



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS

UnUCET - Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas

Programa de Pós-graduação em Ciências Moleculares

## Estudo Teórico de Nanotubos de Carbono, Germânio e Silício

Marcos dos Reis Vargas

Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

Anápolis – GO  
2009

### **Biblioteca da UnUCET - UEG**

Vargas, Marcos dos Reis.

Estudo Teórico de Nanotubos de Carbono, Germânio e Silício/ Marcos dos Reis Vargas. - 2009.

95 f. il.

Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2009.

Bibliografia.

1. Nanotubos de Carbono. 2. Nanotubos Inorgânicos. 3. Estudo Teórico. I. Dissertação.

# ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE CARBONO, GERMÂNIO E SILÍCIO

**MARCOS DOS REIS VARGAS**

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

Aprovado por:



---

Prof. Dr. José Divino dos Santos



---

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins



---

Prof. Dr. Olacir Alves Araújo

Anápolis – GO  
2009

“Porque melhor é a sabedoria do que jóias,  
e de tudo o que se deseja nada se pode  
comparar com ela.”

Provérbios 8:11

## AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. José Divino dos Santos pelos conhecimentos transmitidos e pela orientação neste trabalho.
- Ao professor Dr. João Batista Lopes Martins por ter aceitado o convite de participação da banca avaliadora deste trabalho e pelas contribuições passadas durante o exame de qualificação.
- Ao professor Dr. Olacir Alves Araújo pelo conhecimento transmitido e por ter aceitado o convite de participação da banca avaliadora.
- Ao professor Dr. Elson Longo pelo suporte e receptividade quando de passagem pela Universidade Federal de São Carlos.
- A Universidade Estadual de Goiás, pela oportunidade de cursar o mestrado.
- À Eduardo de Moraes e Marcio Douvel Ferreira pelos momentos compartilhados nos congressos.
- Aos colegas do Mestrado em Ciências Moleculares pelos momentos compartilhados e dificuldades vencidas.
- Aos meus familiares, em especial à minha mãe Ruth, pela paciência e orações em meu favor.
- E acima de todas as coisas a DEUS, por me ajudar em todos os momentos.

## CURRICULUM VITAE

### Dados Pessoais:

Nome: Marcos dos Reis Vargas

Nascimento: 19/04/1984

e-mail: marcosrv@yahoo.com.br

### Formação Acadêmica

Graduação em Química Industrial pela Universidade Estadual de Goiás, UEG, 2002-2006.

Graduação em andamento em Farmácia pela Universidade Estadual de Goiás, 2007-

### Atuação Profissional

- Estágio na Granol Indústria Comércio e Exportação S.A. (2005-2006);
- Professor da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange (2008-atual).

### Produção bibliográfica

#### Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

Vargas, M. R.; Santos, J. D.; Lopes, J. B; Taft, C. A; Longo, E. An investigation of the zigzag and armchair structures of  $[(C)_n]_m$ . In: 6th Brazilian MRS Meeting SBPMat, 2007, Natal-RN, Brazil.

Vargas, M. R.; Santos, J. D.; Lopes, J. B; Taft, C. A; Longo, E. Theoretical calculations of  $[(Ge)_n]_m$  nanotubes using the ab-initio and semiempirical methods for  $n = 8, \dots, 40$ ;  $m = 1, \dots, 10$  In: 6th Brazilian MRS Meeting SBPMat, 2007, Natal-RN, Brazil.

Vargas, M. R.; Santos, J. D.; Lopes, J. B; Taft, C. A; Longo, E. Analysis of the stability, distribution of charges, HOMO-LUMO of the nanotubes  $[(GaAs)_n]_m$ , using

the PM3 and the Hartree-Fock method with the 3-21G basis set for  $n = 8, \dots, 40$ ;  $m = 1, \dots, 10$  In: 6th Brazilian MRS Meeting SBPMat, 2007, Natal-RN, Brazil.

Vargas, M. R.; Santos, J. D.; Lopes, J. B; Taft, C. A; Longo, E. Theoretical study of zig-zag, armchair and quiral nanotubes of  $[(\text{Si})_n]_m$  In: 7th Brazilian MRS Meeting SBPMat, 2008, Guarujá-SP, Brazil.

Vargas, M. R.; Santos, J. D.; Lopes, J. B; Taft, C. A; Longo, E.; Moraes, E. Theoretical study of the quirality of ZnO nanotubes and their properties In: 7th Brazilian MRS Meeting SBPMat, 2008, Guarujá-SP, Brazil.

Ribeiro, L. S.; Vargas, M. R.; Santos, J. D.; Taft, C. A; Longo, E. Theoretical studies of fullerenes  $\text{C}_{70}$ ,  $\text{C}_{80}$  and  $\text{C}_{96}$  In: 7th Brazilian MRS Meeting SBPMat, 2008, Guarujá-SP, Brazil.

Vargas, M. R.; Santos, J. D.; Lopes, J. B; Taft, C. A; Longo, E. Theoretical studies of sodium and hydrogen atoms interaction with single wall carbon nanotubes In: 7th Brazilian MRS Meeting SBPMat, 2008, Guarujá-SP, Brazil.

Vargas, M. R.; Santos, J. D.; Lopes, J. B; Taft, C. A; Longo, E.; Moraes, E. Analysis of modifications of the HOMO-LUMO and structures, due to p-n doping of NANOTUBES which are homonuclear  $[(\text{CC})_n]_m$ ,  $[(\text{GeGe})_n]_m$ ,  $[(\text{SiSi})_n]_m$  and of the ARMCHAIR and ZIGZAG conformations using the AM1, MNDO, HF and DFT Methods In: 11th International Conference on Advanced Materials, 2007, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

Vargas, M. R.; Santos, J. D.; Lopes, J. B; Taft, C. A; Longo, E. Interactions of gases on the surface of carbon nanotubos of the armchair and zigzag type, using AM1, MNDO, HF and DFT methods with 3-21G, 6-31G and Huzinaga basis sets In: 11th International Conference on Advanced Materials, 2007, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

## RESUMO

### ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE CARBONO, GERMÂNIO E SILÍCIO

Os nanotubos de carbono têm despertado o interesse devido a sua versatilidade, podendo ser empregados, por exemplo, em dispositivos eletrônicos, sensores de gases e como elementos de reforço na formação de compósitos. Podem ser classificados em nanotubos de parede simples se somente uma folha de átomos é enrolada para originá-lo ou se são formados por mais de uma folha são chamados de nanotubos de parede múltipla. Existe também uma classificação de acordo com a direção do enrolamento da folha, permitindo classificar estas estruturas em quirais e aquirais (*armchair* e *zigzag*). Desde a descoberta dos nanotubos de carbono de parede simples vem-se estudando suas propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas, além de ter identificado nanotubos inorgânicos, tal como o de silício. Neste trabalho faz-se o estudo dos nanotubos de carbono, germânio e silício, onde os modelos foram obtidos através de um algoritmo do Shell do Linux. A partir das coordenadas geradas com o algoritmo utilizou-se o método semi-empírico MNDO para otimizar todas as estruturas que foram soltas de forma alternada, a distância de ligação, o ângulo de ligação e o ângulo de torção, fazendo um total de dez etapas. Após a otimização, pode-se notar que as distâncias de ligação nas extremidades dos nanotubos estudados foram menores que as do meio, pois nas pontas existem valências livres, sendo compensadas pelo método de cálculo através da diminuição da distância de ligação. Observou-se também uma maior alteração nas cargas médias das extremidades. O dipolo e a diferença de energia |HOMO-LUMO| também foi calculada, onde foi possível observar alterações destas propriedades entre as duas configurações estudadas e com o aumento do diâmetro e do comprimento do nanotubo. As coordenadas otimizadas com o método MNDO foram utilizadas para a realização de cálculos *ab initio* Hartree-Fock e com a Teoria do Funcional de Densidade utilizando-se a função de base 6-31G, os resultados obtidos foram analisados de acordo com as distâncias médias, cargas médias, diferença |HOMO-LUMO| e energia de estabilização quando ocorre o aumento do comprimento do nanotubo.



## ABSTRACT

### THEORETICAL STUDY OF CARBON, GERMANIUM AND SILICON NANOTUBES

Carbon nanotubes have attracted interest due to its versatility and can be used, for example, for electronic devices, gas sensors and as reinforcement in the formation of composites. It can be classified as single-walled nanotubes, which have only one sheet of atoms wrapped to form the cylinder or multi-walled nanotubes that are formed by more than one sheet. There is also a classification according to the way the sheet is wrapped, allowing classification of these structures in chiral and achiral (armchair and zigzag). Since the discovery of the single wall carbon nanotubes, their structural, electronic and mechanical properties have been studied, and other inorganic nanotubes have been identified, such as silicon. This aim of this work is to study carbon, silicon and germanium nanotubes, where the models were obtained through an algorithm using Linux Shell scripts. From the generated coordinates with this algorithm, the MNDO semi-empirical method was used to optimize all the structures. We unconstrained, alternately, the bonding distance, the bond angle and torsion angle, making a total of ten steps to optimize the structures. The optimized structures show that the distances of border atoms were smaller than those in the middle, because these regions are free valences, and are offset by the calculation method that reduces the bonding distance. There was also a greater change in the average charge of the nanotube borders. The dipole and the |HOMO-LUMO| energy difference was also calculated, these properties show differences between the two studied configurations, and also an increase in the diameter and length of the nanotubes. The coordinates optimized with the MNDO method were used to perform the *ab initio* Hartree-Fock and Density Functional theory, using the 6-31G basis function. The results were analyzed according to the average distance and charge, and the |HOMO-LUMO| difference. The energy stabilization occurs when the increase of nanotube length.

## ÍNDICE

|       |                                                                                                |    |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | INTRODUÇÃO.....                                                                                | 1  |
| 2     | OS NANOTUBOS DE PAREDE SIMPLES (NPS) .....                                                     | 3  |
| 2.1   | Os Nanotubos de Carbono de Parede Simples (NCPS).....                                          | 3  |
| 2.1.1 | A importância das estruturas de carbono .....                                                  | 3  |
| 2.1.2 | Formas alotrópicas do carbono .....                                                            | 3  |
| 2.1.3 | A estrutura dos nanotubos de carbono de parede simples.....                                    | 8  |
| 3     | OS MÉTODOS .....                                                                               | 12 |
| 3.1   | A equação de Schrödinger .....                                                                 | 12 |
| 3.1.1 | A aproximação de Born-Oppenheimer .....                                                        | 13 |
| 3.2   | A teoria de Hartree-Fock .....                                                                 | 14 |
| 3.3   | A teoria do Funcional de Densidade (DFT) .....                                                 | 16 |
| 3.4   | O método MNDO .....                                                                            | 18 |
| 4     | METODOLOGIA.....                                                                               | 19 |
| 4.1   | A geração das coordenadas espaciais dos nanotubos nas configurações<br>armchair e zigzag ..... | 20 |
| 4.2   | Otimização das geometrias dos nanotubos.....                                                   | 22 |
| 5     | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                   | 26 |
| 5.1   | A otimização das estruturas .....                                                              | 26 |
| 5.2   | Os nanotubos de carbono de parede simples (NCPS).....                                          | 29 |
| 5.2.1 | As frequências vibracionais nos nanotubos de carbono.....                                      | 29 |
| 5.2.2 | Cálculo das variações de energia dos nanotubos de carbono .....                                | 30 |

|       |                                                                                                                                |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.2.3 | Análise das distâncias dos NCPS.....                                                                                           | 42 |
| 5.2.4 | Análise do  HOMO-LUMO  dos nanotubos de carbono .....                                                                          | 45 |
| 5.2.5 | Análise de cargas e dipolo dos nanotubos de carbono .....                                                                      | 50 |
| 5.3   | Os nanotubos de germânio e silício.....                                                                                        | 57 |
| 6     | CONCLUSÕES.....                                                                                                                | 65 |
| 7     | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                                                                                | 67 |
| 8     | APÊNDICE A – ALGORITMO PARA CRIAÇÃO DAS<br>COORDENADAS DOS NANOTUBOS NA CONFIGURAÇÃO<br><i>ARMCHAIR</i> E <i>ZIG-ZAG</i> ..... | 72 |
| 9     | APÊNDICE B – TRABALHOS APRESENTADOS EM<br>CONGRESSOS NACIONAIS E INTERNACIONAIS.....                                           | 80 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 4.1. Etapas de otimização para cada um dos modelos analisados utilizando-se o método MNDO.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 23 |
| Tabela 5.1. Dez etapas adicionais de otimização para verificar se a menor energia total de cada sistema foi encontrada.....                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 26 |
| Tabela 5.2. Regiões de estiramento das ligações simples, duplas e triplas entre átomos de carbono.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 29 |
| Tabela 5.3. Energias totais em elétron-volts dos nanotubos de carbono, dos planos e variações de energia entre os nanotubos e os planos (eV) nas configurações $(2,2)_{2a8}$ , $(3,3)_{2a8}$ , $(4,4)_{2a8}$ , $(5,5)_{2a8}$ , $(6,6)_{2a8}$ , $(7,7)_{2a8}$ , $(4,0)_{2a8}$ , $(6,0)_{2a8}$ , $(8,0)_{2a8}$ , $(10,0)_{2a8}$ , $(12,0)_{2a8}$ e $(14,0)_{2a8}$ utilizando-se o método semi-empírico MNDO ..... | 32 |
| Tabela 5.4. Energias totais em elétron-volts (eV) dos nanotubos $(2,2)_{2a8}$ , $(3,3)_{2a8}$ , $(4,4)_{2a8}$ , $(5,5)_{2a8}$ , $(6,6)_{2a8}$ , $(7,7)_{2a8}$ , $(3,0)_{2a8}$ , $(5,0)_{2a8}$ , $(7,0)_{2a8}$ , $(9,0)_{2a8}$ , $(11,0)_{2a8}$ e $(13,0)_{2a8}$ utilizando-se o método Hartree-Fock (HF/6-31G).....                                                                                             | 37 |
| Tabela 5.5. Energias totais em elétron-volts (eV) dos nanotubos $(2,2)_{2a8}$ , $(3,3)_{2a8}$ , $(4,4)_{2a8}$ , $(5,5)_{2a8}$ , $(6,6)_{2a8}$ , $(7,7)_{2a8}$ , $(3,0)_{2a8}$ , $(5,0)_{2a8}$ , $(7,0)_{2a8}$ , $(9,0)_{2a8}$ , $(11,0)_{2a8}$ e $(13,0)_{2a8}$ utilizando-se a Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP/6-31G).....                                                                             | 40 |
| Tabela 5.6. Momento de dipolo dos nanotubos de carbono <i>armchair</i> e zigzag calculados utilizando-se o método MNDO .....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 57 |
| Tabela 5.7. Energias totais em elétron-volts (eV) dos nanotubos de germânio $(2,2)_{2a8}$ , $(3,3)_{2a8}$ , $(4,4)_{2a8}$ , $(5,5)_{2a8}$ , $(6,6)_{2a8}$ , $(7,7)_{2a8}$ , $(4,0)_{2a8}$ , $(6,0)_{2a8}$ , $(8,0)_{2a8}$ , $(10,0)_{2a8}$ , $(12,0)_{2a8}$ e $(14,0)_{2a8}$ utilizando-se o método semi-empírico MNDO .....                                                                                    | 57 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1. C <sub>60</sub> : Buckminsterfulereno. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 4  |
| Figura 2.2. Microscopia eletrônica de alta resolução dos microtubos helicoidais de carbono concêntricos (IIJIMA, 1991). ....                                                                                                                                                                                                                            | 5  |
| Figura 2.3. (a) Micrografia eletrônica mostrando pacotes ( <i>bundles</i> ) de nanotubos de carbono de parede simples que são curvados e emaranhados. (b) Micrografia eletrônica mostrando nanotubos de carbono de parede simples individuais (IIJIMA; ICHIHASHI, 1993). ....                                                                           | 6  |
| Figura 2.4. (a) Micrografia eletrônica de transmissão mostrando as estruturas como fios e os <i>clusters</i> do catalisador de cobalto. (b) Micrografia eletrônica de transmissão ampliada mostrando detalhes da rede formada. (c) Micrografia eletrônica mostrando uma seção de um nanotubo de carbono de parede simples isolado (BETHUNE, 1993). .... | 6  |
| Figura 2.5. Nanotubos de carbono curvos e com uma junção (AJAYAN, 1999; MORJAN, 2006). ....                                                                                                                                                                                                                                                             | 7  |
| Figura 2.6. Histograma mostrando a frequência de nanotubos de carbono de parede simples com diferentes diâmetros (IIJIMA; ICHIHASHI, 1993). ....                                                                                                                                                                                                        | 7  |
| Figura 2.7. (a) Visão interna e lateral de um nanotubo de carbono quiral; (b) Visão lateral de um nanotubo na configuração <i>armchair</i> ; (c) Visão lateral de um nanotubo na configuração <i>zigzag</i> . ....                                                                                                                                      | 8  |
| Figura 2.8. Representação esquemática de como pode ser construído os nanotubos de carbono <i>zigzag</i> , quiral e <i>armchair</i> . ....                                                                                                                                                                                                               | 9  |
| Figura 2.9. Nanotubos de silício dispersos em um suporte de ouro utilizado para a síntese (CASTRUCCI, 2005). ....                                                                                                                                                                                                                                       | 11 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.1. Modelos de nanotubos $(2,2)_2$ , $(3,3)_3$ , $(4,4)_4$ , $(5,5)_5$ , $(6,6)_6$ , $(7,7)_7$ e $(7,7)_8$ obtidos através das coordenadas espaciais geradas com a utilização do algoritmo e diâmetros aproximados destas estruturas de carbono, germânio e silício .....   | 20 |
| Figura 4.2. Modelos de nanotubos $(3,0)_2$ , $(5,0)_3$ , $(7,0)_4$ , $(9,0)_5$ , $(11,0)_6$ , $(13,0)_7$ e $(13,0)_7$ obtidos através das coordenadas espaciais geradas com a utilização do algoritmo e diâmetros aproximados destas estruturas de carbono, germânio e silício..... | 21 |
| Figura 4.3. Modelos de nanotubos de carbono, germânio e silício com $k=8$ e 28 átomos em cada nível nas configurações <i>armchair</i> (esquerda) e <i>zigzag</i> (direita).....                                                                                                     | 22 |
| Figura 4.4. (a) Folha de grafite e o respectivo nanotubo na configuração <i>zigzag</i> ; (b) Folha de grafite e o respectivo nanotubo na configuração <i>armchair</i> . ....                                                                                                        | 24 |
| Figura 5.1. Evolução da energia total (eV) do nanotubo de carbono $(4,4)$ com $k=2$ e com as vinte otimizações feitas.....                                                                                                                                                          | 27 |
| Figura 5.2. Evolução da energia total (eV) do nanotubo de carbono $(4,4)$ com $k=8$ e com as vinte otimizações feitas.....                                                                                                                                                          | 27 |
| Figura 5.3. Evolução da energia total (eV) do nanotubo de carbono $(8,0)$ com $k=2$ e com as vinte otimizações feitas.....                                                                                                                                                          | 28 |
| Figura 5.4. Evolução da energia total (eV) do nanotubo de carbono $(8,0)$ com $k=8$ e com as vinte otimizações feitas.....                                                                                                                                                          | 28 |
| Figura 5.5. Espectros de infravermelho para os nanotubos de carbono (a) $(7,0)_5$ ; (b) $(4,4)_8$ e (c) $(5,5)_8$ . ....                                                                                                                                                            | 30 |
| Figura 5.6. Relação entre a diferença de energia dos nanotubos de carbono <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> ( $E_{armchair} - E_{zigzag}$ ) com o número de níveis dos nanotubos.....                                                                                                 | 33 |

