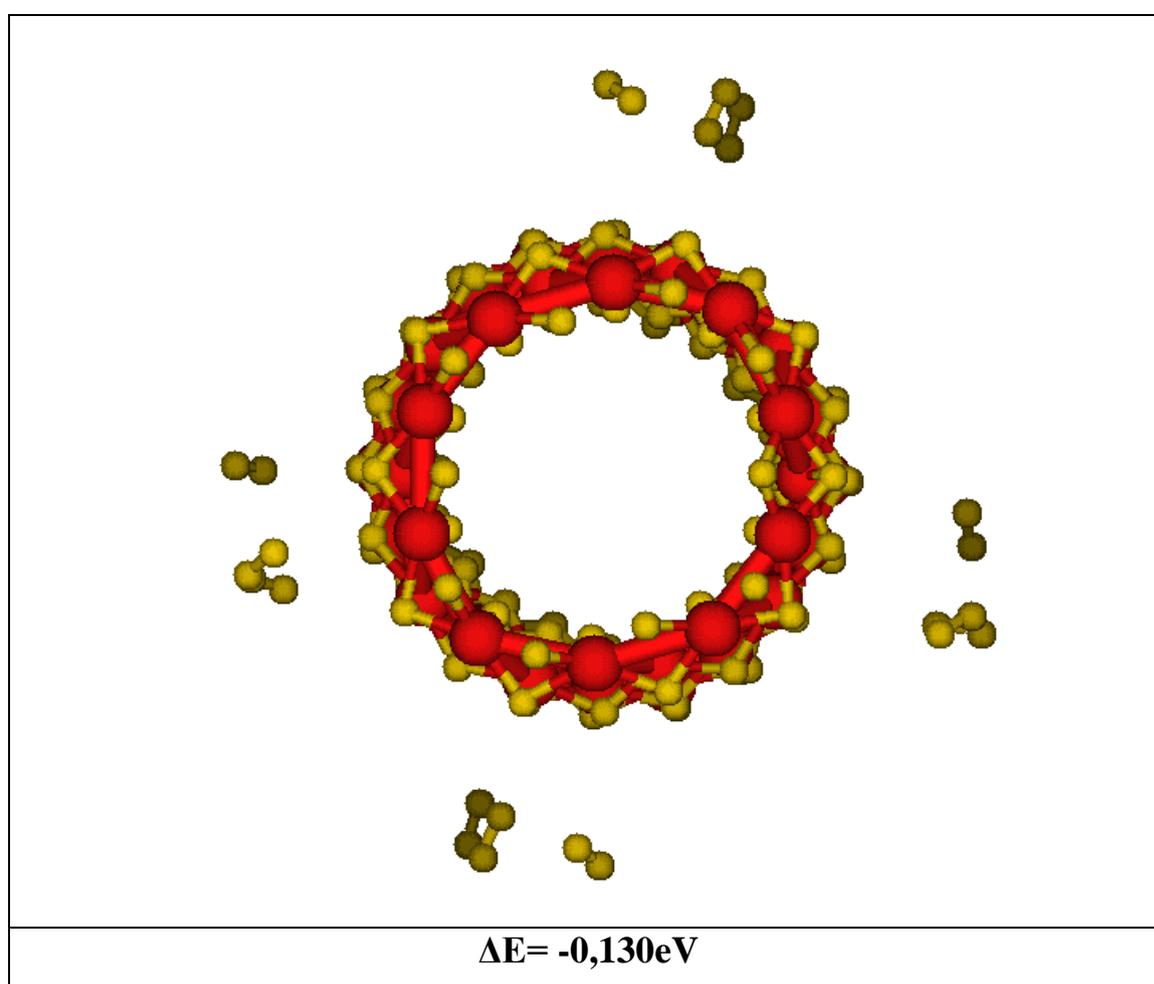
	PM7(eV)	3-21G(eV)	Huzinaga(eV)
Nanotubo	8,405	3,021	3,102
Nanotubo-CO	8,395	2,897	3,064

Nanoestruturas de SnO₂ apresentam uma baixa seletividade e uma faixa elevada de temperatura para funcionamento (200-400°C). O que estimula pesquisadores a estudar métodos que minimizem estas características. Zhang e colaboradores (2013) relataram que a incorporação de SnO₂ a nanotubos de carbono, forma uma nanoestrutura sensível ao CO e que funciona em temperatura ambiente. A adição de ouro (MANJULA; ARUNKUMAR; MANORAMA, 2011) e catalisadores (MALYSHEV; PISLYAKOV, 2006) durante a produção de nanoestruturas de SnO₂ apresentaram maior seletividade ao CO, comparado às nanoestruturas puras. O *band gap* na base 3-21G apresentou certa semelhança em relação ao apresentado durante análise do cluster de amônia, enquanto que para o cluster de água ainda é superior em termos de variação de condutividade do nanotubo de SnO₂.

5.5 Interação $\{[(\text{SnO}_2)_2]_{10}\}_3$ ---- 12O_2

Moléculas de gás oxigênio foram aproximadas a 2,00 angstroms, em um total de 12 moléculas, 4 por região, do nanotubo de SnO_2 estudado. E submetido à otimização e ao cálculo de energia da estrutura através do método semi-empírico PM7. A Figura 5.8 apresenta a representação da estrutura após otimização.

Figura 5.8: Estrutura otimizada da aproximação de gás oxigênio do nanotubo de SnO_2 .



Após o cálculo de energia foi calculado a variação de energia, que apresentou variação negativa, sugerindo estabilidade da estrutura otimizada. A representação gráfica, diferentemente do que foi observado na interação com apenas uma molécula, demonstra o afastamento das

moléculas de gás oxigênio em relação ao nanotubo, sugerindo a instabilidade de interação entre o nanotubo e o gás oxigênio. Porém estudos experimentais já comprovaram que nanoestruturas de SnO_2 são sensíveis à adsorção de gás oxigênio, ocasionando a diminuição da condutividade do material com o aumento da concentração do gás oxigênio (ADAMOWICZ et al., 2008; KOLMAKOV et al., 2003).

A não interação pode estar ligada ao relato de Gasparetti (2007) que estudando nanoestruturas de SnO_2 , descreveu que as estruturas sintetizadas de SnO_2 apresentam diversos defeitos e vacâncias, e que na presença de gás oxigênio, estas vacâncias são preenchidas por oxigênios. Mas o modelo teórico utilizado não apresenta tais defeitos ou vacâncias.

5.6 Interação $(\text{SnO}_2)_{59}(\text{MnO}_2)$

Relatos experimentais demonstram a estabilidade de nanoestruturas de SnO_2 , dopados com manganês, e variações nas características do material causadas pela dopagem (SALAH et al., 2016; SABERGHARESOU et al., 2013).

As moléculas foram aproximadas a 2,00 Å do nanotubo de SnO_2 dopado com Mn e otimizadas utilizando o método semi-empírico PM7. As moléculas foram aproximadas da região com dopagem de Mn e a distância (d) foi calculada levando-se em consideração as regiões mais próximas da molécula e do nanotubo e a variação de energia (ΔE) foi calculada utilizando a equação 4.1. A variação de carga foi calculada observando as cargas do oxigênio do nanotubo onde ocorreu a interação ou o oxigênio mais próximo do Mn que ocorreu a interação. As representações das estruturas otimizadas são apresentadas na Figura 5.9 e os dados calculados na Tabela 5.9.

Figura 5.9: Representação gráfica das estruturas otimizadas da interação com o nanotubo de SnO_2 dopado com manganês. (a) H_2O (b) CO (c) NH_3 (d) O_2 .

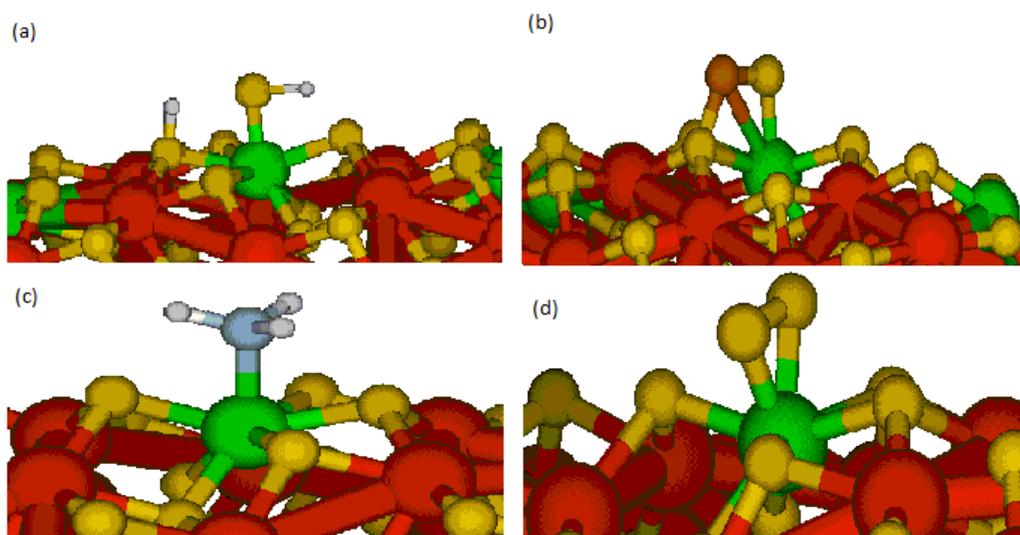


Tabela 5.9: Dados calculados da aproximação dos gases H₂O, CO, NH₃, O₂ ao nanotubo de SnO₂ dopado com manganês.