|                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 5.7. Variação de energia para os nanotubos armchair em relação ao aumento do número de níveis utilizando-se o método semi-empírico MNDO.....                                                           | 35 |
| Figura 5.8. Variação de energia para os nanotubos zigzag em relação ao aumento do número de níveis utilizando-se o método semi-empírico MNDO.....                                                             | 36 |
| Figura 5.9. Superfície com as curvas de nível da variação de energia em relação ao número de níveis e ao número de átomos por nível para os nanotubos armchair.....                                           | 36 |
| Figura 5.10. Superfície com as curvas de nível da variação de energia em relação ao número de níveis e ao número de átomos por nível para os nanotubos zigzag....                                             | 37 |
| Figura 5.11. Relação entre a diferença de energia dos nanotubos armchair e zigzag ( $E_{\text{armchair}} - E_{\text{zigzag}}$ ) com o número de níveis dos nanotubos utilizando-se o método HF/6-31G.....     | 38 |
| Figura 5.12. Variação de energia para os nanotubos armchair em relação ao aumento do número de níveis utilizando-se o método abinitio HF/6-31G.....                                                           | 39 |
| Figura 5.13. Variação de energia para os nanotubos zigzag (b) em relação ao aumento do número de níveis utilizando-se o método abinitio HF/6-31G.....                                                         | 39 |
| Figura 5.14. Relação entre a diferença de energia dos nanotubos armchair e zigzag ( $E_{\text{armchair}} - E_{\text{zigzag}}$ ) com o número de níveis dos nanotubos utilizando-se o método B3LYP/6-31G. .... | 40 |
| Figura 5.15. Variação de energia para os nanotubos armchair em relação ao aumento do número de níveis utilizando-se o método abinitio B3LYP/6-31G.....                                                        | 41 |
| Figura 5.16. Variação de energia para os nanotubos zigzag em relação ao aumento do número de níveis utilizando-se o método abinitio B3LYP/6-31G.....                                                          | 41 |

|                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 5.17. Visão parcial de um NCPS <i>armchair</i> (a) e <i>zigzag</i> (b) mostrando três tipos de ligações C-C, representando por $d_a$ e $d_c$ a distância axial e $d_b$ a distância radial.....                                   | 42 |
| Figura 5.18. Distribuição média de distâncias por nível para os nanotubos de carbono <i>armchair</i> (2,2) <sub>8</sub> ; (3,3) <sub>8</sub> ; (4,4) <sub>8</sub> ; (5,5) <sub>8</sub> ; (6,6) <sub>8</sub> e (7,7) <sub>8</sub> . .... | 43 |
| Figura 5.19. Extremidade de um nanotubo de carbono (7,7) <sub>8</sub> , mostrando as ligações mais curtas. ....                                                                                                                         | 43 |
| Figura 5.20. Distribuição média de distâncias por nível para os nanotubos <i>zigzag</i> (4,0) <sub>8</sub> ; (6,0) <sub>8</sub> ; (8,0) <sub>8</sub> ; (10,0) <sub>8</sub> e (12,0) <sub>8</sub> . ....                                 | 44 |
| Figura 5.21. Extremidade de um nanotubo (14,0) <sub>8</sub> mostrando os átomos com valências livres que participam de todas as ligações na extremidade do nanotubo <i>zigzag</i> .....                                                 | 44 |
| Figura 5.22. Valor de  HOMO-LUMO  em relação ao número de átomos por nível para nanotubos de carbono (2,2); (3,3); (4,4); (5,5); (6,6) e (7,7) utilizando o método semi-empírico MNDO. ....                                             | 45 |
| Figura 5.23. Valor de  HOMO-LUMO  em relação ao número de níveis (k) para nanotubos de carbono (2,2); (3,3); (4,4); (5,5); (6,6) e (7,7) utilizando o método semi-empírico MNDO.....                                                    | 46 |
| Figura 5.24. Superfície e curva de nível do  HOMO-LUMO  versus o número de níveis e o número de átomos por nível para os nanotubos <i>armchair</i> usando o método MNDO.....                                                            | 46 |
| Figura 5.25. Valor de  HOMO-LUMO  em relação ao número de átomos por nível para nanotubos de carbono (4,0); (6,0); (8,0); (10,0) e (12,0) utilizando o método semi-empírico MNDO. ....                                                  | 47 |



|                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 5.26. Valor de  HOMO-LUMO  em relação ao número de níveis (k) para nanotubos de carbono (4,0); (6,0); (8,0); (10,0) e (12,0) utilizando o método semi-empírico MNDO..... | 47 |
| Figura 5.27. ....Superfície e curva de nível do  HOMO-LUMO  versus o número de níveis e o número de átomos por nível para os nanotubos <i>zigzag</i> usando o método MNDO.....  | 48 |
| Figura 5.28. Valor de  HOMO-LUMO  em relação ao número de átomos por nível para os nanotubos armchair utilizando o método HF/6-31G. ....                                        | 48 |
| Figura 5.29. Valor de  HOMO-LUMO  em relação ao número de átomos por nível para os nanotubos <i>zigzag</i> utilizando o método HF/6-31G.....                                    | 49 |
| Figura 5.30. Valor de  HOMO-LUMO  em relação ao número de átomos por nível para os nanotubos armchair utilizando a teoria do funcional de densidade.....                        | 49 |
| Figura 5.31. Valor de  HOMO-LUMO  em relação ao número de átomos por nível para os nanotubos <i>zigzag</i> utilizando a teoria do funcional de densidade.....                   | 50 |
| Figura 5.32. Distribuição do somatório de cargas por nível de nanotubos <i>armchair</i> utilizando-se o método MNDO .....                                                       | 51 |
| Figura 5.33. Distribuição do somatório de cargas por nível de nanotubos <i>zigzag</i> utilizando-se o método MNDO .....                                                         | 51 |
| Figura 5.34. Distribuição de cargas individuais utilizando-se o método MNDO em um nanotubo (6,6) <sub>8</sub> .....                                                             | 52 |
| Figura 5.35. Distribuição de cargas individuais utilizando-se o método MNDO em um nanotubo (12,0) <sub>8</sub> .....                                                            | 53 |

|                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 5.36. Relação entre as cargas de Mulliken, número de átomos por níveis e número de níveis para os nanotubos de carbono <i>armchair</i> , utilizando-se o método MNDO.....                                                        | 54 |
| Figura 5.37. Relação entre as cargas de Mulliken, número de átomos por níveis e número de níveis para os nanotubos de carbono <i>zigzag</i> , utilizando-se o método MNDO.....                                                          | 54 |
| Figura 5.38. Distribuição do somatório de cargas por nível de nanotubos <i>armchair</i> utilizando-se o método HF/6-31G.....                                                                                                            | 55 |
| Figura 5.39. Distribuição do somatório de cargas por nível de nanotubos <i>zigzag</i> utilizando-se o método HF/6-31G.....                                                                                                              | 55 |
| Figura 5.40. Distribuição do somatório de cargas por nível de nanotubos <i>armchair</i> utilizando-se o método B3LYP/6-31G .....                                                                                                        | 56 |
| Figura 5.41. Distribuição do somatório de cargas por nível de nanotubos <i>zigzag</i> utilizando-se o método B3LYP/6-31G .....                                                                                                          | 56 |
| Figura 5.42. Relação entre a diferença de energia dos nanotubos de germânio <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> ( $E_{armchair} - E_{zigzag}$ ) com o número de níveis dos nanotubos utilizando-se o método MNDO .....                      | 58 |
| Figura 5.43. Distribuição média de distâncias por nível para os nanotubos de germânio <i>armchair</i> (2,2) <sub>8</sub> ; (3,3) <sub>8</sub> ; (4,4) <sub>8</sub> ; (5,5) <sub>8</sub> ; (6,6) <sub>8</sub> e (7,7) <sub>8</sub> ..... | 59 |
| Figura 5.44. Distribuição média de distâncias por nível para os nanotubos <i>zigzag</i> (4,0) <sub>8</sub> ; (6,0) <sub>8</sub> ; (10,0) <sub>8</sub> e (14,0) <sub>8</sub> .....                                                       | 59 |
| Figura 5.45. Valor de  HOMO-LUMO  em relação ao número de níveis (k) para nanotubos de germânio (2,2); (3,3); (4,4); (5,5); (6,6) e (7,7) utilizando o método semi-empírico MNDO .....                                                  | 60 |

|                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 5.46. Valor de  HOMO-LUMO  em relação ao número de níveis (k) para nanotubos de germânio (4,0); (6,0); (8,0); (10,0); (12,0) e (14,0) utilizando o método semi-empírico MNDO ..... | 60 |
| Figura 5.47. Distribuição média de cargas por nível de nanotubos de germânio armchair utilizando-se o método MNDO .....                                                                   | 61 |
| Figura 5.48. Distribuição média de cargas por nível de nanotubos de germânio zigzag utilizando-se o método MNDO .....                                                                     | 62 |
| Figura 5.49. Nanotubo de silício (3,3) <sub>5</sub> com uma de suas extremidades fechada pela otimização, usando-se o método MNDO.....                                                    | 63 |
| Figura 5.50. Distribuição média de distâncias por nível para os nanotubos de silício armchair (2,2) <sub>8</sub> ; (3,3) <sub>8</sub> e (4,4) <sub>8</sub> .....                          | 63 |

## 1 – INTRODUÇÃO

A ciência e tecnologia de materiais na escala nanométrica e sua aplicação em dispositivos, tais como sensores, equipamentos eletrônicos e máquinas recebe o nome de nanotecnologia (SRIVASTAVA, 2001).

Desde 1985, com a síntese da molécula contendo 60 átomos de carbono, conhecida como buckminsterfulereno (KROTO, 1985), passou-se a estudar de forma extensiva esta estrutura. Até que em 1991, moléculas cilíndricas foram encontradas com o  $C_{60}$  como produtos de uma síntese utilizando-se a descarga em arcos (IJIMA, 1991). Estas moléculas cilíndricas inicialmente foram chamadas de microtubos helicoidais de carbono grafítico, sendo conhecidas atualmente como nanotubos de carbono. Podem ser identificados dois tipos, aqueles formados por mais de uma folha de grafite enrolada e denominados de nanotubos de carbono de parede múltipla (NCPM) e os formados por apenas uma folha de grafite, que são os nanotubos de carbono de parede simples (NCPS) (BONARD, 2005).

Além da classificação quanto ao número de folhas que dão origem ao nanotubo, durante esse enrolamento pode-se observar a formação de estruturas quirais e aquirais (*armchair* e *zigzag*) (DRESSELHAUS, 1998).

Depois da descoberta dos nanotubos de carbono vários grupos de pesquisa têm sintetizado nanotubos inorgânicos, tais como os de silício (SHA, 2002; CRESCENZI, 2005).

A utilização da mecânica quântica para descrever a estrutura e propriedades eletrônicas de moléculas, tais como os nanotubos, é uma ferramenta muito útil que se baseia em métodos aproximados, tais como o semi-empírico, o Hartree-Fock e a Teoria do Funcional de Densidade. Como o germânio pertence ao mesmo grupo da tabela periódica do carbono e silício, apresentando desta forma, muitas similaridades com respeito as suas propriedades eletrônicas e estruturais, tem-se investigado as propriedades de nanotubos de germânio através de cálculos teóricos como os feitos por Seifert *et al.* usando a teoria do funcional de densidade para estruturas *armchair* e *zigzag* (SEIFERT, 2001).

O interesse no estudo dos nanotubos de carbono, silício e germânio estão nas possíveis aplicações tecnológicas em dispositivos eletrônicos, sensores de temperatura, emissores de campo, diodos, transistores, sensores de gases e reforço

de materiais com a formação de compósitos (ZHANG, 2002; BONARD, 2005; JANG, 2005; SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Neste trabalho foram analisados os nanotubos de parede simples formados por átomos de carbono, silício e germânio, descrevendo as variações de energia dos nanotubos de carbono em relação ao plano, as variações de energia de todas as estruturas em relação ao aumento do comprimento, além da análise das distâncias de ligação, das frequências, das cargas, dos dipolos e da variação de energia [HOMO-LUMO]. Para realizar este estudo utilizou-se o método semi-empírico MNDO, *ab initio* Hartree-Fock e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Tem-se como objetivo através destas análises a determinação de dados estruturais e eletrônicos que possam auxiliar no entendimento da variação das propriedades dos nanotubos com o número de átomos.

## 2 – OS NANOTUBOS DE PAREDE SIMPLES (NPS)

### 2.1 – Os nanotubos de carbono de parede simples (NCPS)

#### 2.1.1 – A importância das estruturas de carbono

A importância das estruturas de carbono na ciência moderna está relacionada com sua aplicação em diversos fármacos, combustíveis, dispositivos elétricos, sensores químicos, dispositivos de armazenamento de substâncias além de numerosas outras aplicações tecnológicas deste elemento que atestam sua utilidade para a humanidade (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004).

O elemento carbono é o sexto da tabela periódica, que no estado fundamental apresenta seis elétrons que ocupam os orbitais  $1s^2$ ,  $2s^2$  e  $2p^2$ . O orbital  $1s^2$  contém dois elétrons fortemente ligados ao núcleo que não participam de ligações químicas. Quatro elétrons ocupam os orbitais  $2s^2$  e  $2p^2$  mais fracamente ligados, chamados de elétrons de valência. A diferença de energia entre os orbitais  $2s$  e  $2p$  é menor do que as energias típicas de ligação, permitindo que as funções deste estado se misturem originando estados moleculares híbridos, que formarão ligações covalentes. As diferentes formas estruturais que o carbono pode assumir estão relacionadas com os diferentes tipos de hibridização dos orbitais (DRESSELHAUS; SAITO; DRESSELHAUS, 1998; O'CONNELL, 2006).

#### 2.1.2 – Formas alotrópicas do carbono

As duas formas alotrópicas de carbono identificadas inicialmente foram o grafite e o diamante, porém, devido a capacidade deste elemento formar ligações covalentes com não-metais, esperava-se que apresentasse uma grande variedade de possíveis alótropos e existia-se muito interesse nas diferentes possibilidades, além destes dois alótropos (BALABAN; KLEIN, 1997).

Em 1985 foi descoberta uma nova forma alotrópica, os buckminsterfullerenos, durante experimentos visando entender o mecanismo pelos quais moléculas de carbono com cadeias longas são formadas no espaço interestelar e atmosferas estelares. Para isto, o grafite foi vaporizado por irradiação laser, produzindo um *cluster* de 60 átomos de carbono (KROTO, 1985; SANTOS, 2000).

O  $C_{60}$  foi o primeiro fulereno a ser descoberto, também chamado de *buckball*, sua forma estrutural foi proposta por Kroto e colaboradores em seu artigo de 1985.

Eles sugeriram que o  $C_{60}$  possui a forma de uma bola de futebol com os 60 átomos de carbono ligados em pentágonos e hexágonos conforme representado na Figura 2.1 (O'CONNELL, 2006; BALABAN; KLEIN, 1997; KROTO, 1985; DRESSELHAUS, EKLUND, DRESSELHAUS, 1996).

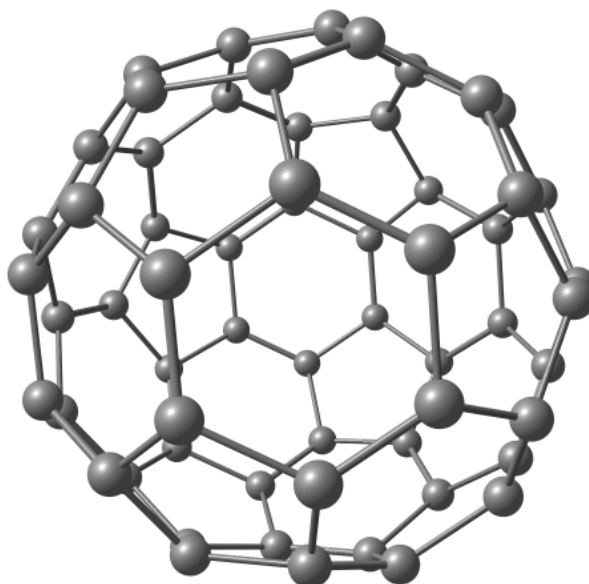


Figura 2.1.  $C_{60}$ : Buckminsterfullereno.

Os nanotubos de carbono foram descobertos em 1991 quando Iijima relatou em seu artigo a preparação de um novo tipo de estrutura tubular de carbono parecido com “agulhas”. Estas estruturas foram produzidas usando o método de evaporação de descarga em arcos similar ao usado para a síntese de fulerenos (IIJIMA, 1991).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica mostraram que cada “agulha” compõe-se de tubos de folha de grafite concêntricos, variando em número de 2 até ao redor de 50, aos quais Iijima chamou de microtubos helicoidais de carbono grafítico (*Helical microtubules of graphitic carbon*), esses tubos estão representadas na Figura 2.2. Em cada tubo os átomos de carbono hexagonais são distribuídos de forma helicoidal em torno do eixo da “agulha”, estas estruturas variam de 4 a 30 nm de diâmetro e até 1  $\mu\text{m}$  de comprimento (IIJIMA, 1991).

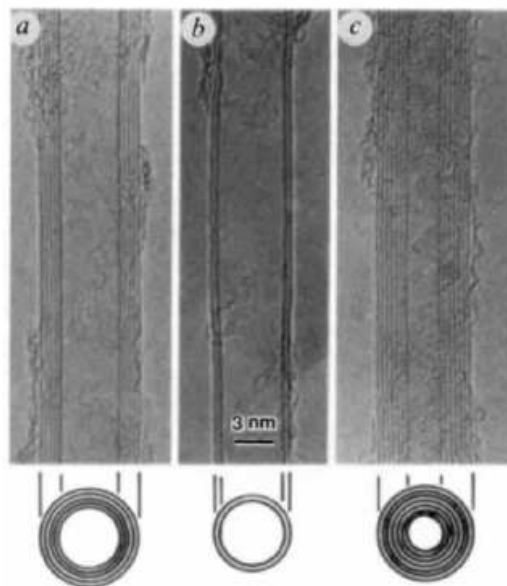


Figura 2.2. Microscopia eletrônica de alta resolução dos microtubos helicoidais de carbono concêntricos (IJIMA, 1991).

A Figura 2.2 mostra em (a), uma “agulha” formada por cinco folhas de grafite com diâmetro total de 6,7 nm. A estrutura mais fina representada em (b) é formada por apenas duas folhas de carbono hexagonais, tendo um tubo externo com 5,5 nm de diâmetro e outro interno com 4,8 nm separados por uma distância de 0,34 nm. O menor tubo observado foi o mais interno em (c), correspondendo a aproximadamente um anel de 30 hexágonos de carbono e diâmetro de 2,2 nm (IJIMA, 1991).

Dois anos depois da descoberta dos atualmente conhecidos como nanotubos de carbono de parede múltipla (NCPM), Iijima e colaboradores e Bethune e colaboradores, simultaneamente e independentemente, sintetizaram os nanotubos de carbono de parede simples (NCPS), que são formados por apenas uma folha de átomos de carbono hexagonais enrolados em torno do eixo do tubo. As micrografias eletrônicas dos NCPS obtidos por Iijima e Bethune estão representadas nas Figuras 2.3 e 2.4 respectivamente (IJIMA; ICHIHASHI, 1993; BETHUNE, *et al.*, 1993).



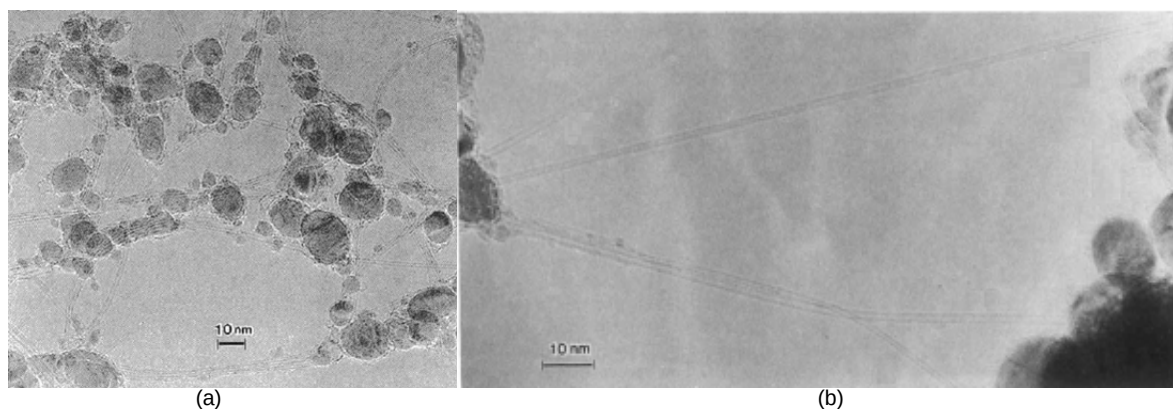


Figura 2.3. (a) Micrografia eletrônica mostrando pacotes (*bundles*) de nanotubos de carbono de parede simples que são curvados e emaranhados. (b) Micrografia eletrônica mostrando nanotubos de carbono de parede simples individuais (IJIMA; ICHIHASHI, 1993).

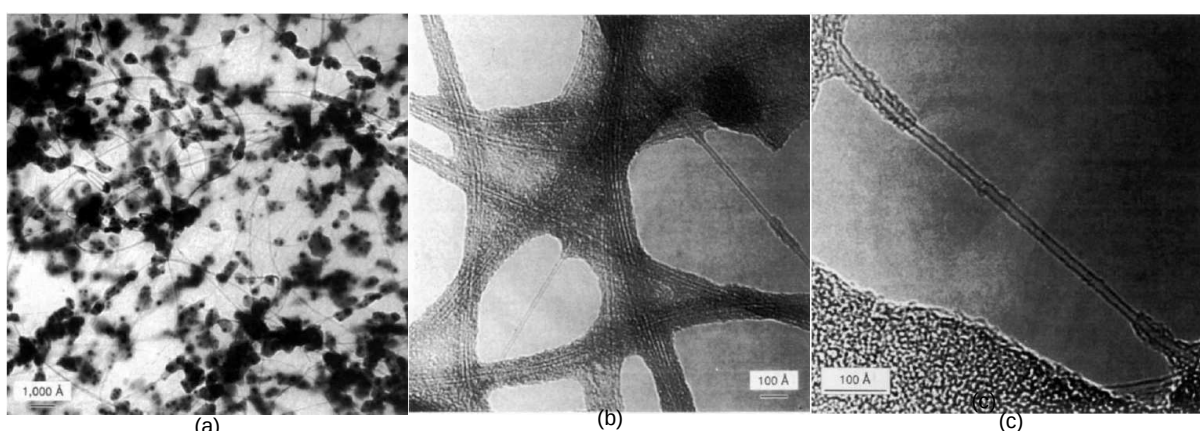


Figura 2.4. (a) Micrografia eletrônica de transmissão mostrando as estruturas como fios e os *clusters* do catalisador de cobalto. (b) Micrografia eletrônica de transmissão ampliada mostrando detalhes da rede formada. (c) Micrografia eletrônica mostrando uma seção de um nanotubo de carbono de parede simples isolado (BETHUNE, 1993).

Depois da descoberta destas estruturas de carbono vários grupos de pesquisa têm sintetizado nanotubos não só de carbono, mas também estruturas inorgânicas homonucleares, tais como de Si (SHA, 2002; CRESCENZI, 2005), Au (ZHU, 2006), Fe (BOROWIAK-PALEN, 2006), Co (NARAYANAN, 2008), Ni (TAO, 2009) e Bi (LI, 2001) e heteronucleares, como ZnO (WANG, 2003), BN (LEE, 2005), SiO<sub>2</sub> (JIANG, 2005) e TiO<sub>2</sub> (KASUGA, 1998). Existem também estudos teóricos de nanotubos de germânio (SEIFERT, 2001; SINGH, 2004; SINGH, 2005), além de nanotubos de carbono curvos e junções entre nanotubos conforme representado na Figura 2.5 (REMŠKAR, 2004).

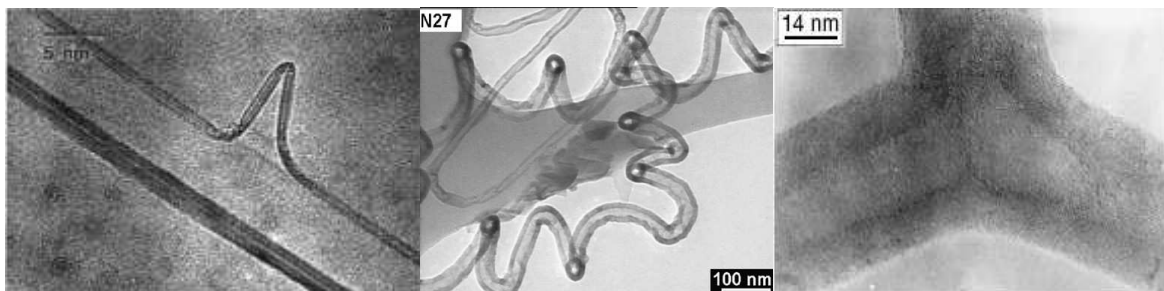


Figura 2.5. Nanotubos de carbono curvos e com uma junção (AJAYAN, 1999; MORJAN, 2006).

Os NCPS obtidos por Iijima possuíam diâmetros ao redor de 1 nm (0,70 a 1,65 nm de diâmetro) e o mais longo possuía 700 nm de comprimento com um diâmetro de 0,9 nm. A Figura 2.6 mostra o histograma de distribuição dos diâmetros de aproximadamente 60 tubos obtidos por Iijima. Existem picos dominantes em 0,8 e 1,05 nm de diâmetro. Em seu artigo Iijima diz que os nanotubos com uma parede devem ser os precursores para tubos com várias camadas. Neste modelo proposto para o crescimento do nanotubo, o fim dos tubos é aberto apresentando valências livres em sua extremidade, onde o crescimento axial domina sobre o crescimento da camada (IIJIMA; ICHIHASHI, 1993).

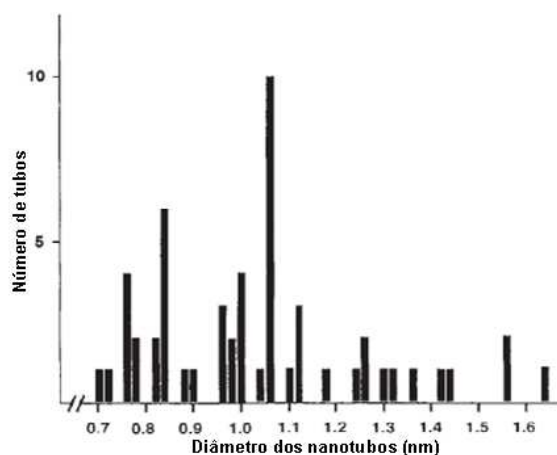


Figura 2.6. Histograma mostrando a frequência de nanotubos de carbono de parede simples com diferentes diâmetros (IIJIMA; ICHIHASHI, 1993).