Gás	d (Å)	ΔE (eV)	ΔCarga (Me)
H ₂ O	1,73	-2,347	-0,051
CO	1,41	-2,419	0,024
NH ₃	1,86	-2,772	-0,095
O ₂	1,78	-3,124	-0,022

A interação com manganês apresentou a cisão da molécula de água, conforme é apresentado na Figura 5.9 (a), no qual o grupo hidroxila permaneceu ligado ao metal Mn, e o hidrogênio se ligou a um oxigênio da molécula de água. A molécula de água, diferente do estudo do nanotubo sem dopagem no qual a interação ocorreu entre os átomos de hidrogênio da molécula de água e o átomo de oxigênio do nanotubo, após a dopagem o átomo de oxigênio da molécula de água interagiu com o manganês do nanotubo, apresentando distância de ligação semelhante, ao cluster sem dopagem que foi de 1,74 Å. As interações na presença do dopante manganês são energeticamente mais estável, comparado ao nanotubo sem dopagem que apresentou variação de energia igual a 0,251 eV.

Durante a análise do nanotubo sem dopagem com apenas uma molécula, houve o afastamento da molécula de CO em relação ao nanotubo com distância de 5,43 Å. Após a dopagem é possível observar a aproximação da molécula de CO em relação ao nanotubo, com distância de 1,41 Å, e que a variação de energia indica a tendência a estados de maior estabilidade após a otimização e com valor de variação de energia maior que o nanotubo sem dopagem, que apresentou variação igual a -0,041eV.

A interação da amônia com o nanotubo dopado, apresentou variação de energia negativa com grandeza elevada, quando comparado ao nanotubo sem dopagem. A interação com o nanotubo dopado indicou também menor

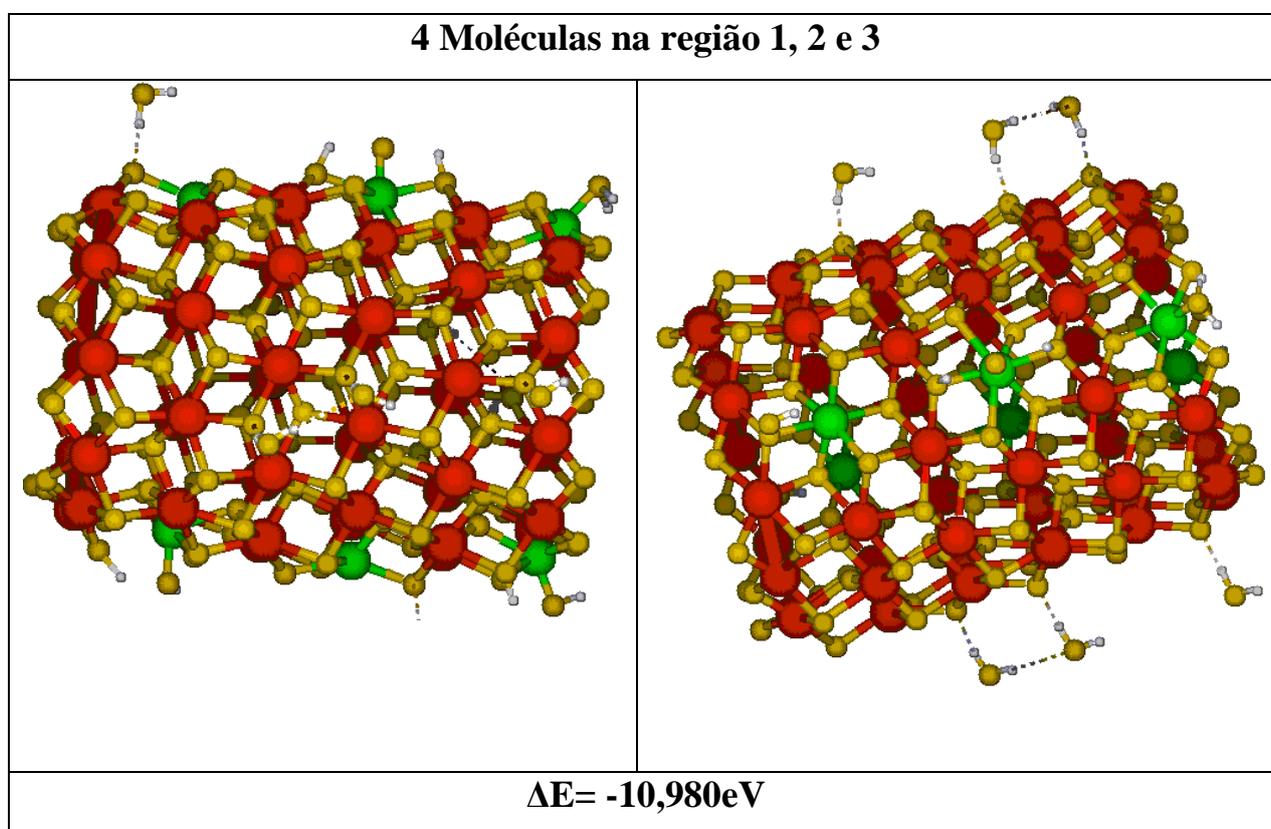
distância de ligação e maior fluxo de carga no sentido da molécula de amônia para o nanotubo, em relação ao nanotubo sem dopagem que foram de 2,31 Å e $-0,017$ me, respectivamente.

A interação de O_2 com o nanotubo dopado apresentou maior distância de ligação, 1,78 Å, em relação a mesma interação com o nanotubo sem dopagem, 1,45Å. Porém enquanto o nanotubo sem dopagem apresentava menor energia de interação com o O_2 , $-0,014$ eV, após a dopagem apresenta maior estabilidade quando comparada às demais interações do nanotubo dopado. Outra alteração observada é o fluxo de carga, enquanto na análise do nanotubo sem dopagem o fluxo era do nanotubo para a molécula, o nanotubo dopado apresenta fluxo de carga da molécula para o nanotubo.

5.7 Interação $(\text{SnO}_2)_{54}(\text{MnO}_2)_6$ ---12 H_2O

Foram adicionadas 12 moléculas de água entorno do nanotubo dopado com manganês, próximos das 3 regiões escolhidas, ou seja, 4 moléculas por região. As moléculas foram adicionadas a 2,00 angstroms dos sítios do nanotubo de SnO_2 . E submetidas à otimização pelo método semi-empírico PM7. Os dados coletados estão dispostos na Figura 5.10.

Figura 5.10: Estrutura e variação de energia de 12 moléculas de água entorno do nanotubo dopado.



A interação de 12 moléculas de água ao nanotubo apresentou variação de energia que indica maior estabilidade que a interação com o nanotubo sem dopagem. Destacam-se as regiões com presença de estanho apresentam cisão da molécula de água, enquanto que nas regiões onde ocorre a interação de moléculas com átomo de estanho do nanotubo não é notado esse fenômeno. As interações nas regiões com presença de Mn

ocorrem, quase que predominantemente, entre o átomo de oxigênio da molécula de água e o manganês do nanotubo. Enquanto que nas regiões sem dopantes a interação ocorre entre o hidrogênio da molécula de água e o estanho do nanotubo.

5.7.1 *Ab initio*

Os cálculos *ab initio* foram realizados utilizando método *ab initio* DFT. A estrutura foi mantida fixa, permitindo apenas o cálculo de energia e submetida ao cálculo utilizando base computacional 3-21G e Huzinaga. Os dados coletados são apresentados na tabela 5.10.

Tabela 5.10: Variação de energia do nanotubo dopado na presença de água, utilizando método *ab initio* DFT com base 3-21G e Huzinaga.

DFT/B3LYP	$\Delta E(\text{eV})$
3-21G	-5,193
Huzinaga	-6,324

Apesar de os cálculos semi-empíricos apresentarem variações de energia que representam maior estabilidade na interação de moléculas de água ao nanotubo dopado, em relação ao nanotubo sem dopagem, os cálculos *ab initio* demonstraram menor estabilidade durante a interação do nanotubo dopado.