Bethune e colaboradores obtiveram os NCPS com diâmetros de cerca de 1,2 nm a partir da covaporização de carbono e cobalto em um gerador de arco, esta uniformidade e a estrutura de apenas uma camada tornou possível o teste de suas propriedades. A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do material obtido mostrou uma rede de partículas de fuligem arredondadas através da qual estão ligadas fibras finas e tubos individuais, Figura 2.4c (BETHUNE, 1993).

### 2.1.3 – A estrutura dos Nanotubos de Carbono de Parede Simples (NCPS)

Os nanotubos de carbono de parede simples apresentam a forma de uma folha de grafite enrolada, de forma que depois dos primeiros NCPS sintetizados por Iijima e colaboradores e Bethune e colaboradores, obteve-se estruturas com diâmetros entre 0,7 e 10 nm, embora a maioria dos nanotubos de parede simples observados possuam diâmetros menores que 2 nm. Além disso, os átomos de carbono hexagonais de cada tubo são dispostos em um formato helicoidal ao redor do eixo do tubo (HAMADA, 1992; TANAKA, 1999; DRESSELHAUS, 1998).

A classificação simétrica dos nanotubos de carbono é tida como aquiral e quiral. Um nanotubo de carbono aquiral é definido como aquele em que a imagem especular tem uma estrutura idêntica a original, existindo apenas dois casos de nanotubos aquirais: os *armchair* e *zigzag*, estes nomes surgem do formato da seção do anel. Nanotubos quirais exibem uma simetria espiral, no qual, a imagem especular não pode ser superposta a original. Pode-se observar na Figura 2.7 (a), (b) e (c) os nanotubos de carbono na configuração quiral, *armchair* e *zigzag* respectivamente (DRESSELHAUS, 1998).

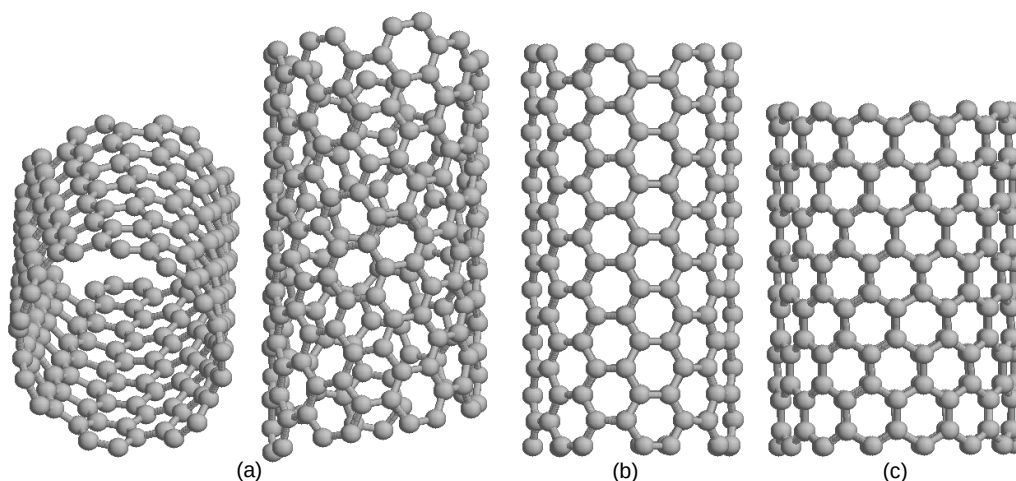


Figura 2.7. (a) Visão interna e lateral de um nanotubo de carbono quiral; (b) Visão lateral de um nanotubo na configuração *armchair*; (c) Visão lateral de um nanotubo na configuração *zigzag*.

Com o objetivo de descrever as características dos nanotubos é necessário definir a classificação das configurações estruturais dos NPS, para isto, defini-se o vetor  $\mathbf{C}_h$ , Figura 2.8.  $\mathbf{C}_h$  é o vetor que determina a circunferência na superfície do tubo conectando dois átomos de carbono equivalentes (direção do enrolamento), denominado também de vetor quiral (TANAKA, 1999; Saito, 1998; ENDO, 1996).

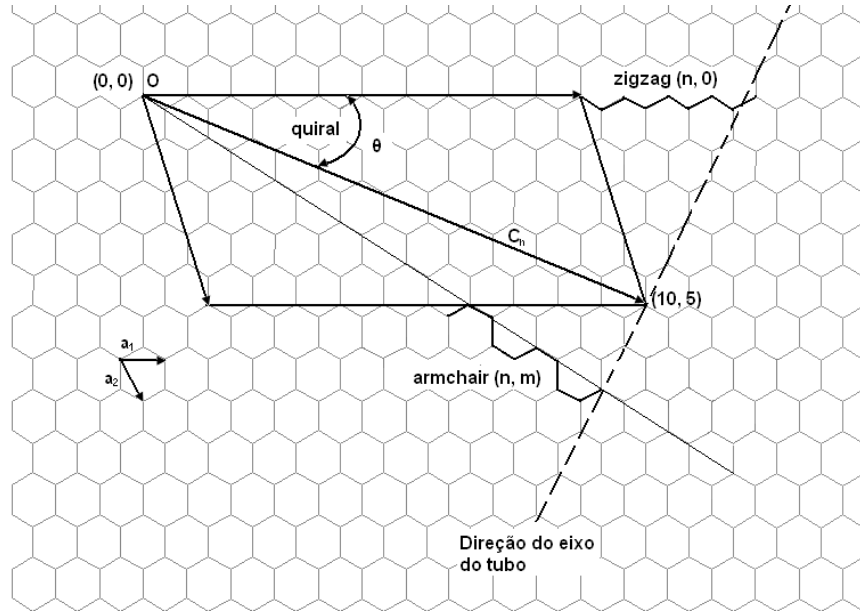


Figura 2.8. Representação esquemática de como pode ser construído os nanotubos de carbono *zigzag*, *quiral* e *armchair*.

O vetor quiral  $\mathbf{C}_h$  está representado na Equação 1 (TANAKA, 1999; SAITO, 1998; ENDO, 1996).

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

Onde  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são os dois vetores unitários da rede hexagonal do grafite e  $n$  e  $m$  são números inteiros. Pode-se obter qualquer configuração do nanotubo pela superposição do hexágono no ponto original "O" para o hexágono indicado por  $(n,m)$ . Este hexágono  $(n,m)$  é definido pelo vetor quiral  $\mathbf{C}_h$  e o tubo gerado por um vetor quiral  $(n,m)$  é chamado de tubo  $(n,m)$ . Quando o  $n=m$ , são formados os chamados nanotubos *armchair*, quando  $m=0$  formam-se os nanotubos *zigzag* e quando  $n \neq m \neq 0$  são formados os nanotubos quirais (TANAKA, 1999; SAITO, 1998; ENDO, 1996).

O diâmetro do nanotubo de carbono,  $D$ , é dado por  $L/\pi$ , onde  $L$  é o comprimento da circunferência formada pelo tubo (Equação 2.2).

$$D = \frac{L}{\pi} = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} \quad (2.2)$$

Aqui é necessário notar que  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  não são ortogonais. Tem-se então na Equação 2.3 o diâmetro do nanotubo de carbono em função dos números inteiros  $n$  e  $m$  e da distância de ligação carbono-carbono ( $d_{CC}$ ).

$$D = \frac{a \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}}{\pi} = \frac{d_{cc} \cdot \sqrt{3} \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}}{\pi} \quad (2.3)$$

O ângulo quiral  $\theta$  é definido como o ângulo entre os vetores  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{a}_1$ , com valores de  $\theta$  variando de  $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$  devido a simetria hexagonal da folha de grafite. O ângulo quiral  $\theta$  mostra a inclinação com relação a direção do eixo do nanotubo, sendo definido pelo produto escalar de  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{a}_1$ , conforme mostrado nas Equações 2.4 e 2.5.

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1 = |\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1| \cos \theta \quad (2.4)$$

$$\theta = \arccos \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (2.5)$$

A obtenção das estruturas para nanotubos inorgânicos, tais como de germânio e silício é semelhante a usada com os nanotubos de carbono, que é feita através do enrolamento da folha de átomos, obtendo-se assim um nanotubo de germânio, por exemplo, através do enrolamento de um plano formado por átomos de germânio.

Como o germânio e o silício são elementos do mesmo grupo do carbono na tabela periódica e apresentam muitas similaridades com respeito as suas propriedades eletrônicas e estruturais, existe um grande interesse no estudo das propriedades de nanotubos destes elementos. Estudos com nanotubos de silício e germânio têm sido feitos, tais como os de Zhang et al., no qual ele descreve a análise teórica das estruturas de silício na configuração *armchair* e *zigzag* usando métodos semi-empíricos e *ab initio*. Além de estudos de nanotubos de germânio feitos por Seifert et al. usando a teoria do funcional de densidade para estruturas *armchair* e *zigzag* (*density-functional tight-binding theory*) (ZHANG, 2002; KAN, 2003; SEIFERT, 2001).

Para os nanotubos de silício existem na literatura trabalhos com os de Castrucci et al. e Chen et al. que relatam a síntese e caracterização destas estruturas através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*), conforme pode ser visualizado na Figura 2.9 os nanotubos de silício dispersos (CASTRUCCI, 2005; CHEN, 2005).

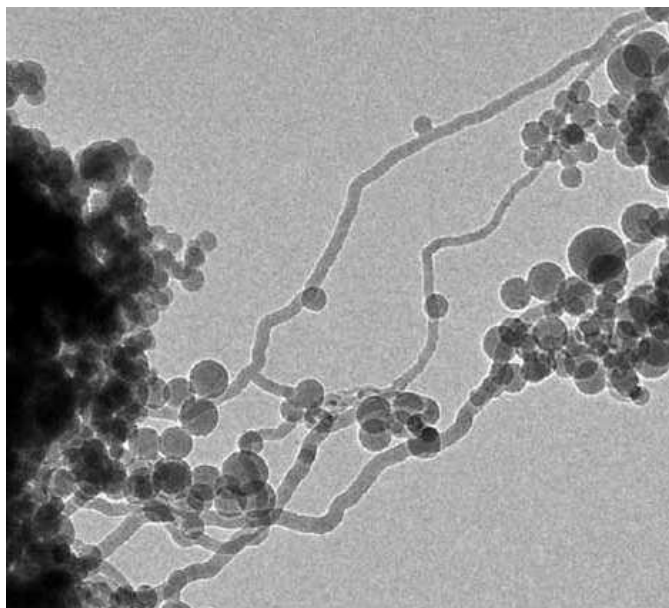


Figura 2.9. Nanotubos de silício dispersos em um suporte de ouro utilizado para a síntese (CASTRUCCI, 2005).

### 3 – OS MÉTODOS

Os estudos dos nanotubos de carbono, germânio e silício foram realizados utilizando-se métodos mecânico-quânticos semi-empírico (MNDO) e *ab initio* (Hartree Fock - HF e a Teoria do Funcional de Densidade - DFT). As conformações de menor energia foram calculadas utilizando-se o método MNDO que então foram utilizados nos cálculos *ab initio*.

#### 3.1 – A equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo para um sistema de  $i$  elétrons e  $A$  núcleos descritos pelos vetores posição  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{R}_A$ , respectivamente, pode ser escrita conforme mostrado na Equação 3.1 (SZABO; OSTLUND, 1996).

$$H\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) = E\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) \quad (3.1)$$

Com o Hamiltoniano  $H$  dado por:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

Na Equação 3.2,  $M_A$  é a razão da massa do núcleo  $A$  com a massa de um elétron e  $Z_A$  é o número atômico do núcleo  $A$ . O operador Laplaciano  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_A^2$  envolve a diferenciação com respeito às coordenadas do  $i$ -ésimo elétron e núcleo, respectivamente. O primeiro termo corresponde ao operador para a energia cinética dos elétrons; o segundo trata o operador para a energia cinética do núcleo; o terceiro refere-se a atração entre elétrons e núcleos; o quarto representa a repulsão entre elétrons e o quinto a repulsão entre núcleos (SZABO; OSTLUND, 1996).

A equação de Schrödinger pode ser construída para um sistema de muitos corpos, entretanto, é possível resolvê-la diretamente somente para sistemas mais simples, nos demais é preciso fazer algumas aproximações (SZABO; OSTLUND, 1996).

### 3.1.1 – A aproximação de Born-Oppenheimer

A primeira aproximação para resolver a equação de Schrödinger é a de Born-Oppenheimer, que utiliza a característica da massa do núcleo ser mais de dez mil vezes maior que a massa dos elétrons, desta forma, os elétrons se movem muito mais rapidamente do que os núcleos. Portanto, pode ser feita uma boa aproximação considerando os elétrons em uma molécula estarem se movendo no campo de núcleos fixos (SZABO; OSTLUND, 1996).

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

$$H_{\text{eletrônico}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

A solução da equação de Schrödinger que utiliza o Hamiltoniano eletrônico é a função de onda eletrônica, que descreve o movimento dos elétrons e depende das coordenadas eletrônicas e nucleares, esta dependência das coordenadas nucleares, significa que para cada um dos diferentes arranjos nucleares, existe uma função de onda eletrônica. A energia total para núcleos fixos também deve incluir a constante de repulsão nuclear como mostrado na Equação 3.4 (SZABO; OSTLUND, 1996).

$$\varepsilon_{\text{total}} = \varepsilon_{\text{eletrônica}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.4)$$

Se o problema eletrônico for resolvido, é possível resolver o movimento do núcleo sobre as mesmas considerações usadas para formulação do Hamiltoniano eletrônico. Como os elétrons se movem muito mais rápido que o núcleo pode-se escrever na Equação 3.2 as coordenadas eletrônicas como valores médios em relação a função de onda eletrônica. O Hamiltoniano nuclear para o movimento para o movimento do núcleo sobre o campo médio dos elétrons está representado na Equação 3.5.



$$H_{\text{nuclear}} = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon_{\text{total}}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (3.5)$$

### 3.2 – A teoria de Hartree-Fock

Devido a impossibilidade de resolver a equação de Schrödinger para sistemas com muitos elétrons, encontrar e descrever soluções aproximadas para esta equação tornou-se necessário e para isso foram feitas simplificações com o objetivo de encontrar soluções para sistemas compostos por muitos átomos. Hartree, Fock e Slater criaram um método para a descrição de sistemas mais complexos que recebeu o nome de Hartree-Fock (HARTREE, 1935; FOCK, 1930; SLATER, 1930).

Na aproximação de Hartree, reduz-se o problema de  $n$  elétrons para um de apenas um elétron que se move sob a influência de um campo médio gerado pelos demais. Então utiliza-se o princípio de separação de variáveis e representa-se a função de onda de  $n$  elétrons como o produto de  $n$  funções de onda de um elétron. Cada função de onda é chamada de orbital molecular e o produto destas funções é chamado de produto de Hartree. Essa aproximação resulta em um sistema de  $n$  equações lineares podendo ser escrito como de  $n$  operadores eletrônicos ( $H_{\text{eletrônico}}^i$ ), conforme mostrado na Equação 3.6 (CARVALHO, 2004).

$$H_{\text{eletrônico}} = \sum H_{\text{eletrônico}}^i \quad (3.6)$$

O Hamiltoniano eletrônico depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons e para completar a descrição de um elétron é necessário acrescentar o spin eletrônico. Duas funções spin são introduzidas:  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , correspondendo ao spin alto e baixo, respectivamente. A multiplicação do orbital molecular por  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$  incluirá o spin eletrônico como parte da função de onda, sendo denominado como uma função spin-orbital, onde estes spins são ortonormais e as funções spin-orbital dos elétrons são anti-simétricas, obedecendo o Princípio da Exclusão de Pauli. Pode-se escrever a função de onda para dois elétrons como na Equação 3.7 (CARVALHO, 2004).

$$\Psi(\vec{r}) = \varphi_1(\vec{r}_1)\alpha(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2)\beta(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2)\alpha(\vec{r}_2)\varphi_1(\vec{r}_1)\beta(\vec{r}_1) \quad (3.7)$$

Esta função de onda anti-simétrica pode ser reescrita na forma de um determinante como mostrado na Equação 3.8, sendo esta forma de representar a função de onda chamada de determinante de *Slater* (CARVALHO, 2004; SZABO; OSTLUND, 1996).

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1)\alpha(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_1)\beta(\vec{r}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2)\alpha(\vec{r}_2) & \varphi_1(\vec{r}_2)\beta(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \quad (3.8)$$

O fator  $2^{-1/2}$  é um fator de normalização, este determinante de *Slater* pode ser escrito para um sistema contendo  $n$  elétrons ocupando  $n$  orbitais de spin sem especificar que elétron está em cada orbital, ou seja, ocorre uma mistura de todos os estados possíveis, para todos os elétrons no sistema, como mostrado na Equação 3.9 (SZABO; OSTLUND, 1996).

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1)\alpha(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_1)\beta(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_n(\vec{r}_1)\beta(\vec{r}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2)\alpha(\vec{r}_2) & \varphi_1(\vec{r}_2)\beta(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_n(\vec{r}_2)\beta(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_n)\alpha(\vec{r}_n) & \varphi_1(\vec{r}_n)\beta(\vec{r}_n) & \dots & \varphi_n(\vec{r}_n)\beta(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (3.9)$$

A função de onda pode sofrer restrição (RHF – *Restricted Hartree-Fock*) para sistemas com número par de elétrons (camada fechada), apresentando  $n/2$  orbitais moleculares em sistemas com  $n$  elétrons, já que eles estão emparelhados nestes orbitais e com spins opostos. Quando não aplica-se nenhuma restrição na função de onda (UHF – *Unrestricted Hartree-Fock*) trata-se os elétrons desemparelhados (camada aberta) (SANTOS, 2000).

Os orbitais moleculares são expressos como uma combinação linear de um conjunto de funções monoelétrônicas denominadas de funções de base conforme proposto por Roothaan. Essa combinação é chamada de Combinação Linear de Orbitais atômicos (LCAO – *Linear Combination of Atomic Orbitals*), e esta expressa na Equação 3.10. As funções de base mais utilizadas são do tipo gaussianas (CARVALHO, 2004, SANTOS, 2000).

$$\Phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (3.10)$$

Com o objetivo de encontrar os coeficientes dos orbitais moleculares, utiliza-se o método variacional, em que para uma função normalizada, a energia da função de onda é o limite superior para a energia do estado fundamental. Usando-se o princípio variacional, os coeficientes de expansão dos orbitais moleculares são obtidos através da equação de Hartree-Fock-Roothaan, que é mostrada na forma matricial na Equação 3.11 (SANTOS, 2000).

$$FC = SC\varepsilon \quad (3.11)$$

Na Equação 3.11,  $\varepsilon$  é uma matriz diagonal, composta por elementos  $\varepsilon_i$  que são a energia de um elétron no orbital  $\chi_i$ ,  $F$  é a matriz de Fock, que representa o efeito médio do campo de todos elétrons sobre um elétron que ocupa um orbital qualquer (SANTOS, 2000).

A equação de Roothaan é resolvida por um processo iterativo em que define-se um conjunto de bases e o utiliza para calcular os elementos da matriz de Fock e com esses elementos resolve-se a equação de Hartree-Fock-Roothaan, obtendo-se um conjunto de energias  $\varepsilon_i$ , que são utilizados para obter os coeficientes da equação de Roothaan. A partir desses coeficientes monta-se uma nova matriz de Fock e o processo é repetido até que não apresente alterações nos valores obtidos para as energias  $\varepsilon_i$  e coeficientes  $c$ , ou seja, até que haja a convergência. Este procedimento é conhecido como método do campo auto-consistente (SCF – *Self Consistent Field*) (CARVALHO, 2004).

### 3.3 – A teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional de Densidade foi criada em 1964 a partir do trabalho de Hohenberg e Kohn que afirma que a energia eletrônica do estado fundamental e outras propriedades moleculares são determinadas usando-se a densidade eletrônica  $\rho$  como variável básica. Assim a energia do estado fundamental é um funcional da densidade (PARR, 1989)

No trabalho de Hohenberg-Kohn, se  $n$  elétrons movem-se em um potencial externo  $v_{\text{ext}}(\vec{r})$  gerado pela interação entre estes elétrons e os núcleos, ou quaisquer campos externos, tem-se este potencial conforme mostrado na Equação 3.12 (PARR, 1989; CARVALHO, 2004).

$$v_{\text{ext}} = - \sum_A \frac{Z_A}{r_{IA}} \quad (3.12)$$

A energia total de um sistema com muitos elétrons na presença de um potencial externo pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica como na Equação 3.13 (PARR, 1989; CARVALHO, 2004).

$$E[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \{v_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + F[\rho(\vec{r})]\} \quad (3.13)$$

Na Equação 3.13, o termo  $F[\rho(\vec{r})]$  é um funcional universal da densidade e independe do potencial externo  $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ , desta forma, se a densidade  $\rho_0(\vec{r})$  é conhecida, o potencial que o gera e a energia do estado fundamental  $E_0(\vec{r})$  também são (PARR, 1989; CARVALHO, 2004).

O valor mínimo de  $E[\rho(\vec{r})]$  é  $E_0$ , desta forma a energia e a densidade do estado fundamental são obtidos através de um processo de minimização variacional sobre a densidade eletrônica de carga (PARR, 1989; CARVALHO, 2004).

O teorema de Hohenberg-Kohn não apresenta uma representação explícita para o funcional universal da densidade, então Kohn-Sham postularam que o funcional  $F[\rho(\vec{r})]$  poderia ser composto pela soma das contribuições dadas pela Equação 3.14 (PARR, 1989; CARVALHO, 2004).

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \iint d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (3.14)$$

Na Equação 3.14, o termo  $T[\rho(\vec{r})]$  está relacionado com a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . O termo  $\frac{e^2}{2} \iint d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$  representa a interação coulombiana entre os elétrons, e o termo  $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$  corresponde à energia do funcional de troca e correlação (*exchange-correlation*) (PARR, 1989; CARVALHO, 2004).

A energia de troca e correlação fornece duas correções, a primeira devido ao Princípio da Exclusão de Pauli, que considera a propriedade anti-simétrica das funções de onda que representam os elétrons, dando origem a interação de troca (*exchange*). A segunda correção ocorre devido ao movimento correlacionado dos

elétrons, de onda e deriva o nome energia de correlação (*correlation*) (PARR, 1989; CARVALHO, 2004).

### 3.4 – O método MNDO

O método de Hartree-Fock e a Teoria do Funcional de Densidade são chamados de *ab initio*, devido a determinação da energia e da função de onda de um sistema por meio de cálculos que não envolvem nenhum dado experimental. Além das constantes físicas fundamentais, nos cálculos *ab initio* utiliza-se um conjunto de aproximações. Com o objetivo de diminuir o tempo computacional, os chamados métodos semi-empíricos utilizam valores experimentais para reduzir o número de integrais, substituindo-as por parâmetros, dentre estes métodos semi-empíricos está o MNDO (DEWAR, 1977; LEVINE, 2000).

O método MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*) foi desenvolvido por M. J. S. Dewar e colaboradores baseando-se na aproximação NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*). Este método utiliza funções de base do tipo *Slater*, sendo necessário determinar 22 tipos de integrais de dois centros e dois elétrons, únicas para cada par de átomos pesados. Essas integrais representam a energia de duas distribuições de densidades eletrônicas interagindo entre si, ou seja, são produtos de dois orbitais, cada um centrado em um átomo diferente. Deste modo, cada produto é representado por quatro tipos distintos de distribuição de densidades eletrônicas, compostos por cargas pontuais: monopolo (uma carga), dipolo (duas cargas), quadrupolo linear (três cargas) e quadrupolo quadrado (quatro cargas). Neste método as integrais monoatômicas de repulsão eletrônica são dados experimentais (DEWAR, 1977; LEVINE, 2000).

## 4 – METODOLOGIA

Nesta etapa é mostrada a metodologia utilizada na construção e na análise dos nanotubos de carbono, germânio e silício nas configurações *zigzag* e *armchair* utilizando-se os seguintes métodos químico-quânticos:

- Semi-empírico MNDO;
- *Ab initio* Hartree Fock-RHF utilizando a função de base 6-31G (HF/6-31G);
- *Ab initio* Teoria do Funcional da Densidade (*DFT – Density Functional Theory*) empregando o método híbrido B3LYP com a função de base 6-31G (B3LYP/6-31G).

Os modelos de nanotubos estudados para a configuração *zigzag* foram os (4,0); (6,0); (8,0); (10,0); (12,0) e (14,0), já para as estruturas *armchair*, estudou-se os (2,2); (3,3); (4,4); (5,5); (6,6) e (7,7). Para cada um destes casos variou-se o número de níveis (k) de 2 a 8, onde este k determina o crescimento perpendicular ao diâmetro do nanotubo como mostrado na Figura 4.1 e foi representado como um subscrito na notação (n,m). A partir da distância de ligação entre os átomos constituintes do nanotubo ( $d_{xx}$ ) e dos índices n e m pode-se calcular o diâmetro de cada um dos modelos a partir da Equação 4.1

$$D = \frac{d_{xx} \cdot \sqrt{3} \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}}{\pi} \quad 4.1$$

Utilizando-se a notação (n,m)<sub>k</sub>, tem-se como exemplo, o nanotubo (10,0) com k=2 e k=8, sendo escrito como (10,0)<sub>2</sub> e (10,0)<sub>8</sub>. Através desta notação pode-se encontrar o número total de átomos para os nanotubos *zigzag* e *armchair* através das Equações 4.2 e 4.3, respectivamente:

$$\text{Número de átomos do nanotubo zigzag} = (n \cdot 2) \cdot k \quad 4.2$$

$$\text{Número de átomos do nanotubo armchair} = 2 \cdot (n + m) \cdot k \quad 4.3$$

Analisando-se os menores nanotubos de carbono estudados, (4,0)<sub>2</sub> e (2,2)<sub>2</sub>, através das Equações 4.1, 4.2 e 4.3 verificou-se que ambas as estruturas possuem 16 átomos com diâmetro aproximado de 3,18 e 2,75 Å, respectivamente. Já os maiores foram os (14,0)<sub>8</sub> e (7,7)<sub>8</sub>, ambos com 224 átomos e diâmetro próximo de 11,11 e 9,63 Å, respectivamente. Foram obtidas, desta forma, 42 estruturas para

cada configuração, *armchair* e *zigzag*. Considerando-se que foram estudados os nanotubos de carbono, germânio e silício, totalizou-se 252 modelos de nanotubos.

As coordenadas espaciais das estruturas citadas anteriormente foram obtidas através de um algoritmo utilizando-se o Shell do Linux, através do qual também foram feitas as coletas de dados.

#### 4.1 – A geração das coordenadas espaciais dos nanotubos nas configurações *armchair* e *zigzag*

As coordenadas espaciais dos nanotubos *armchair* (n,m) foram obtidas a partir da distribuição dos átomos de carbono, germânio e silício em uma circunferência de diâmetro “D”, chamada de primeiro nível. O corte da seção transversal deste nível possui o formato de cadeiras (☞), que dão nome ao nanotubo. A obtenção dos demais níveis foi feita pela translação da circunferência no sentido perpendicular ao diâmetro, sendo o número de níveis destas estruturas representado por “k”. Na Figura 4.1 estão representados os nanotubos (2,2)<sub>2</sub>, (3,3)<sub>3</sub>, (4,4)<sub>4</sub>, (5,5)<sub>5</sub>, (6,6)<sub>6</sub>, (7,7)<sub>7</sub> e (7,7)<sub>8</sub> e os diâmetros aproximados das estruturas de carbono, germânio e silício.

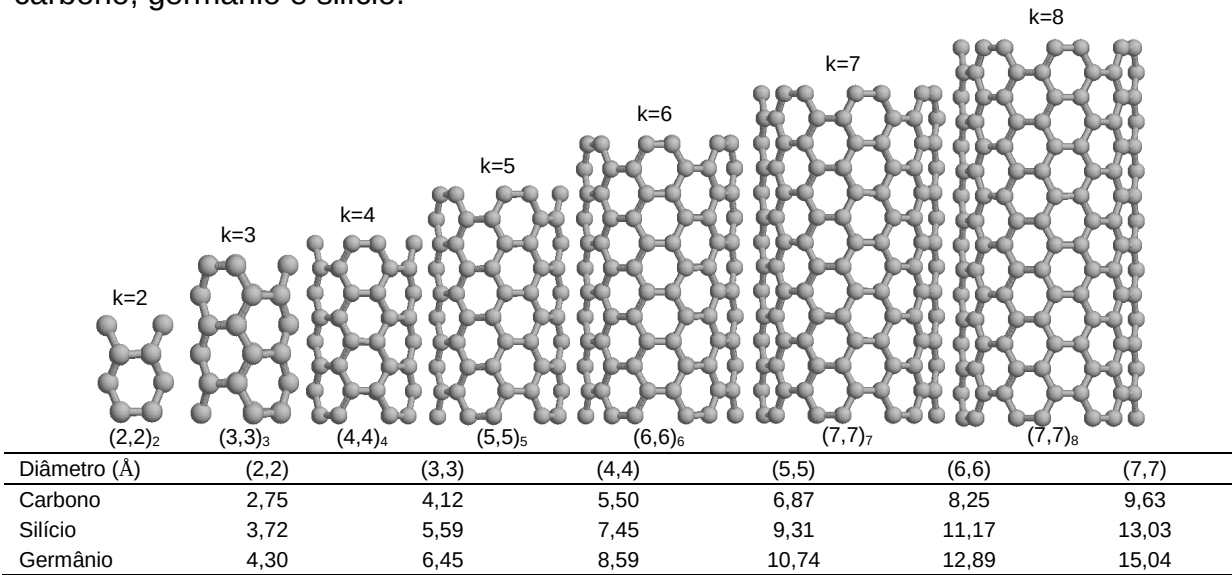
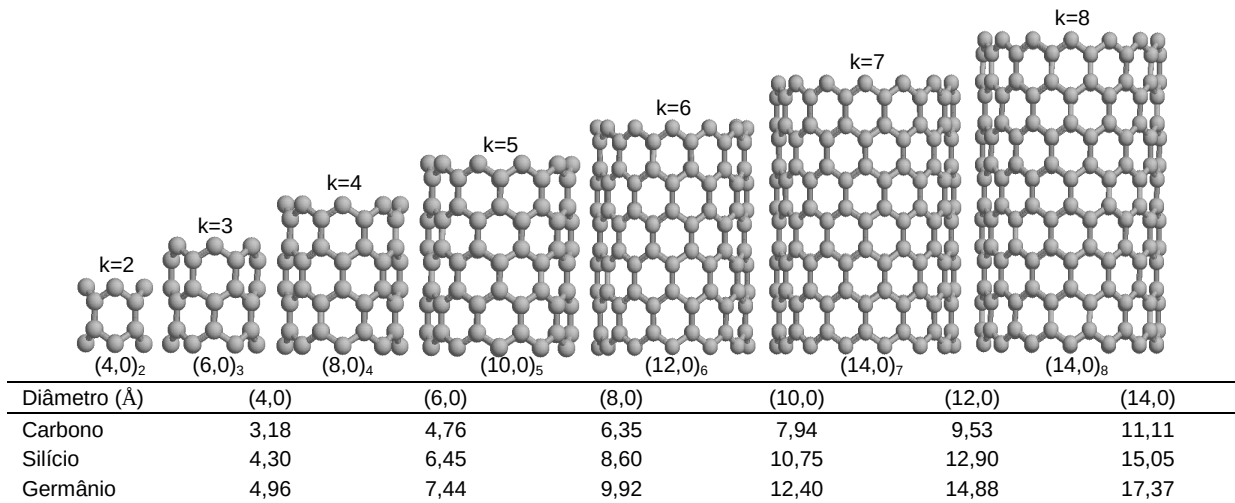


Figura 4.1. Modelos de nanotubos (2,2)<sub>2</sub>, (3,3)<sub>3</sub>, (4,4)<sub>4</sub>, (5,5)<sub>5</sub>, (6,6)<sub>6</sub>, (7,7)<sub>7</sub> e (7,7)<sub>8</sub> obtidos através das coordenadas espaciais geradas com a utilização do algoritmo e diâmetros aproximados destas estruturas de carbono, germânio e silício.