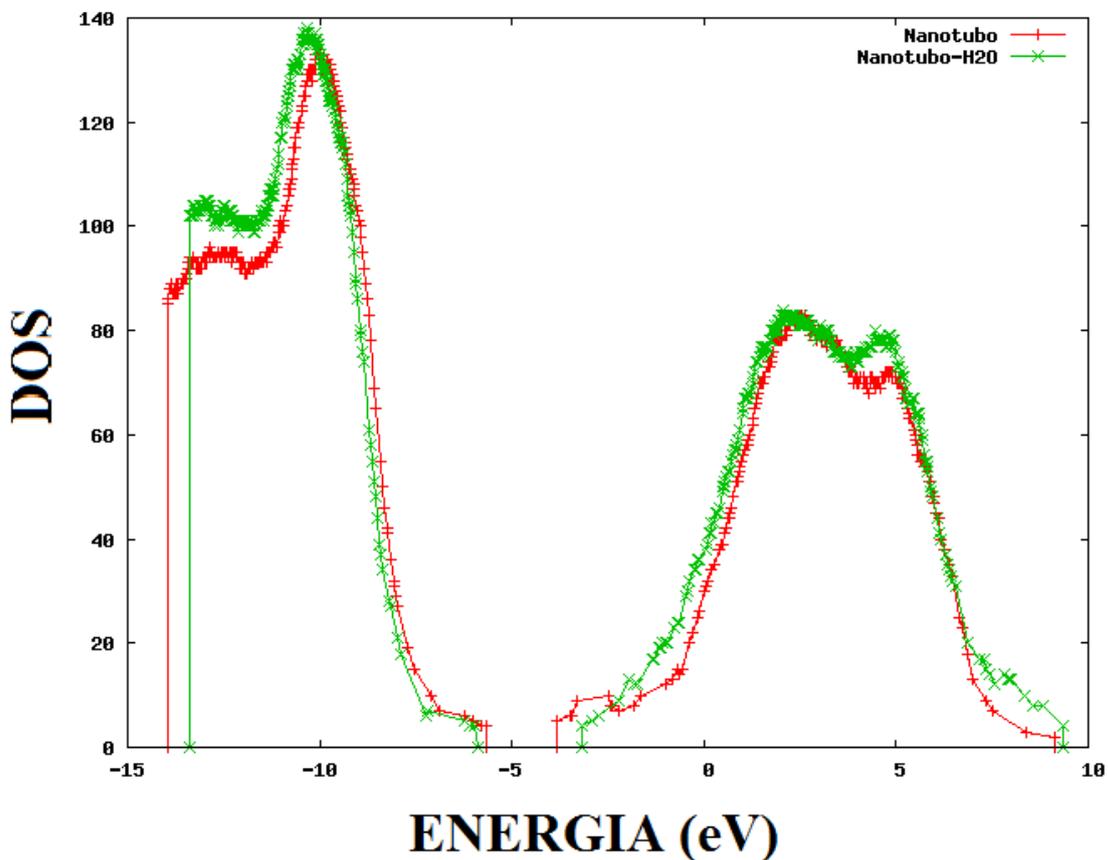
5.7.2 HOMO-LUMO

A análise seguinte tem por objetivo constatar mudanças no HOMO-LUMO do nanotubo de SnO₂ dopado com manganês, após a interação com moléculas de água.

A análise de DOS, Figura 5.11 , apresenta a aumento da distância entre as bandas após a interação das moléculas de água ao nanotubo e

também demonstrado pelo aumento de *band gap* do material na Tabela 5.11.

Figura 5.11: Comparação da densidade de estados do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de H₂O.



Os cálculos *ab initio*, nas bases 3-21G e Huzinaga também apresentaram aumento do *band gap*, causado pela interação das moléculas de água, ao contrário do que foi relatado, Tabela 5.3, para a mesma interação com o nanotubo sem dopagem.

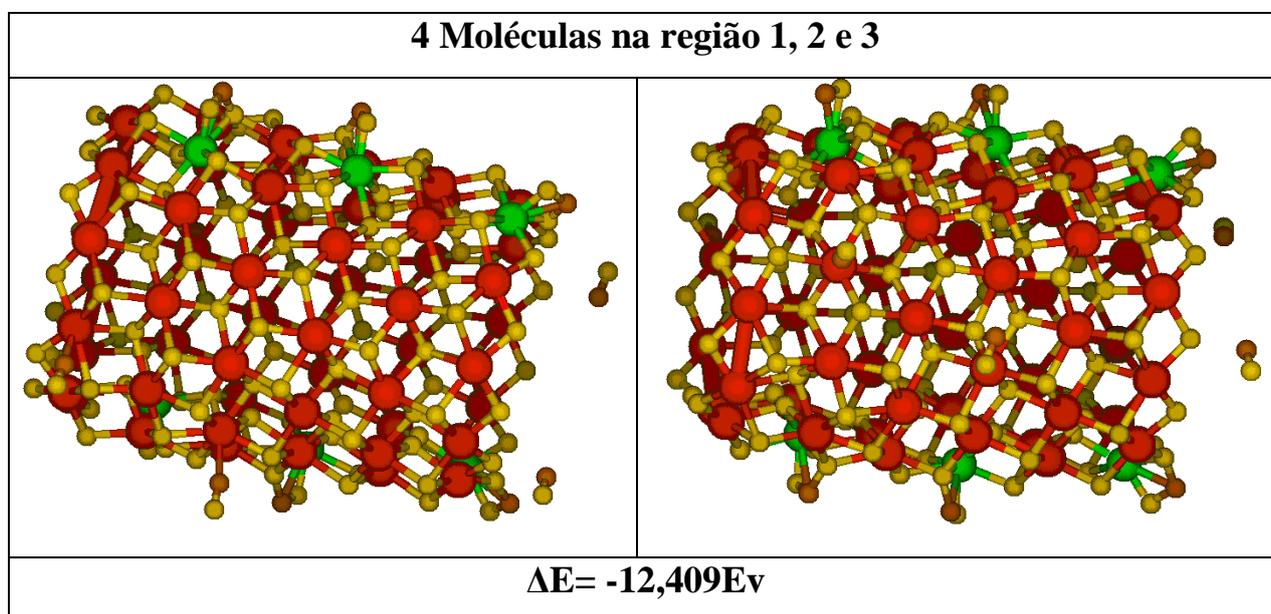
Tabela 5.11: Valores de *band gap* do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de H₂O.

	PM7(eV)	3-21G(eV)	Huzinaga(eV)
Nanotubo	1,843	1,422	1,567
Nanotubo-H ₂ O	2,731	1,623	1,742

5.8 Interação $(\text{SnO}_2)_{54}(\text{MnO}_2)_6$ ---12 CO

Os cálculos *ab initio* foram realizados a partir da interação de 12 moléculas de CO ao nanotubo dopado com manganês, utilizando método *ab initio* B3LYP. A estrutura foi mantida fixa, permitindo apenas o cálculo de energia, utilizando base computacional 3-21G e Huzinaga. Os dados coletados estão apresentados na Figura 5.12.

Figura 5.12: Estrutura e variação de energia de 12 moléculas de CO entorno do nanotubo dopado.



A interação de moléculas de CO ao nanotubo dopado com manganês, demonstrou superioridade em termos de estabilidade em relação ao nanotubo dopado. Todas as moléculas de CO aproximadas de sítios de manganês realizaram aproximação, enquanto algumas moléculas aproximadas dos sítios de estanho sofreram afastamento, o que indica maior instabilidade de interação entre Sn-CO, quando comparada a interação Mn-CO.

5.8.1 *Ab initio*

Os cálculos *ab initio* foram realizados a partir da interação de 12 moléculas de CO ao nanotubo utilizando método *ab initio* B3LYP. A estrutura foi mantida fixa, permitindo apenas o cálculo de energia, utilizando base computacional 3-21G e Huzinaga. Os dados coletados estão apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Variação de energia do nanotubo dopado na presença de CO, utilizando método *ab initio* DFT com base 3-21G e Huzinaga.

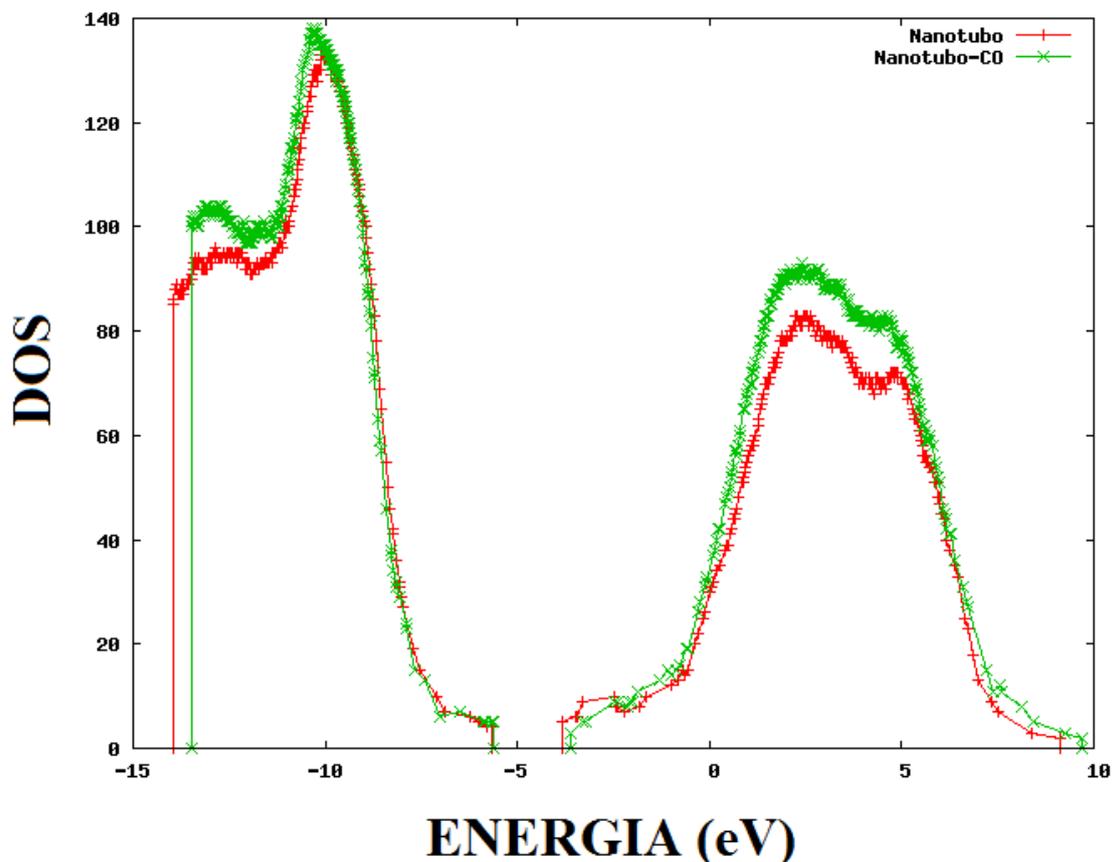
DFT/B3LYP	$\Delta E(\text{eV})$
3-21G	-5,890
Huzinaga	-7,375

Diferentemente do observado na análise dos resultados *ab initio* na interação de água, o nanotubo dopado apresentou maior estabilidade a interação de CO, em relação ao nanotubo sem dopagem. Tal fato pode ser explicado pela maior quantidade de moléculas adsorvidas nas regiões de sítios de manganês, com uma menor quantidade de afastamento de moléculas, como ocorre no nanotubo sem dopagem.

5.8.2 HOMO-LUMO

Através dos cálculos semi-empíricos foram comparados o DOS do nanotubo de SnO₂ dopado com manganês e após sua estrutura sofrer otimização com aproximação de 12 moléculas de CO, apresentando da Figura 5.13.

Figura 5.13: Comparação da densidade de estados do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de CO.



O nanotubo após a otimização apresentou aumento na diferença entre as bandas, causadas pela interação das moléculas de CO, demonstrado também pelo aumento do *band gap*, como disposto na Tabela 5.13. Enquanto os cálculos *ab initio* apresentaram a mesma tendência de aumento no *band gap* após a aproximação das moléculas.

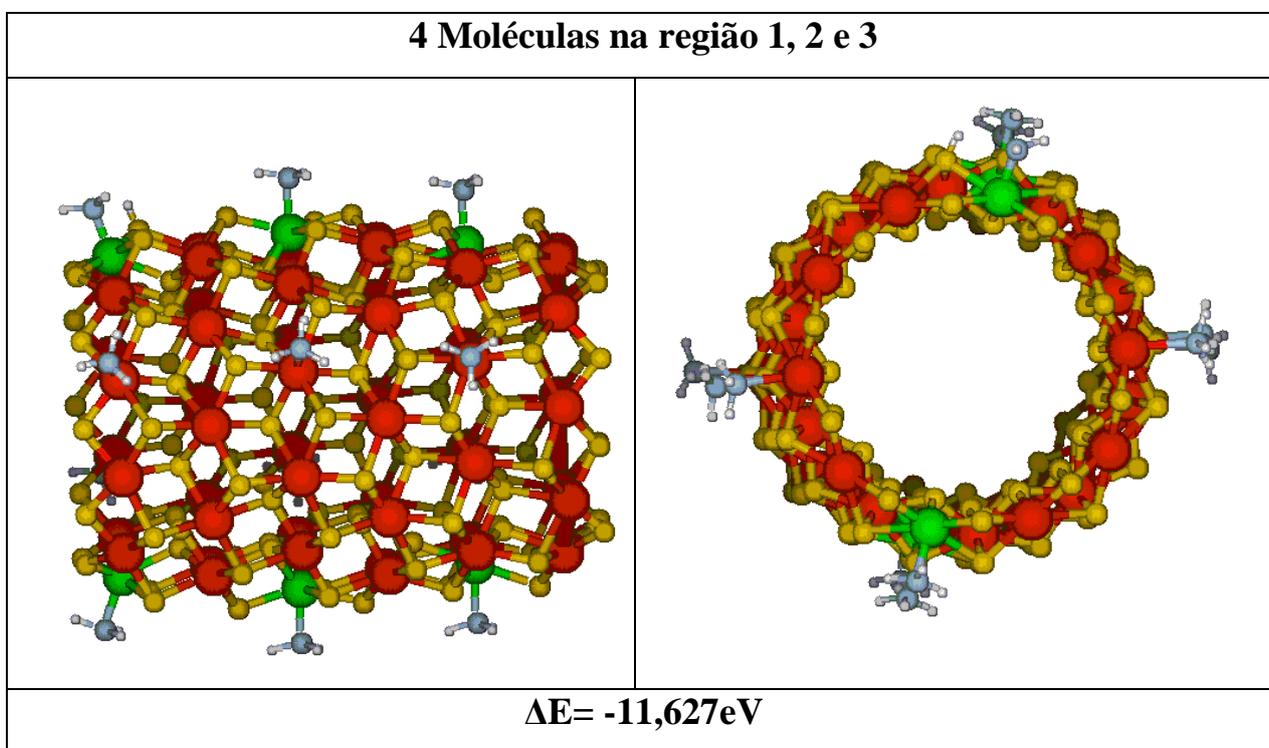
Tabela 5.13: Valores de *band gap* do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de CO.

	PM7(eV)	3-21G(eV)	Huzinaga(eV)
Nanotubo	1,843	1,422	1,567
Nanotubo-CO	2,019	1,598	1,703

5.9 Interação $(\text{SnO}_2)_{54}(\text{MnO}_2)_6$ --- 12NH_3

A análise seguinte foi realizada interagindo 4 moléculas em cada região, simultaneamente, totalizando 12 moléculas de amônia entorno do nanotubo dopado com manganês, todos a 2 angstroms dos sítios. Assim foi otimizado utilizando método semi-empírico PM7. Os dados coletados estão dispostos na Figura 5.14.

Figura 5.14: Estrutura e variação de energia de 12 moléculas de amônia entorno do nanotubo dopado.



Comparado ao nanotubo sem dopagem, o nanotubo dopado apresentou elevada estabilidade na interação de moléculas de amônia ao nanotubo. Todas as moléculas se aproximaram dos sítios escolhidos, enquanto que nos sítios de manganês apresentaram, em média, menor distância de ligação, $1,90 \text{ \AA}$, enquanto nos sítios de estanho a média de distância de ligação é $2,30 \text{ \AA}$.

5.9.1 *Ab initio*

Os cálculos *ab initio* foram realizados a partir da interação de 12 moléculas de amônia ao nanotubo, utilizando método *ab initio* DFT. A estrutura foi mantida fixa, permitindo apenas o cálculo de energia, utilizando base computacional 3-21G e Huzinaga. Os dados coletados são apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Variação de energia do nanotubo dopado na presença de amônia, utilizando método *ab initio* DFT com base 3-21G e Huzinaga.

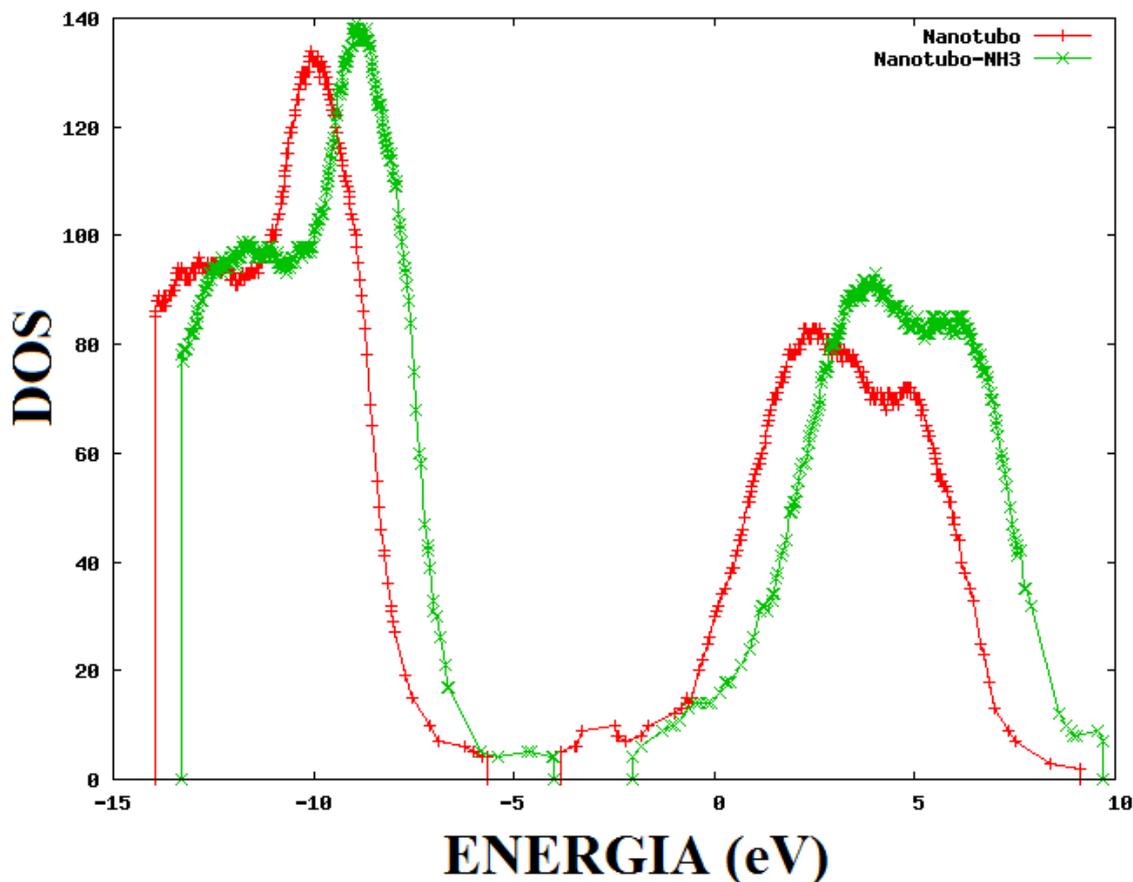
DFT/B3LYP	$\Delta E(\text{eV})$
3-21G	-7,739
Huzinaga	-24,393

Os resultados *ab initio* da interação de moléculas de amônia ao nanotubo dopado apresentam ambiguidade na comparação com o nanotubo sem dopagem. Utilizando a base computacional 3-21G o nanotubo sem dopagem apresenta maior estabilidade, apresentando variação de energia igual a -19,242eV. Já utilizando base computacional Huzinaga, no qual o nanotubo sem dopagem apresenta variação de energia igual a -18,545, o nanotubo dopado demonstra maior estabilidade na interação com amônia.