Os modelos na configuração *zigzag* foram obtidos da mesma forma que a estrutura *armchair*, diferindo no corte da seção transversal dos níveis que também dão nome ao nanotubo e neste caso fazem um movimento de vai e vem (☞).

A Figura 4.2 mostra os nanotubos (4,0), (6,0), (8,0), (10,0), (12,0) e (14,0) com o número de níveis  $k$ , variando de 2 a 8.



**Figura 4.2.** Modelos de nanotubos (3,0)<sub>2</sub>, (5,0)<sub>3</sub>, (7,0)<sub>4</sub>, (9,0)<sub>5</sub>, (11,0)<sub>6</sub>, (13,0)<sub>7</sub> e (13,0)<sub>7</sub> obtidos através das coordenadas espaciais geradas com a utilização do algoritmo e diâmetros aproximados destas estruturas de carbono, germânio e silício.

As duas configurações obtidas com o uso do algoritmo possuem diâmetros e alturas diferentes para nanotubos com mesmo número de átomos e níveis, sendo que o *zigzag* é o que apresenta maior diâmetro e o *armchair* uma altura maior. Na Figura 4.3 estão representados os modelos de nanotubos de carbono, germânio e silício (7,7)<sub>8</sub> e (14,0)<sub>8</sub> nas configurações *armchair* e *zigzag*.



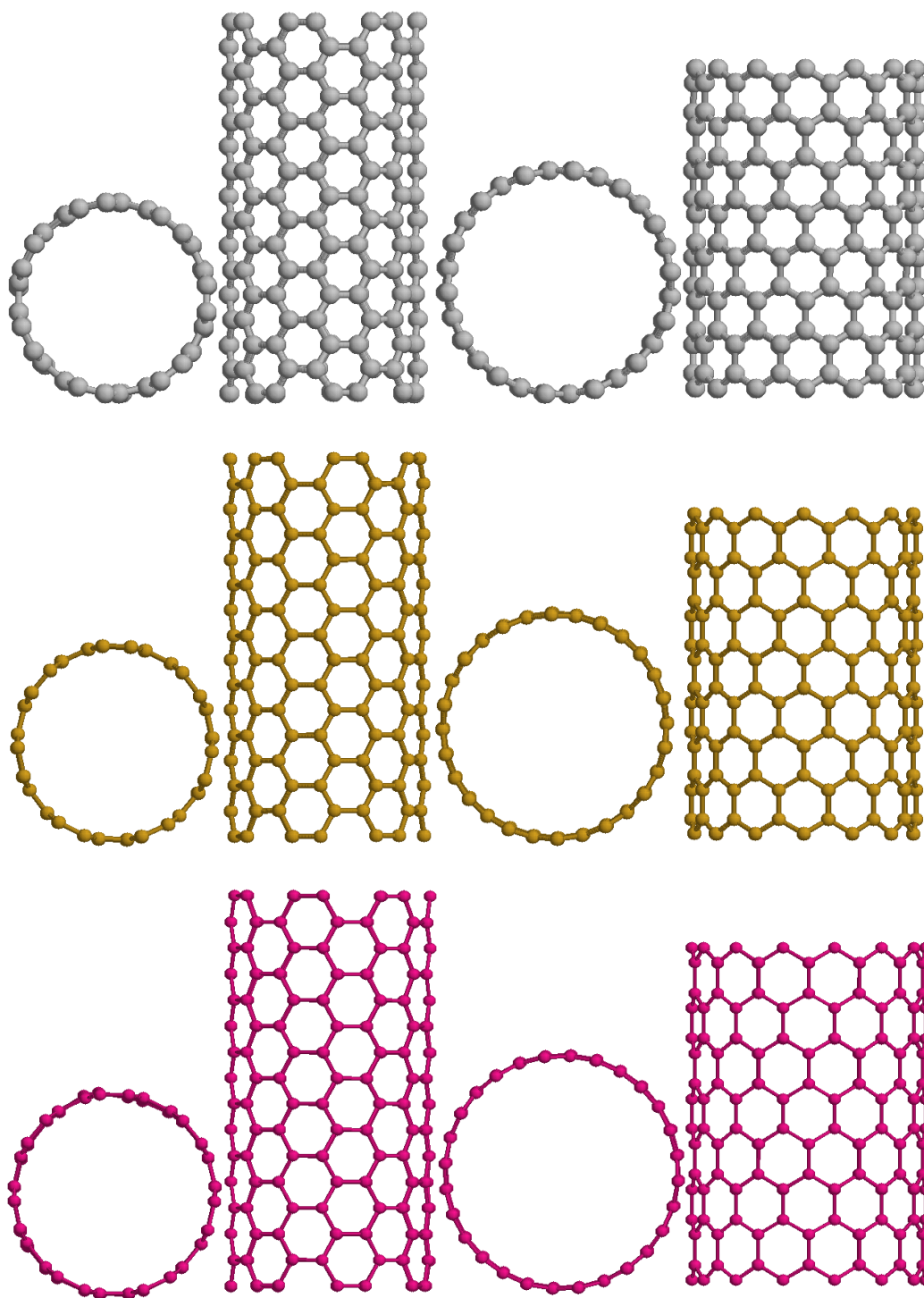


Figura 4.3. Modelos de nanotubos de carbono, germânio e silício com  $k=8$  e 28 átomos em cada nível nas configurações *armchair* (esquerda) e *zigzag* (direita).

#### 4.2 – Otimização das geometrias dos nanotubos

A geometria dos nanotubos foi otimizada considerando-se inicialmente todas as distâncias entre os átomos iguais a 1,44; 1,95 e 2,25 Å para os nanotubos de carbono, silício e germânio respectivamente. Para encontrar a menor energia total de cada sistema utilizando-se o método MNDO foram soltas de forma alternada a

distância, o ângulo de ligação e o ângulo de torção, sendo que para cada modelo seguiu-se 10 etapas. Para cada uma das estruturas soltou-se a distância de ligação, então a coordenada resultante foi utilizada para a otimização do ângulo de ligação até alcançar um total de 10 passos conforme representado na Tabela 4.1. Vale ressaltar que as otimizações foram feitas utilizando-se sempre a coordenada resultante da etapa anterior.

**Tabela 4.1. Etapas de otimização para cada um dos modelos analisados utilizando-se o método MNDO.**

| Etapas         | Distância de ligação | Ângulo de ligação | Ângulo de torção |
|----------------|----------------------|-------------------|------------------|
| 1ª otimização  | Livre                | Fixo              | Fixo             |
| 2ª otimização  | Fixa                 | Solto             | Fixo             |
| 3ª otimização  | Fixa                 | Fixo              | Solto            |
| 4ª otimização  | Livre                | Solto             | Solto            |
| 5ª otimização  | Livre                | Fixo              | Fixo             |
| 6ª otimização  | Livre                | Solto             | Solto            |
| 7ª otimização  | Fixa                 | Solto             | Fixo             |
| 8ª otimização  | Fixa                 | Fixo              | Solto            |
| 9ª otimização  | Livre                | Fixo              | Fixo             |
| 10ª otimização | Livre                | Solto             | Solto            |

Como foi citado anteriormente, estudou-se 252 estruturas, com cada uma delas otimizada de acordo com as etapas mostradas na Tabela 4.1, perfazendo um total de 2520 otimizações somente para o método semi-empírico, além dos 252 cálculos para o método Hartree-Fock e 252 para a Teoria do Funcional de Densidade. A partir das estruturas otimizadas utilizando-se o método MNDO, analisou-se quais dos nanotubos são mais estáveis segundo as configurações *armchair* e *zigzag*. Calculou-se as variações de energia entre os nanotubos de carbono e os planos formados por átomos de carbono seguindo-se a Equação 4.4 e 4.5 e conforme representado na Figura 4.4:

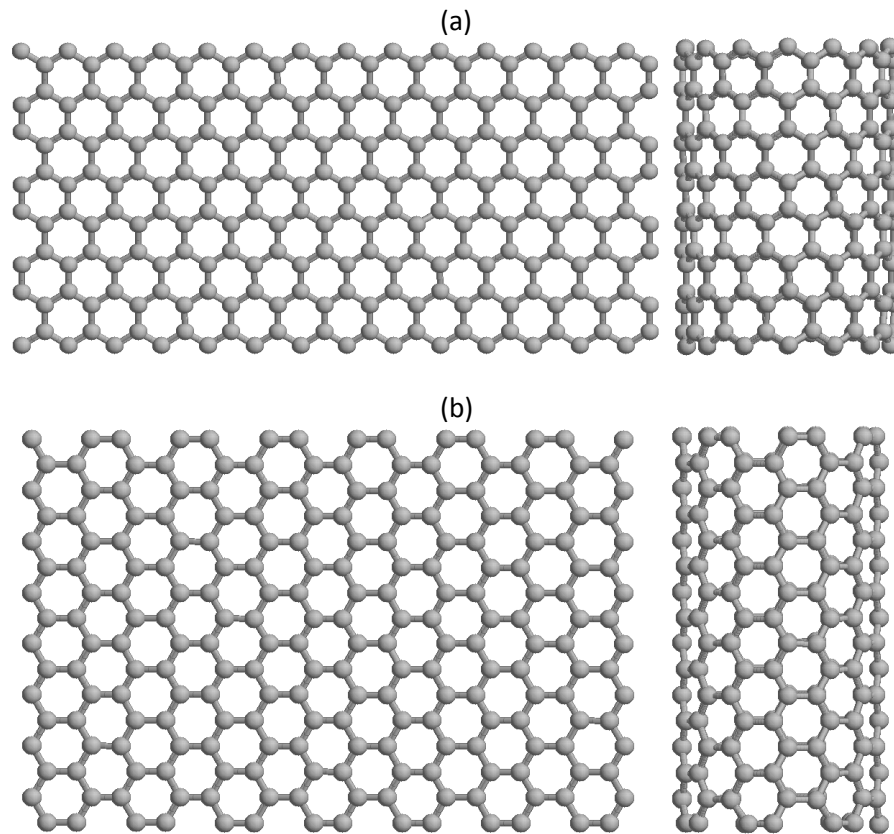
$$\text{Plano de átomos } (n,m)_k \rightarrow \text{Nanotubo } (n,m)_k \quad \Delta E = E_{\text{Nanotubo } (n,m)_k} - E_{\text{Plano de átomos } (n,m)_k} \quad (4.4)$$

$$\text{Plano de átomos } (n,0)_k \rightarrow \text{Nanotubo } (n,0)_k \quad \Delta E = E_{\text{Nanotubo } (n,0)_k} - E_{\text{Plano de grafite } (n,0)_k} \quad (4.5)$$

Nas Equações 4.4 e 4.5, os termos  $E_{\text{Nanotubo}(n,m)_k}$  e  $E_{\text{Nanotubo}(n,0)_k}$  representam as energias dos nanotubos de carbono *armchair* e *zigzag* respectivamente, com k

variando de 2 a 8. As energias  $E_{\text{Plano de átomos } (n,m)_k}$  e  $E_{\text{Plano de átomos } (n,0)_k}$  são referentes ao plano de átomos de carbono com mesma configuração do nanotubo que irá formar. As energias dos planos foram aquelas obtidas com a otimização das distâncias de ligação entre os átomos de carbono constituintes.

A partir do cálculo desta variação de energia ( $\Delta E$ ), comparou-se a energia de um plano de átomos com a do nanotubo, ambos com os mesmos índices  $n$ ,  $m$  e número de níveis  $k$ . A Figura 4.4 representa dois planos de átomos de carbono (grafeno) com configurações diferentes e os respectivos nanotubos formados pelo seu enrolamento nas configurações *zigzag* (a) e *armchair* (b).



**Figura 4.4. (a) Folha de grafite e o respectivo nanotubo na configuração *zigzag*; (b) Folha de grafite e o respectivo nanotubo na configuração *armchair*.**

Para a análise da variação de energia dos nanotubos com o aumento do número de níveis, utilizou-se as Equações 4.6 e 4.7. Nestas equações foram consideradas as variações de energia entre o nanotubo na configuração *armchair* ( $E_{\text{Nanotubo}(n,m)_k}$ ) ou *zigzag* ( $E_{\text{Nanotubo}(n,0)_k}$ ) com  $k$  níveis e a energia de apenas um nível multiplicado pelo número de níveis do nanotubo, sendo representado por

$k \cdot E_{\text{Nanotubo } (n,m)_1}$ , para o nanotubo *armchair* e  $k \cdot E_{\text{Nanotubo } (n,0)_1}$ , para o nanotubo *zigzag*, tudo isso dividido pelo número de níveis  $k$ .

$$k \cdot \text{Nanotubo } (n,m)_1 \rightarrow \text{Nanotubo } (n,m)_k \quad \Delta E = (E_{\text{Nanotubo } (n,m)_k} - k \cdot E_{\text{Nanotubo } (n,m)_1})/k \quad 4.6$$

$$k \cdot \text{Nanotubo } (n,0)_1 \rightarrow \text{Nanotubo } (n,0)_k \quad \Delta E = (E_{\text{Nanotubo } (n,0)_k} - k \cdot E_{\text{Nanotubo } (n,0)_1})/k \quad 4.7$$

Analisou-se também as variações de energia dos nanotubos com o aumento do número de níveis através dos cálculos *ab initio* Hartree-Fock e DFT com a base 6-31G. As coordenadas utilizadas nestes cálculos foram aquelas obtidas com o método semi-empírico MNDO. Além da estabilidade, analisou-se a distribuição de cargas e distâncias entre a extremidade e o meio dos nanotubos, as frequências, a diferença |HOMO-LUMO| e o dipolo.