5.9.2 HOMO-LUMO

A interação de moléculas de amônia ao nanotubo de SnO₂ dopado com manganês ocasionou o aumento na diferença entre as bandas, o que pode ser observado na Figura 5.15, quando comparado do nanotubo sem dopagem.

Figura 5.15: Comparação da densidade de estados do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de amônia.



Os valores de *band gap* demonstram esta diferença, Tabela 5.15, e similar resultado para os cálculos *ab initio*, para as bases 3-21G e Huzinaga. Enquanto que para essa análise houve o aumento do *band gap*, para o nanotubo sem dopagem as moléculas de NH_3 causaram a diminuição do *band gap* do material.

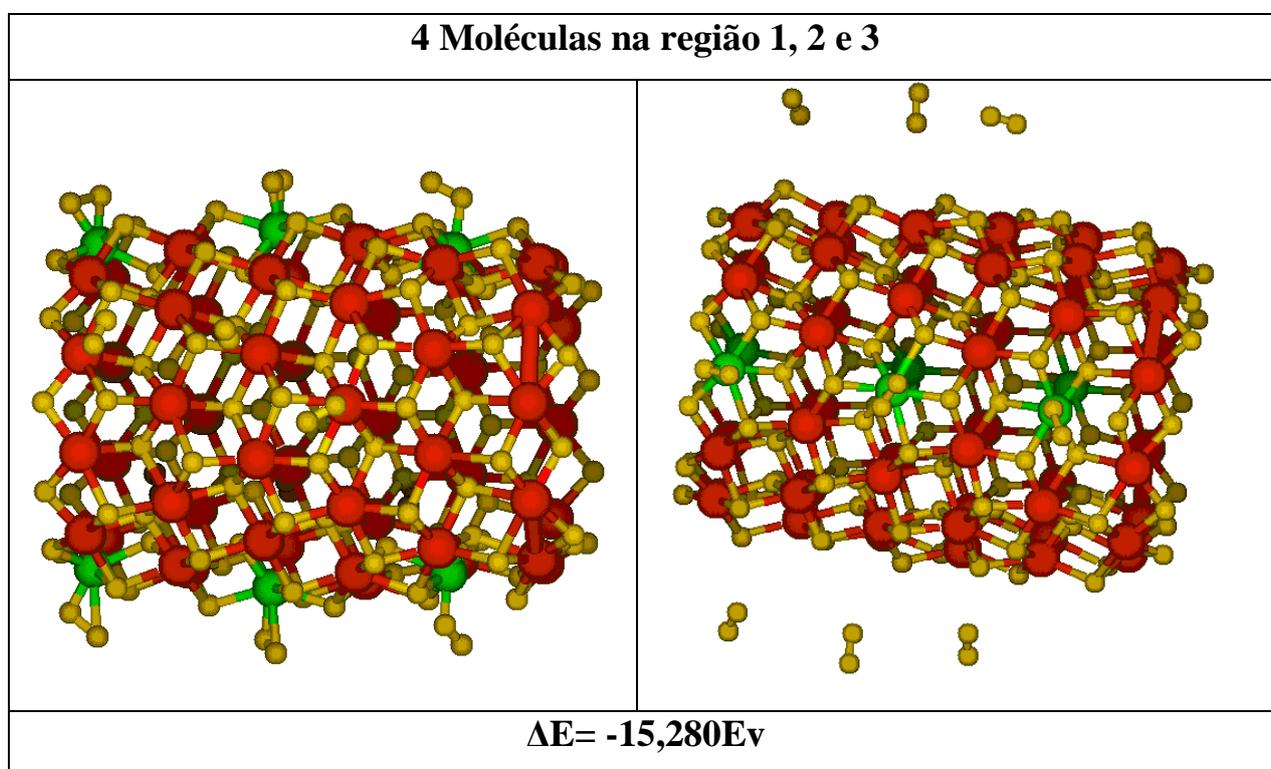
Tabela 5.15: Valores de *band gap* do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de amônia.

	PM7(eV)	3-21G(eV)	Huzinaga(eV)
Nanotubo	1,843	1,422	1,567
Nanotubo-NH₃	1,931	1,498	1,617

5.10 Interação $(\text{SnO}_2)_{54}(\text{MnO}_2)_6$ --- 12O_2

A análise seguinte baseia-se na interação de 4 moléculas em cada região, simultaneamente, totalizando 12 moléculas de gás oxigênio entorno do nanotubo dopado com manganês, todos a 2 angstroms dos sítios. Assim foi otimizado utilizando método semi-empírico PM7. Os dados coletados estão dispostos na Figura 5.16.

Figura 5.16: Estrutura e variação de energia de 12 moléculas de O_2 entorno do nanotubo dopado.



O cálculo semi-empírico para interação com o nanotubo dopado demonstrou elevada estabilidade comparado às demais análises com o nanotubo dopado. Durante a análise do nanotubo sem dopagem notou-se o afastamento das moléculas de O_2 em relação ao nanotubo e variação de energia igual a $-0,130\text{ eV}$. A representação gráfica demonstra algumas moléculas que sofreram afastamento em relação ao nanotubo, porém este afastamento somente ocorre nas moléculas aproximadas de sítios de

estanho, enquanto nos sítios de manganês ocorre a interação das moléculas de O₂.

5.10.1 *Ab initio*

Os cálculos *ab initio* foram realizados a partir da interação de 12 moléculas de O₂ ao nanotubo, utilizando método *ab initio* DFT, utilizando base computacional 3-21G e Huzinaga, no qual a estrutura foi mantida fixa, permitindo apenas o cálculo de energia. Os dados coletados são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Variação de energia do nanotubo na presença de O₂, utilizando método *ab initio* DFT com base 3-21G e Huzinaga.

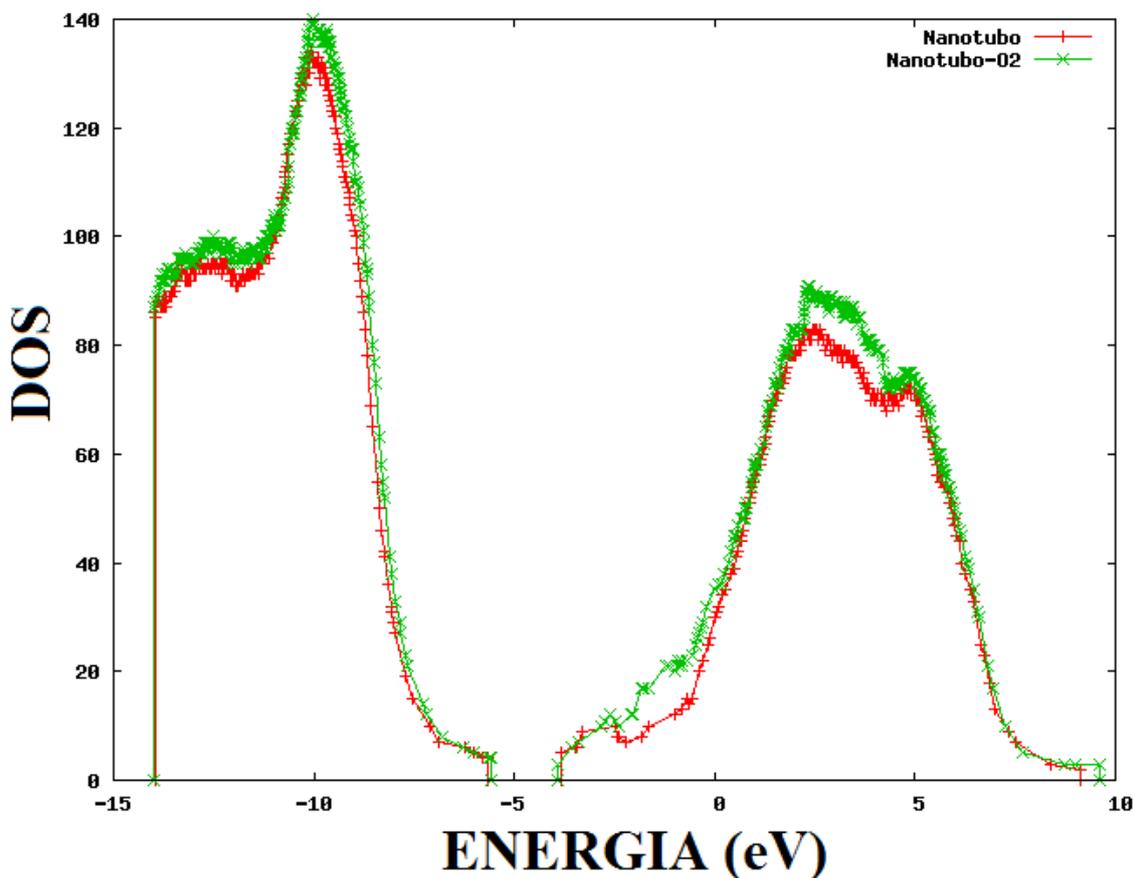
DFT/B3LYP	ΔE(eV)
3-21G	-12,478
Huzinaga	-16,606

Os cálculos *ab initio* corroboram com os cálculos semi-empíricos em termos de estabilidade na interação de moléculas de O₂ no nanotubo de SnO₂ dopado com Mn, enquanto que a análise do nanotubo sem dopagem não notou-se interação entre o nanotubo e moléculas de O₂.

5.10.2 HOMO-LUMO

Através do DOS, Figura 5.17, do nanotubo dopado com manganês e após a interação com moléculas de O₂, não se nota diferenças significativas entre as bandas.

Figura 5.17: Comparação da densidade de estados do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de O₂.



Porém observando os valores de *band gap* do nanotubo isolado e após a interação, como podemos notar na Tabela 5.17, demonstram a diminuição do *band gap* do nanotubo após a interação com moléculas de O₂, diferentemente do relato para o nanotubo dopado com manganês e interagido com H₂O, CO e NH₃, apenas as moléculas de O₂ apresentaram o fenômeno da diminuição do *band gap*. Enquanto que a metodologia utilizada para o nanotubo sem dopagem não demonstrou interação entre as moléculas de O₂ e o nanotubo de SnO₂, após a dopagem demonstrou-se energia de interação negativa e diminuição do *band gap* do material.

Tabela 5.17: Valores de *band gap* do nanotubo dopado isolado e do nanotubo na presença de 12 moléculas de O₂.

	PM7(eV)	3-21G(eV)	Huzinaga(eV)
Nanotubo	1,843	1,422	1,567
Nanotubo-O₂	1,631	1,212	1,279

6 CONCLUSÃO

- ✓ Os algoritmos em linguagem de programação *Shell bash*, foram eficientes na aproximação dos gases CO, H₂O, NH₃ E O₂ em relação ao nanotubo, na quantidade, posição e distância desejada.
- ✓ O nanotubo apresentou adsorção das moléculas de H₂O, NH₃ e CO, apresentando variação de energia negativa nos métodos semi-empírico PM7 e *ab initio* nas bases computacionais 3-21G e Huzinaga, com destaque para a interação com a molécula de amônia que apresentou variação de energia igual a -19,242 eV com método *ab initio* sugerindo maior estabilidade que as demais interações com as outras moléculas estudadas, e para a interação com a molécula de água que influenciou a maior diminuição no *band gap* do nanotubo de SnO₂.
- ✓ Através da metodologia utilizada não foi observada a interação de moléculas de O₂ com o nanotubo de SnO₂, no qual foi notado o afastamento das moléculas em relação ao nanotubo.
- ✓ O nanotubo de SnO₂ dopado com átomos de manganês apresentou interação com as moléculas H₂O, NH₃, CO e, diferentemente do estudo do nanotubo sem dopagem, com moléculas de O₂. De maneira similar ao nanotubo sem dopagem, a interação com moléculas de amônia apresentou maior variação de energia que as demais, com valor igual a -24,393 eV, indicando maior interação com o nanotubo dopado. A interação com moléculas de O₂ apresentou a diminuição no *band gap* do nanotubo dopado, enquanto as moléculas de H₂O, CO e NH₃ apresentaram o aumento na diferença entre as bandas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMOWICZ, B.; IZYDORCZYK, W.; IZYDORCZYK, J.; KLIMASEK, A.; JAKUBIK, W.; ZYWICKI, J. Response to oxygen and chemical properties of SnO₂ thin-film gas sensors. *Vacuum*. V. 82, p. 966-970, 2008.

AKASAKA, T.; WUDL, F.; NAGASE, S. Chemistry of nanocarbons. *John Wiley & Sons Ltd*, V.526 p. 2010.

AN, W.; WU, X.; ZENG, X. Adsorption of O₂, H₂, CO, NH₃, and NO₂ on ZnO Nanotube: A Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. V. 112, p. 5747-5755, 2008.

AYISSI, S.; CHARPENTIER, P.; FARHANGI, N.; WOOD, J.; PALOTAS, K.; HOFERS, W. Interaction of Titanium Oxide Nanostructures with Graphene and Functionalized Graphene Nanoribbons: A DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. V. 117, p. 25454-25432, 2013.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*. V. 79, p. 47-154, 2005.

BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Thermodynamic argument about SnO₂ nanoribbon growth. *Applied Physics Letters*. V. 83, p. 635-637, 2003.

BERGERMAYER, W., TANAKA, I. Reduced SnO₂ surfaces by first-principles calculations. *Applied Physics Letters*. V. 84, p. 909-911, 2004.

BILALBEGOVIC, G. Structural and electronic properties of MgO nanotube clusters. *PHYSICAL REVIEW B*. V. 70, p. 1-6, 2004.

BLYHOLDER, G. Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide. *The journal of physical chemistry*. V.68, p. 2772-2777, 1964.

CAO, M.; HU, C.; WANG, Y.; GUO, Y.; GUO, C.; WANG, E. A controllable synthetic route to Cu, Cu₂O, and CuO nanotubes and Nanorods. *The Royal Society of Chemist. P. 1884-1885*.

CHEN, J. S.; LOU, X. W. SnO₂-Based Nanomaterials: synthesis and application in Lithium-Ion batteries. *Small*. V. 9, p. 1877-1893, 2013.

CHIU, S.; TANG, K.; Towards a chemiresistive sensor-integrated electronic nose: A review. *Sensors*. V. 13, p. 14214-14247, 2013.

CHOI, S. H.; LEE, J.; KANG, Y. C.; Perforated metal oxide-carbon nanotube composite microspheres with enhanced Lithium-Ion storage properties. *ACS nano*. V. 9, p. 10173-10185, 2015.

CORBETT, J. et al. Nanotechnology: international developments and emerging products. *Annals of the CIRP*, v. 49, p. 523–545, 2000.

DEVAN, R. S.; PATIL, R. A.; LIN, J.; MA, Y. One-Dimensional Metal Oxide Nanostructures: recent developments in synthesis, characterization, and applications. *Advanced Functional Materials*. V.22, p. 1-45, 2012.

DUCÉRE, J.; HEMERYCK, A.; ESTÉVE, A.; ROUHANI, M. D.; LANDA, G.; MÉNINI, P.; TROPIS, C.; MAISONNAT, A.; FAU, P.; CHAUDRET, B. A Computational chemist approach to gas sensors: Modeling the response of SnO₂ to CO, O₂, and H₂O Gases. *Journal of Computational Chemistry*. V. 33, p. 247-258, 2011.

FIELDS, L. L.; ZHENG, J.P.; CHENG, Y.; XIONG, P. Room-Temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt, *Applied Physics Letters*, v. 88, p. 263102, 2006.

FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAMBRANO, J. R.; GERALDO, V. Evaluation of bulk and surfaces absorption edge energy of sol-gel dip-coating SnO₂ thin films. *Materials Research*. V. 13, p. 437-443, 2010.

GADDARI, A.; AMJOUR, M.; BERGER, F.; SANCHEZ, J. B.; LAHCINI, M.; RHOUTA, B.; MEZZANE, D.; MAVON, C. SnO₂ thin

films used as ammonia sensing layers at room temperature. *EDP Sciences*. V. 5, p, 1-3, 2013.

GASPARETTI, A. C. Sensores de gás de dióxido de estanho. *Integração*. V. 48, p. 67-69, 2007.

GHADDAB, B.; BERGER, F.; SANCHEZ, J. B.; MAVON, C. Detection of O₃ and NH₃ using tin dioxide/carbon nanotubes based sensors: Influence of carbon nanotubes properties onto sensor's sensitivity. *Procedia Engineering*. V. 5, p. 115-118, 2010.

GOLDBERGER, J.; FAN, R.; YANG, P. Inorganic nanotubes: A novel platform for nanofluidics. *Accounts of Chemical Research*. v. 39, p. 239–248, 2006.

GRACIANI, J.; MÁRQUEZ, A.; PLATA, J.; ORTEGA, Y.; HERNANDEZ, N.; MEYER, A.; WILSON, C.; SANZ, Comparative Study on the Performance of Hybrid DFT Functionals in Highly Correlated Oxides: The Case of CeO₂ and Ce₂O₃. *Journal of Chemical Theory and Computation*. V.7, p, 56-65, 2011.

GUI, H.; STREIT, J. K.; FAGAN, J. A.; WALKER, A. R. H.; ZHOU, C.; ZHENG, M. Redox sorting of carbon nanotubes. *Nano Letters*. V. 15, p. 1642–1646, 2015

HARTNAGEL, H. et al. Semiconducting transparent thin films. 1. ed.: Institute of Physics Publishing, 1995.

HERNANDEZ-RAMIREZ, F.; BARTH, S.; TARANCOM, A.; CASALS, O.; PELLICER, E.; RODRIGUEZ, J.; ROMANO-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; MATHUR, S. Water vapor detection with individual tin oxide nanowires. *Nanotechnology*. V. 18, p. 1-6, 2007.

HUMAYUN, T.; DIVAN, R.; LIU, Y.; GUNDEL, L.; SOLOMON, P. A.; PAPROTNY, I. Novel chemoresistive CH₄ sensor with 10 ppm sensitivity based on multiwalled carbon nanotubes functionalized with SnO₂

nanocrystals. *AVS: Science & Technology of Materials, Interfaces, and Processing*. V. 34, p. 01A131-1 - 01A131-7, 2015

HWANG, J.; MIN, B.; LEE, J.; KEEM, K.; CHO, K.; SUNG, M.; LEE, M.; KIM, S. Al₂O₃ nanotubes fabricated by wet etching of ZnO/Al₂O₃ core/shell nanofibers. *Advanced Functional Materials* V. 16, p. 422-425, 2004.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. v. 354, p. 56 – 57, 1991.