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – A otimização das estruturas

Depois que foram obtidas as geometrias dos nanotubos de carbono, germânio e silício, otimizou-as através de cálculos semi-empíricos MNDO. Para encontrar a menor energia total soltou-se de forma alternada a distância de ligação, o ângulo de ligação e o ângulo de torção, sendo solto primeiro a distância e a coordenada resultante do cálculo foi utilizada para a otimização do ângulo e assim sucessivamente, conforme foi representado na Tabela 5.1. Para verificar se as dez etapas seriam suficientes para encontrar a menor energia total de cada sistema, foram feitas com algumas estruturas 10 cálculos adicionais conforme mostrado na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1. Dez etapas adicionais de otimização para verificar se a menor energia total de cada sistema foi encontrada.**

| Etapas         | Distância de ligação | Ângulo de ligação | Ângulo de torção |
|----------------|----------------------|-------------------|------------------|
| 11ª otimização | Fixa                 | Livre             | Fixo             |
| 12ª otimização | Fixa                 | Fixo              | Livre            |
| 13ª otimização | Livre                | Fixo              | Fixo             |
| 14ª otimização | Livre                | Livre             | Livre            |
| 15ª otimização | Livre                | Fixo              | Fixo             |
| 16ª otimização | Fixa                 | Livre             | Fixo             |
| 17ª otimização | Fixa                 | Fixo              | Livre            |
| 18ª otimização | Livre                | Fixo              | Fixo             |
| 19ª otimização | Livre                | Livre             | Livre            |
| 20ª otimização | Livre                | Fixo              | Fixo             |

Os resultados obtidos de duas estruturas estudadas que sofreram otimizações adicionais foram colocados em gráficos para observar o comportamento da energia total em relação ao número de otimizações, sendo representada, por exemplo, na Figura 5.1 e 5.2, a evolução das energias totais de um nanotubo de carbono *armchair* (4,4) com dois e oito níveis respectivamente, esta estrutura possui 16 átomos de carbono em cada nível com um total de 32 átomos quando  $k = 2$  e de 128 quando o  $k = 8$ .

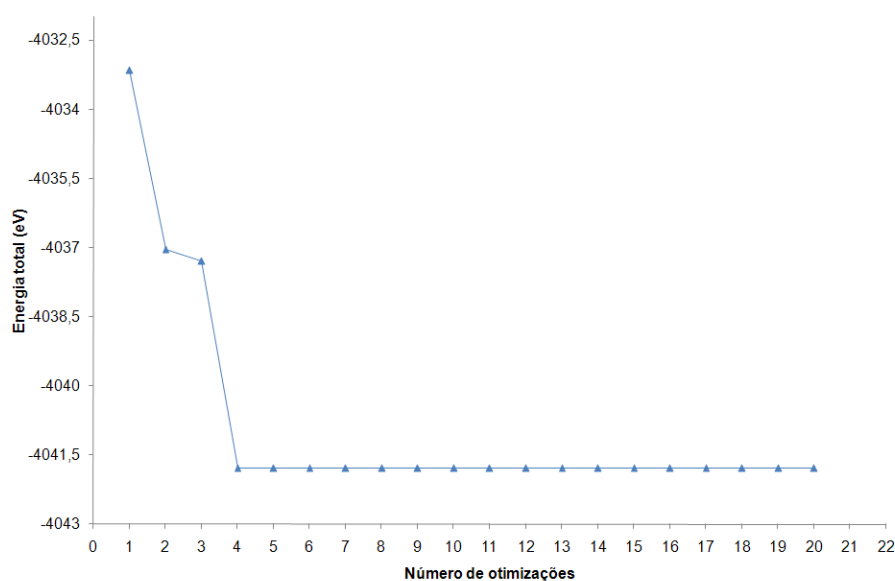


Figura 5.1. Evolução da energia total (eV) do nanotubo de carbono (4,4) com k=2 e com as vinte otimizações feitas.

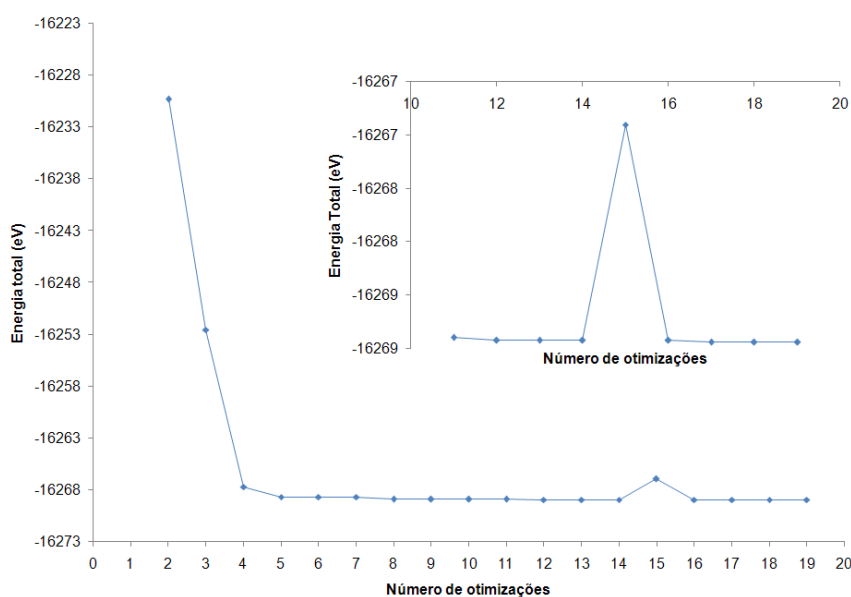


Figura 5.2. Evolução da energia total (eV) do nanotubo de carbono (4,4) com k=8 e com as vinte otimizações feitas.

Analisando-se as Figuras 5.1 e 5.2 observou-se que a partir da quinta otimização as diferenças de energia entre as etapas posteriores eram da ordem de  $10^{-1}$  a  $10^{-5}$  eV, desta forma os cálculos para cada estrutura de acordo com a Tabela 5.1 foram considerados suficientes para encontrar a menor energia total de cada sistema, contudo, todos os valores de energia utilizados foram repetidos pelo menos nos últimos três cálculos com variações entre  $10^{-1}$  e  $10^{-5}$  eV.

Foram realizados os mesmos testes para algumas estruturas na configuração *zigzag*, e os resultados podem ser visualizados nas Figuras 5.3 e 5.4 para a estrutura (8,0) com dois e oito níveis respectivamente.

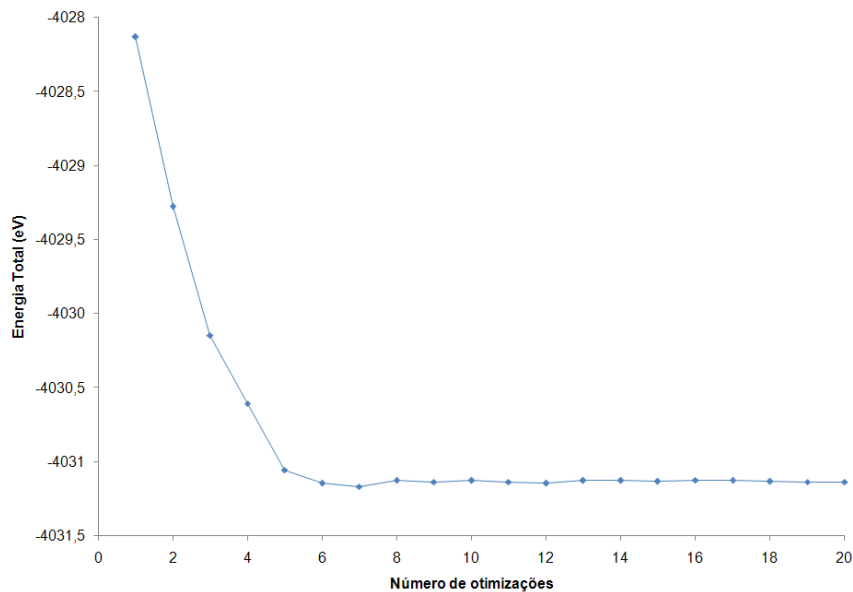


Figura 5.3. Evolução da energia total (eV) do nanotubo de carbono (8,0) com k=2 e com as vinte otimizações feitas.

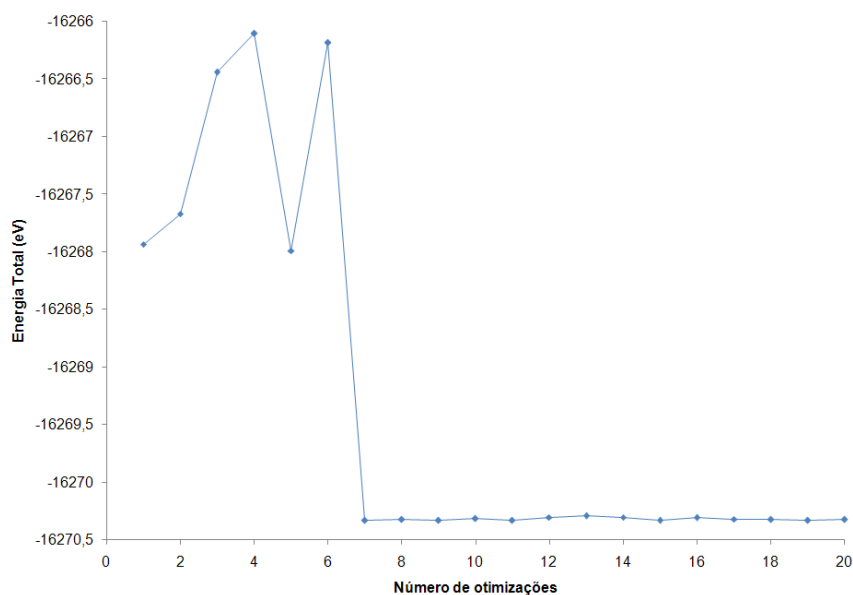


Figura 5.4. Evolução da energia total (eV) do nanotubo de carbono (8,0) com k=8 e com as vinte otimizações feitas.

A partir da observação dos gráficos representados nas Figuras 5.3 e 5.4, verificou-se que também para as estruturas de carbono na configuração *zigzag*, houve uma estabilização da energia dentro das dez otimizações iniciais e que neste caso foi aproximadamente na 7ª etapa, a partir deste ponto, a variação de energia entre a otimização posterior e anterior ficou entre  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  eV.

Foram realizados também, os cálculos das segundas derivadas da energia com relação aos deslocamentos de todos os pares de átomos nas direções x, y e z, podendo desta forma caracterizar se o sistema estava em um mínimo de energia ou em um estado de transição. Observou-se através dos valores das vibrações

positivas para os modelos analisados que o sistema estava em um mínimo de energia e não em um estado de transição, que é caracterizado por vibrações imaginárias (i) com valores negativos.

## 5.2 – Os nanotubos de carbono de parede simples (NCPS)

### 5.2.1 – As frequências vibracionais nos nanotubos de carbono

Observou-se a distribuição de frequências em um espectro para alguns nanotubos de carbono, já que as frequências de estiramento das ligações simples, duplas e triplas entre os átomos de carbono são conhecidas e estão representadas na Tabela 5.2 (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1994).

| Tabela 5.2. Regiões de estiramento das ligações simples, duplas e triplas entre átomos de carbono. |                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Tipo de ligação                                                                                    | Região de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
| $\text{C}-\text{C}$                                                                                | 800 – 1300                              |
| $\text{C}=\text{C}$                                                                                | 1500 – 1900                             |
| $\text{C}\equiv\text{C}$                                                                           | 2300 – 2000                             |

Pode-se observar na Figura 5.5 (a), (b) e (c) o espectro de infravermelho do nanotubo  $(8,0)_5$ ;  $(4,4)_8$  e  $(5,5)_8$ , respectivamente. Em todos estes espectros verificou-se bandas de absorção nas regiões de simples e duplas ligações conforme indicado na Tabela 5.2. Existe ainda absorção para os nanotubos  $(4,4)_8$  e  $(5,5)_8$  próximo a  $2000 \text{ cm}^{-1}$  que entra na região de absorção de triplas ligações, isto pode ter ocorrido devido às distâncias menores encontradas nas extremidades destes nanotubos, conforme será discutido posteriormente.



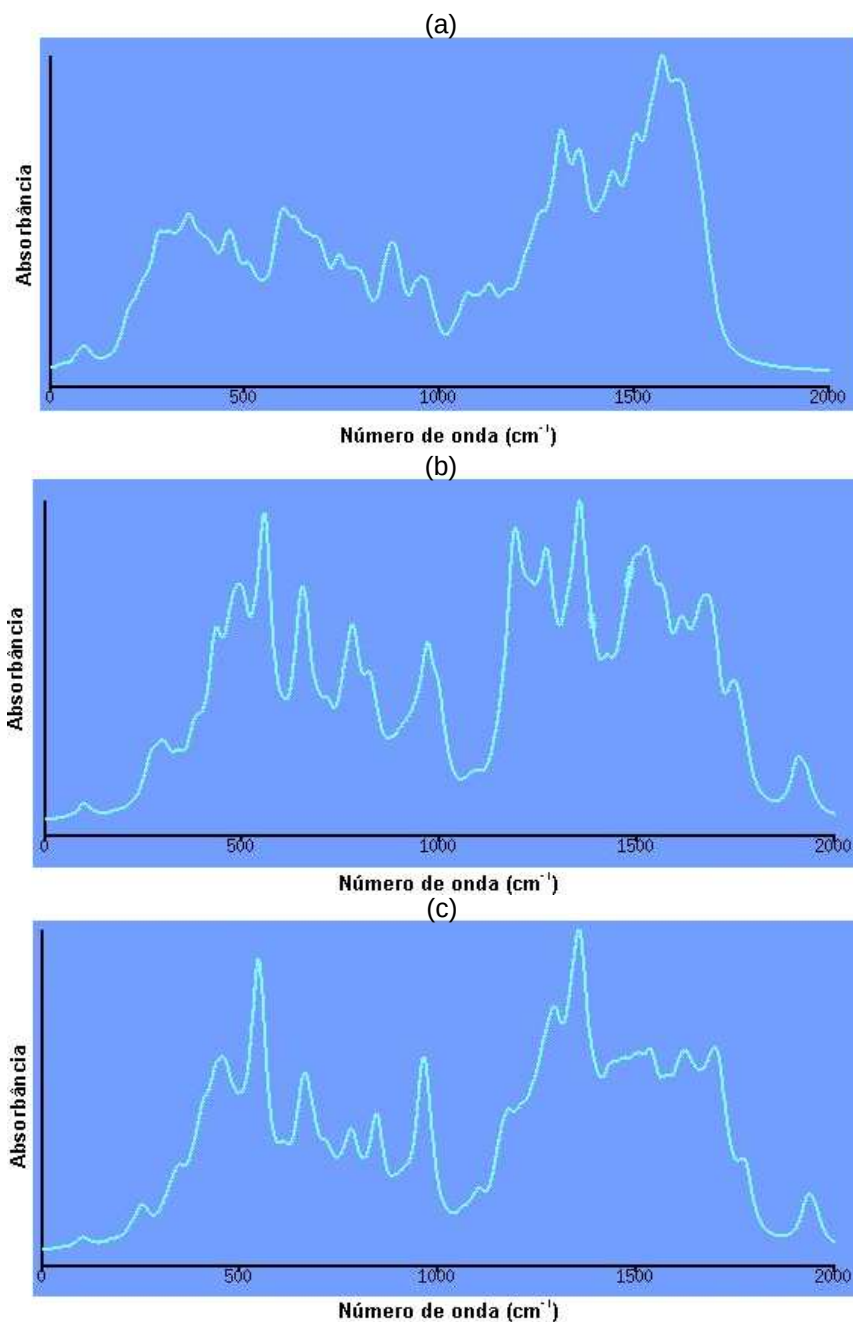


Figura 5.5. Espectros de infravermelho para os nanotubos de carbono (a) (7,0)<sub>5</sub>; (b) (4,4)<sub>8</sub> e (c) (5,5)<sub>8</sub>.