KANG, P.; ZHANG S.; MEYER T. J.; BROOKHART, M. Rapid selective Electrocatalytic Reduction of carbon dioxide to formate by an iridium pincer catalyst immobilized on carbon nanotube electrodes. *Angewandte Communications*. V. 53, p. 1-6, 2014.

KHUSPE, G. D.; NAVALE, S. T.; BANDGAR, D. K.; SAKHARE, R. D.; CHOUGULE, M. A.; PATIL, V. B. SnO₂ nanoparticles-modified Polyaniline Films as Highly Selective, Sensitive, Reproducible and Stable Ammonia Sensors. *Electronic Materials Letters*. V. 10, p, 191-197, 2014.

KIM, H.; KIM, D.; KIM, Y.; LEE, S.; PARK, K. Na Insertion Mechanisms in Vanadium Oxide Nanotubes for Na-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*. V. 10, p. 1-9, 2015.

KOLMAKOV, A.; ZHANG, Y.; CHENG, G.; MOSKOVITS, M. Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowire sensors. *Advanced materials*. V. 15, p. 997-1000, 2003.

KUANG, Q.; LAO, C.; WANG, Z. L.; XIE, Z.; ZHENG, L. High Sensitivity Humidity Sensor Based on a Single SnO₂ Nanowire. *Journal American Chemical Society*. V. 129, p. 6070-6071, 2007.

KUMAR, R.; DAS, R. R.; MISHRA, V. N., DWIVEDI, R. A radial basis function neural network classifier for the discrimination of individual Odor

using responses of thick-film tin-oxide sensors. *Sensors Journal*. V. 9, p. 1254-1261, 2009.

LAWAL, A. T. Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors. *Material Research Bulletin*. v. 73, p. 308-350, 2015.

LEE, S.; DILEO, R.; MARSCHLOK, A.; TAKEUCHI, K.; TAKEUCHIA, E. Sol Gel Based Synthesis and Electrochemistry of Magnesium Vanadium Oxide: A Promising Cathode Material for Secondary Magnesium Ion Batteries. *ECS Electrochemistry Letters*. V. 3, p. 97-90, 2014.

LEWIS, B. G.; PAINE, D. C. Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides. *Materials Research Bulletin*, v. 25, 2000.

LI, C.; LV, M.; ZOU, J.; HUANG, X. SnO₂ highly sensitive CO gas sensor based on quasi-molecular-imprinting mechanism design. *Sensors*. V. 15, p. 3789-3800, 2015.

LICZNERSKI, B. Thick film gas microsensors based on tin oxide. *Bulletin of Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, Vol. 52, p. 37-42, 2004.

LOU, L.; LIANG, F.; JIE, J. Sn-catalyzed synthesis of SnO₂ nanowires and their optoelectronic characteristics. *Nanotechnology*. V. 22, p.1-7, 2011.

LOU, X.; DENG, D.; LEE, J.; FENG, J. ARCHER, L. Self-Supported Formation of Needlelike Co₃O₄ Nanotubes and Their Application as Lithium-Ion Battery Electrodes. *Advanced Functional Materials*. V. 20, p. 258-262, 2008.

MADDAHI, P.; SHAHTAHMASSEBI, N.; ROKNABADI, M.; MOOSAVI, F. Exploring the sensitivity of ZnO nanotubes to tyrosine nitration: ADFT approach. *Physics Letters A*. V.1, p. 1-8, 2016.

MAHMOUD, S. A.; FOUAD, O. A. Synthesis and application of zinc/tin oxide nanostructures in photocatalysis and dye sensitized solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. V. 136, p. 38-43, 2015.

MAITARAD, P.; HAN, J.; ZHANG, D.; SHI, D.; NAMUANGRUK, S.; RUNGROTMONGKOL, T. Structure–Activity Relationships of NiO on CeO₂ Nanorods for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃: Experimental and DFT Studies. *The Journal of Physical Chemistry C*. V. 118, p. 9612-9620, 2014.

MALYSHEV, V. V.; PISLYAKOV, A. V. Investigation of gas-sensitivity of sensor structures to carbon monoxide in a wide range of temperature, concentration and humidity of gas médium. *Sensors and Actuators B*. V.123, p. 71-81, 2006.

MANJULA, P.; ARUNKUMAR, S.; MANORAMA, S. V. Au/SnO₂ an excellent material for room temperature carbon monoxide sensing. *Sensors and Actuators B*. V. 152, p. 168-175, 2011.

MARCHESAN, S.; KOSTARELOS, K.; BIANCO, A.; PRATO, M. The winding road for carbon nanotubes in nanomedicine. *Elsevier*. V.18, p. 12-19, 2014.

MAREGA, R.; LEO, F. D.; PINEUX, F.; SGRIGNANI, J.; MAGISTRATO, A.; NAIK, A. D.; GARCIA, Y.; FLAMANT, L.; MICHIELS, C., BONIFAZI, D. Functionalized Fe-filled multiwalled carbon nanotubes as multifunctional scaffolds for magnetization of cancer cells. *Advanced Functional Materials*. V. 23, p. 3173-3184, 2013.

MARTIN, R. M. Electronic structure: Basic theory and practical methods. [S.l.]: *Cambridge University Press*., 2004.

MARTINS, J.; LONGO, E.; SALMON, O.; ESPINOZA, V.; TAFT, C. The interactions of H₂, CO, CO₂, H₂O and NH₃ on ZnO surfaces: na oniom study. *Chemical Physics Letters*. V. 400, p. 481-486, 2004.

MATTI, A.; RANTALA, T. Theoretical study of oxygen-deficient SnO₂ (110) surfaces. *PHYSICAL REVIEW B*. V. 65, p. 1-8, 2002.

MCALEER, J. F.; MOSELEY, P. T.; NORRIS, J. O. W.; WILLIAMS, D. E. Tin dioxide gas sensors: aspects of the surface-chemistry revealed by electrical conductance variations. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, v. 83, p. 1323-1346, 1987.

MOREIRA, R. G.; MOREIRA, L. H. H.; SANTOS FILHO, S. G. Sensoriamento de misturas de H₂, CH₄ e CO por meio de uma matriz de quimioresistores. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. V. 34, p. 14-23, 2015.

NAGARAJAN, V.; CHANDIRAMOULI, R.; DFT Investigation of Formaldehyde Adsorption Characteristics on MgO Nanotube. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. V. 11, p. 1-10, 2014.

NIEMINEN, R. Issues in first-principles calculations for defects in semiconductors and oxides. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. V.17, p. 1-13, 2009.

PARAMASIVAN, I.; JHA, H.; LIU, N.; SCHMUKI, P. A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. *Small*. V.10, p. 1-25, 2012.

PARK, S.; VOSGUERICIAN, M.; BAO, Z. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics. *Nanoscale*, V. 5, p. 1727-1752, 2013

PAUDEL, S.; DANDELIYA, S.; CHAURASIYA, R.; SRIVASTANA, A.; KAPHLE G. Magnetism in Zigzag and Armchair CuO Nanotubes: Ab-Initio Study, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. V. 15, p. 1-19, 2015.

PAVELKO, R. G.; GROSSMANN, K.; BARSAN, N.; SHIMANOUE, K. Interaction of water vapor with SnO₂ sensor materials: a comparison of DRIFTS and resistance measurements. *ECS transactions*. V. 56, p. 3860, 2012.

PENG, X. S.; WAN, G. X. F.; WANG, Y. W.; ZHANG, J.; LIU, X.; ZHANG, L. D.; Synthesis of Oxygen-Deficient Indium-Tin-Oxide (ITO) Nanofibers, *Chemical Materials*, v. 14, p. 4490-4493, 2002.

RAY, S. C.; KARANJAI, M. K.; DASGUPTA, D. Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique. *Surface & Coatings Technology*. V.102, p.73-80, 1998.

REBHOLZ, J.; WEIMAR, U.; BARSAN, N. Influence of conduction mechanism changes on the sensor performance of SMOX based gas sensors. *Procedia Engineering*. V. 87, p. 20-23, 2014

ROVIRA, L.; DELGADO, J.; ELAMRANI, K.; RIO, E.; CHEN, X.; CALVINO, J.; BOTANA, F. Synthesis of ceria-praseodimium nanotubes with high catalytic activity for CO oxidation. *Catalysis Today*. V. 180, p. 167-173, 2012.

SABERGHARESOU, T.; WANG, T.; JU, L.; RADOVANOVIC, P. Electronic structure and magnetic properties of sub-3nm diameter Mn-doped SnO₂ nanocrystals and nanowires. *Applied Physics Letters*. V. 103, p. 1-6, 2013.

SALAH, N.; HABIB, S.; AZAM, A.; ANSARI, S.; SHAWAFI, W. Formation of Mn-doped SnO₂ Nanoparticles Via the Microwave Technique: Structural, Optical and Electrical Properties. *Nanomater Nanotechnol*. V.6, p. 1-7, 2016.

SHAO, F.; HOFFMANN, M. W. G.; PRADES, J. D.; MORANTE, J. R.; LÓPEZ, N.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, F. Interaction mechanisms of ammonia and tin oxide: A combined analysis using single nanowire devices

and DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*. V. 117, p. 3520-3526, 2013

SHI, W.; SONG, S.; ZHANG H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. *Chemical Society Reviews*. V. 42, p. 5714-5743, 2013

SINGH, A.; JANOTTI, A.; SCHFFLEE, M.; WALLE, C. Sources of Electrical Conductivity in SnO₂. *Physical Review Letter*. V.101, p. 1-4, 2008.

SUNDARAM, K. B.; BHAGAVAT, G. K. Optical and electrical properties of sputter-deposited Mo-doped tin oxide thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 26, n. 6, p. 1011, 1993.

TENNE, R.; SEIFERT, G. Recent progress in the study of inorganic nanotubes and fullerene-like structures. *Annual Reviews Mater.* v. 39, p. 387-413, 2009.

TISCHNER, A.; MAIER, T.; STEPPER, C.; KÖCK, A. Ultrathin SnO₂ gas sensors fabricated by spray pyrolysis for the detection of humidity and carbon monoxide. *Sensors and Actuators B*. V. 134, p. 796-802, 2008.

VOLDER, M. F. L.; TAWFICK, S. H.; BAUGHMAN, R. H.; HART, A. J. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. *Science*. V. 339, p. 535-539, 2013.

VOLDMAN, A.; ZBAIDA, D.; COHEN, H.; LEITUS, G.; TENNE, R. A nanocomposite of polyaniline/inorganic nanotubes. *Macromolecular Chemistry and Physics*. V. 214, p. 2007-2015, 2013.

WANG, L. L.; KANG, L. P.; WANG, H. Y.; CHEN, Z. P.; LI, X. J. Capacitive humidity sensitivity of SnO₂: Sn thin film grown on silicon nanoporous pillar array. *Sensors and Actuators B*. V. 229, p. 513-519, 2016.

WANG, X.; QIN, H.; CHEN, Y.; HU, J. Sensing Mechanism of SnO₂ (110) Surface to CO: Density Functional Theory Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*. V. 118, p. 28548-28561, 2014.

WANG, Y.; LIM, Y.; PARK, M.; CHOU, S.; KIM, J. H.; LIU, H.; DOU, S.; KIM, Y.; Ultrafine SnO₂ nanoparticle loading onto reduced graphene oxide as anodes for sodium-ion batteries with superior rate and cycling performances. *Journal of Materials Chemistry A*. V.2, p. 529-534, 2014.

WU, R.; LIN, D.; YU, M.; CHEN, M. H.; LAI, H. Ag@SnO₂ core-shell material for use in fast-response ethanol sensor at room operating temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*. V. 178, p. 185-191, 2013.

XU, C; JIANG, Y.; YI, D.; SUN, S.; YU, Z. Environment-dependent surface structures and stabilities of SnO₂ from the first principles. *Journal of Applied Physics*, v. 111, p. 063504-9, 2012.

XU, Y.; MUSGRAVE C. A DFT Study of the Al₂O₃ Atomic Layer Deposition on SAMs: Effect of SAM Termination. *Chemistry of Materials*. V.16, p. 646-653, 2004.

YAMAGUCHIA, Y., TABATAB, K., YASHIMAC, T. First-principles calculations on the surface electronic and reactive properties of M/SnO₂ (MZGe, Mn) (110). *Journal of Molecular Structure*. V.714, p. 221-233, 2005.

YU, D.; LIU, F. Synthesis of Carbon Nanotubes by Rolling up Patterned Graphene Nanoribbons Using Selective Atomic Adsorption. *Nano Letters*. V. 7, p. 3046–3050, 2007.

YUE, J.; JIANG, X.; YU, A. Adsorption of the OH Group on SnO₂ (110) Oxygen Bridges: A Molecular Dynamics and Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. V. 117, p. 9962-9969, 2013.

ZALDIVAR, M.; MAESTRE, D.; CREMADES, A.; PIQUERAS, J. Growth and Characterization of Mn Doped SnO₂ Nanowires, Nanobelts and Microplates. *The Journal of Physical Chemistry C*. V. 117, p. 11-36, 2013.

ZAMOLO, V. A.; VAZQUEZ, E.; PRATO, M. Carbon nanotubes: Synthesis, structure, functionalization and characterization. *Current Chemistry*. v. 350, p. 65-109, 2013.

ZHANG, J.; LEI, J.; XU, C.; DING, L.; JU, H. Carbon nanohorn Sensitized electrochemical immunosensor for rapid detection of microcystin-LR. *Analytical Chemistry*. V.82, p. 1117-1122. 2010.

ZHANG, Y.; CUI, S.; CHANG, J.; OCOLA L. E.; CHEN, J. Highly sensitive room temperature carbon monoxide detection using SnO₂ nanoparticle-decorated semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*. V. 24, p. 1-10, 2013.

ZHAO, M.; LI, Z.; HAN, Z.; WANG, K.; ZHOU, Y.; HUANG, J.; YE, Z. Synthesis of mesoporous multiwall ZnO nanotubes by replicating silk and application for enzymatic biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*. V. 49, p. 318-322, 2013.

ZHAO, N.; CHEN, Z.; ZENG, W.; Enhanced H₂S sensor based on electrospun mesoporous SnO₂ nanotubes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. V.26, p. 9125-9157, 2015.

APÊNDICE A

- Shell para reprodução de moléculas entorno do nanotubo.

```
#!/bin/bash
#shell para aproximação de moléculas de água ao nanotubo
#22/09/2014
#Mestrado em ciências moleculares
#Jorge Luiz Costa Junior

arq=$1      #nanotubo
dint=$2     #distancia do gás em relação nanotubo
nm=$3       #quantidade de moléculas de água
sn=$4       #sítio desejado

nl=` wc -l ${arq}.dat| awk '{print $1}' `
nat=${nl}

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

    at=` head -${i} ${arq}.dat|tail -1| awk '{print $1}' `
    dl=` head -${i} ${arq}.dat|tail -1| awk '{print $2}' `
    al=` head -${i} ${arq}.dat|tail -1| awk '{print $4}' `
    tor=` head -${i} ${arq}.dat|tail -1| awk '{print $6}' `
    conect1=` head -${i} ${arq}.dat|tail -1| awk '{print $8}' `
    conect2=` head -${i} ${arq}.dat|tail -1| awk '{print $9}' `
    conect3=` head -${i} ${arq}.dat|tail -1| awk '{print $10}' `
    echo " ${at}    ${dl}  0  ${al}  0  ${tor}  0  ${conect1}  ${conect2}
${conect3} " >> ${nome}

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

done

```

f1=`echo "${sn} + 4 " |bc -l`
f2=`echo "${sn} + 6 " |bc -l`
f3=`echo "${nat} + 1 " |bc -l`
f4=`echo "${nat} + 2 " |bc -l`
j=1
while [ ${j} -le ${nm} ]
do

    at1=echo " O  ${dint}    1 95.0000000 1 120.0000000 1 ${sn}      ${f1}
${f2} "    >> ${nome} #coordenadas que serão reproduzidas
    at2=echo " H  0.9600000 1 109.500000 1 180.00000 1 ${f3}  ${sn}  ${f1}
"    >> ${nome} #coordenadas que serão reproduzidas
    at3=echo " H  0.9600000 1 109.500000 1 180.00000 1 ${f3}  ${f4}  ${sn}
"    >> ${nome} #coordenadas que serão reproduzidas

    j=`expr ${j} + 1`
    nl=`wc -l ${nome}|awk '{print $1}'`
    nat=${nl}; echo ${nat}

    sn=`echo "${sn} + 6 " |bc -l`
    f1=`echo "${f1} + 6 " |bc -l`
    f2=`echo "${f2} + 6 " |bc -l`
    f3=`echo "${nat} + 1 " |bc -l`
    f4=`echo "${nat} + 2 " |bc -l`
done

```

- Shell para coleta e comparação de autovalores para produção do DOS.

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

```
#Mestrando: Jorge Luiz Costa Junior
```

```
#Shell para construção de DOS
```

```

arq=$1 #arquivo .out
dE=$2 #variacao de energia

inicio=` grep -n "EIGENVALUES" ${arq}| cut -d: -f1 `

comeco=` echo "${inicio} + 1"| bc -l `

final=` grep -n "NET ATOMIC" ${arq}| cut -d: -f1 `

acaba=` echo "${final} - 3"| bc -l `

nl=` echo "${acaba} - ${comeco}"| bc -l `

head -${acaba} ${arq}| tail -${nl} > temp.txt

nltotal=` wc -l temp.txt| awk '{print $1}' `

echo " " >> autovalores
rm autovalores

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

    v=(` head -${i} temp.txt| tail -1| awk '{print NR, NF, $0}' `)
    nc=${v[1]}

    j=1
    while [ ${j} -le ${nc} ]
    do
        head -${i} temp.txt|tail -1|awk -v col="${j}" '{print $col}' >>
autovalores

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

    i=` expr ${i} + 1 `

done

nniv=` wc -l autovalores|awk '{print $1}' `

k=1

```

```

while [ ${k} -le ${nniv} ]
do
  E0=` head -${k} autovalores|tail -1 `
  Emax=` echo "${E0} + ${dE}"|bc -l `
  Emin=` echo "${E0} - ${dE}"|bc -l `

  c=0

  l=1
  while [ ${l} -le ${nniv} ]
  do

    Evaria=` head -${l} autovalores|tail -1 `

    dc=` echo "x=${Evaria}; y=${Emin}; z=${Emax}; if (x<=z && x>=y) {c=1}
; c " > temp1; bc -l < temp1 `

    c=` expr ${c} + ${dc} `

    l=` expr ${l} + 1 `

  done

  comp=0

  k=` expr ${k} + 1 `

echo "${E0}   ${c}" >> DOS-${arq}

done

```