### 5.2.2 – Cálculo das variações de energia dos nanotubos de carbono

Neste trabalho foram analisadas as variações de energia dos NCPS com configurações (4,0); (6,0); (8,0); (10,0); (12,0); (14,0); (2,2); (3,3); (4,4); (5,5); (6,6) e (7,7) variando-se o número de níveis ( $k$ ) de 2 a 8, utilizou-se para isso o método semi-empírico MNDO, Hartree-Fock com a base 6-31G e DFT B3LYP/6-31G. As geometrias utilizadas nos cálculos *ab-initio* foram aquelas otimizadas com o uso do método semi-empírico. A variação de energia ( $\Delta E$ ) foi calculada através das Equações 4.4 e 4.5 onde a primeira representa o  $\Delta E$  necessário para enrolar uma

plano de átomos de carbono e formar um nanotubo *armchair* e a segunda um nanotubo *zigzag*.

As energias totais e as variações de energias dadas pelas Equações 5.1 e 5.2 para os nanotubos estudados utilizando-se o método semi-empírico MNDO são mostradas na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3. Energias totais em elétron-volts dos nanotubos de carbono, dos planos e variações de energia entre os nanotubos e os planos (eV) nas configurações (2,2)<sub>2 a 8</sub>, (3,3)<sub>2 a 8</sub>, (4,4)<sub>2 a 8</sub>, (5,5)<sub>2 a 8</sub>, (6,6)<sub>2 a 8</sub>, (7,7)<sub>2 a 8</sub>, (4,0)<sub>2 a 8</sub>, (6,0)<sub>2 a 8</sub>, (8,0)<sub>2 a 8</sub>, (10,0)<sub>2 a 8</sub> e (12,0)<sub>2 a 8</sub> utilizando-se o método semi-empírico MNDO.**

| Nº de níveis | E <sub>Folha de grafite(2, 2)</sub> | E <sub>Nanotubo(2, 2)</sub>  | ΔE        | E <sub>Folha de grafite(3, 3)</sub>  | E <sub>Nanotubo(3, 3)</sub>  | ΔE        |
|--------------|-------------------------------------|------------------------------|-----------|--------------------------------------|------------------------------|-----------|
| k=2          | -2007,38821                         | -2007,83570                  | -0,44749  | -3016,27373                          | -3026,45249                  | -10,17876 |
| k=3          | -3022,07692                         | -3019,76451                  | 2,31241   | -4539,86046                          | -4548,84999                  | -8,98953  |
| k=4          | -4035,70836                         | -4029,10995                  | 6,59841   | -6066,90728                          | -6075,35979                  | -8,45251  |
| k=5          | -5050,24686                         | -5041,10209                  | 9,14477   | -7592,50660                          | -7601,94907                  | -9,44247  |
| k=6          | -6065,26258                         | -6053,18404                  | 12,07854  | -9117,54220                          | -9126,76671                  | -9,22451  |
| k=7          | -7079,05898                         | -7062,39509                  | 16,66389  | -10643,06563                         | -10654,96561                 | -11,89998 |
| k=8          | -8093,50912                         | -8075,70590                  | 17,80322  | -12167,80403                         | -12180,94681                 | -13,14278 |
| Nº de níveis | E <sub>Folha de grafite(4, 4)</sub> | E <sub>Nanotubo(4, 4)</sub>  | ΔE        | E <sub>Folha de grafite(5, 5)</sub>  | E <sub>Nanotubo(5, 5)</sub>  | ΔE        |
| k=2          | -4025,08398                         | -4041,78046                  | -16,69648 | -5033,71683                          | -5051,8799                   | -18,16307 |
| k=3          | -6059,6781                          | -6080,47226                  | -20,79416 | -7579,96266                          | -7599,3027                   | -19,34004 |
| k=4          | -8095,15456                         | -8114,33251                  | -19,17795 | -10128,9197                          | -10151,51788                 | -22,59818 |
| k=5          | -10134,65872                        | -10154,37921                 | -19,72049 | -12676,0206                          | -12700,27787                 | -24,25727 |
| k=6          | -12170,65714                        | -12192,56854                 | -21,9114  | -15223,83431                         | -15253,28956                 | -29,45525 |
| k=7          | -14208,17397                        | -14232,09637                 | -23,9224  | -17772,44468                         | -17803,52785                 | -31,08317 |
| k=8          | -16244,74376                        | -16271,53952                 | -26,79576 | -20321,04866                         | -20357,39579                 | -36,34713 |
| Nº de níveis | E <sub>Folha de grafite(6, 6)</sub> | E <sub>Nanotubo(6, 6)</sub>  | ΔE        | E <sub>Folha de grafite(7, 7)</sub>  | E <sub>Nanotubo(7, 7)</sub>  | ΔE        |
| k=2          | -6040,82865                         | -6065,36382                  | -24,53517 | -7051,4717                           | -7078,93859                  | -27,4669  |
| k=3          | -9099,77359                         | -9124,45596                  | -24,68237 | -10618,7454                          | -10645,76149                 | -27,0161  |
| k=4          | -12159,79698                        | -12186,42298                 | -26,626   | -14190,3973                          | -14215,17217                 | -24,7749  |
| k=5          | -15216,95597                        | -15248,68933                 | -31,73336 | -17761,17772                         | -17792,7188                  | -31,5411  |
| k=6          | -18276,52467                        | -18311,40956                 | -34,88489 | -21330,27255                         | -21370,01723                 | -39,7447  |
| k=7          | -21336,70544                        | -21374,5637                  | -37,85826 | -24902,06519                         | -24942,15217                 | -40,087   |
| k=8          | -24396,79944                        | -24440,16199                 | -43,36255 | -28472,53225                         | -28520,0656                  | -47,5334  |
| Nº de níveis | E <sub>Folha de grafite(4,0)</sub>  | E <sub>Nanotubo(4, 0)</sub>  | ΔE        | E <sub>Folha de grafite(6,0)</sub>   | E <sub>Nanotubo(6, 0)</sub>  | ΔE        |
| k=2          | -2007,01503                         | -2010,06858                  | -3,05355  | -3014,32076                          | -3020,97957                  | -6,65881  |
| k=3          | -3020,77371                         | -3020,68875                  | 0,08496   | -4537,56151                          | -4543,97764                  | -6,41613  |
| k=4          | -4035,57457                         | -4035,84667                  | -0,27210  | -6064,89247                          | -6072,90126                  | -8,00879  |
| k=5          | -5051,46052                         | -5051,00464                  | 0,45588   | -7590,61318                          | -7600,79810                  | -10,18492 |
| k=6          | -6066,95012                         | -6065,72551                  | 1,22461   | -9116,75539                          | -9129,19748                  | -12,44209 |
| k=7          | -7082,35213                         | -7078,23724                  | 4,11489   | -10643,89445                         | -10655,75603                 | -11,86158 |
| k=8          | -8096,96525                         | -8095,49392                  | 1,47133   | -12170,65690                         | -12184,24588                 | -13,58898 |
| Nº de níveis | E <sub>Folha de grafite(8, 0)</sub> | E <sub>Nanotubo(8, 0)</sub>  | ΔE        | E <sub>Folha de grafite(10, 0)</sub> | E <sub>Nanotubo(10, 0)</sub> | ΔE        |
| k=2          | -4021,46262                         | -4027,0112                   | -5,54858  | -5028,54601                          | -5036,27994                  | -7,73393  |
| k=3          | -6055,50024                         | -6065,7017                   | -10,20146 | -7573,68506                          | -7582,81549                  | -9,13043  |
| k=4          | -8093,39191                         | -8106,0034                   | -12,61149 | -10122,90731                         | -10134,21336                 | -11,30605 |
| k=5          | -10131,47173                        | -10146,83045                 | -15,35872 | -12672,08866                         | -12687,95643                 | -15,86777 |
| k=6          | -12169,40122                        | -12187,64025                 | -18,23903 | -15221,19614                         | -15241,05633                 | -19,86019 |
| k=7          | -14207,33847                        | -14226,75886                 | -19,42039 | -17769,81117                         | -17794,39646                 | -24,58529 |
| k=8          | -16244,74378                        | -16267,93111                 | -23,18733 | -20318,31197                         | -20348,3817                  | -30,06973 |
| Nº de níveis | E <sub>Folha de grafite(12,0)</sub> | E <sub>Nanotubo(12, 0)</sub> | ΔE        |                                      |                              |           |
| k=2          | -6035,85749                         | -6042,88015                  | -7,02266  |                                      |                              |           |
| k=3          | -9090,77686                         | -9101,72694                  | -10,95008 |                                      |                              |           |
| k=4          | -12151,53013                        | -12167,34469                 | -15,81456 |                                      |                              |           |
| k=5          | -15211,39262                        | -15232,23476                 | -20,84214 |                                      |                              |           |
| k=6          | -18271,76074                        | -18296,89267                 | -25,13193 |                                      |                              |           |
| k=7          | -21331,96138                        | -21361,67178                 | -29,71040 |                                      |                              |           |
| k=8          | -24392,23524                        | -24426,39383                 | -34,15859 |                                      |                              |           |

A Tabela 5.3 ilustra a energia total em elétron-volts para os nanotubos de carbono *armchair* (n,m) e *zigzag* (n,0), além da variação de energia entre estas

estruturas e o plano de átomos de carbono. As energias totais para sistemas com mesmo número de átomos por nível e quantidade de níveis iguais foram analisadas, observou-se que para as menores estruturas, (2,2) e (4,0), os nanotubos *zigzag* foram os mais estáveis, porém, quando aumentou-se o diâmetro, os nanotubos *armchair* tornaram-se mais estáveis, conforme pode ser visualizado na Figura 5.6, onde foi feita a diferença entre as energias totais dos nanotubos *armchair* e *zigzag* ( $E_{armchair} - E_{zigzag}$ ) equivalentes em relação ao número de níveis e ao número de átomos por nível para cada uma das estruturas estudadas. A estabilidade dos nanotubos *armchair* com o aumento do diâmetro deve estar relacionada a distância média de ligação menor nas extremidades desta configuração em relação às estruturas *zigzag*, já que o aumento do diâmetro leva a uma menor tensão nas ligações entre os átomos de carbono e os nanotubos *zigzag* apresentam diâmetros maiores para estruturas com mesmo número de átomos por nível e número de níveis em comparação com a *zigzag*.

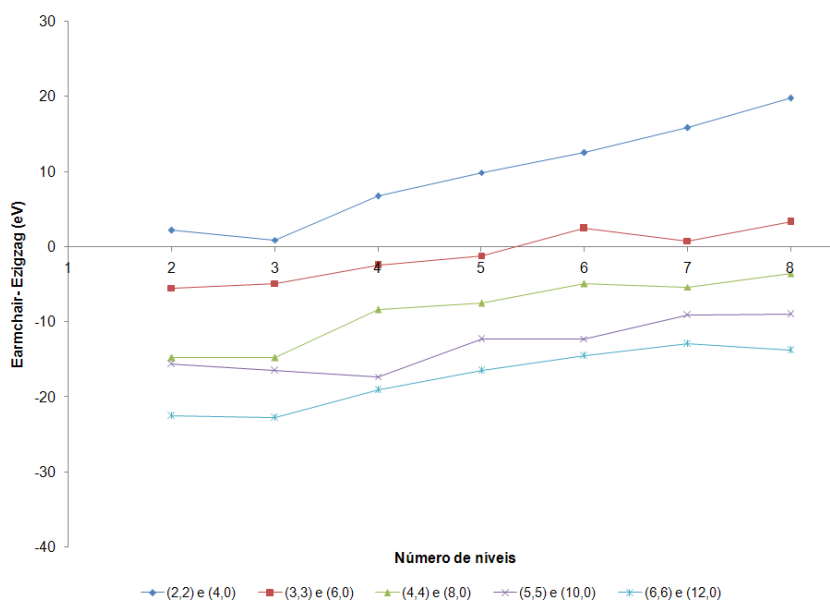


Figura 5.6. Relação entre a diferença de energia dos nanotubos de carbono *armchair* e *zigzag* ( $E_{armchair} - E_{zigzag}$ ) com o número de níveis dos nanotubos.

PONOMARENKO et al. utilizou um modelo empírico para quantificar a energia de nanotubos de carbono de parede simples finitos e com as extremidades abertas, mostrando que as energias destas estruturas com número de átomos fixos, em função do raio, são caracterizadas por um mínimo bem definido para todas as quiralidades. Os tubos finitos mais estáveis com diferentes configurações, mas mesmo número de átomos, tem energias similares, porém, há uma seleção para os

tubos com configuração *armchair*, sendo mais energeticamente favoráveis que outras configurações de nanotubos. Além disso, o raio dos nanotubos *armchair* mais estáveis são menores que os raios dos tubos com outras quiralidades. Estas observações também foram obtidas com o modelo utilizado, já que os resultados mostraram que a partir da estrutura (3,3)<sub>6</sub>, os nanotubos *armchair* passaram a ser mais estáveis que os *zigzag*, para mesmo número de átomos e níveis, a maior estabilidade dos modelos *zigzag* menores ocorre devido ao maior diâmetro desta estrutura, em comparação com o equivalente na configuração *armchair*, mas à medida que o número de átomos por nível aumenta os nanotubos *armchair* tornam-se mais estáveis, já que as distâncias médias nas extremidades dos nanotubos nesta configuração são menores.

Analisando os nanotubos *armchair* mais estáveis em comparação com os *zigzag*, a medida que o número de níveis aumenta, ocorre aumento da estabilidade dos tubos *zigzag*, mas com a variação de energia entre a estrutura *armchair* e *zigzag* ainda negativa, conforme observado na Figura 5.6.

Através da análise da variação de energia entre o nanotubo e o plano de átomos de carbono, observou-se que para os modelos (2,2) e (4,0) elas foram positivas, com exceção da estrutura com dois níveis, pois nesta, o plano apresenta um grande número de valências livres em relação ao número de átomos, sendo desta forma mais instável que o nanotubo formado pelo seu enrolamento. Estas estruturas possuem diâmetros aproximados de 2,75 e 3,18 Å respectivamente, ou seja, uma alta curvatura e tensão das ligações carbono-carbono. De acordo com QIN et al. os menores nanotubos já sintetizados possuem diâmetro de 4 Å, desta forma o método MNDO mostrou a instabilidade destas estruturas com diâmetros inferiores ao observado experimentalmente. A partir das estruturas (3,3) e (6,0), as variações de energia foram negativas para todos os nanotubos com diâmetros maiores e independente do número de níveis. Mostrou-se desta forma através do método MNDO uma boa otimização da energia e uma maior estabilidade do nanotubo em comparação ao plano de átomos para estruturas com diâmetro maior que 4 Å, já que os nanotubos (3,3) e (6,0) possuem diâmetros aproximados de 4,12 e 4,76 Å, respectivamente.

Analisou-se também a estabilidade dos nanotubos com o aumento do número de níveis utilizando-se o método semi-empírico MNDO. Calculou-se a variação de energia utilizando-se as Equações 4.6 e 4.7.

Essas variações de energia foram representadas em curvas conforme mostrado na Figura 5.7 para os nanotubos *armchair* e 5.8 para os *zigzag*. A partir da análise destes gráficos observou-se um comportamento decrescente, ou seja, a medida que mais níveis vão sendo adicionados aos nanotubos, mais estáveis eles vão se tornando. Com relação à estabilidade, nota-se que para os nanotubos *zigzag* o aumento do número de níveis estabiliza mais rapidamente o sistema do que para os nanotubos *armchair* com o mesmo número de átomos, porém como foi discutido anteriormente os nanotubos *armchair* são mais estáveis.

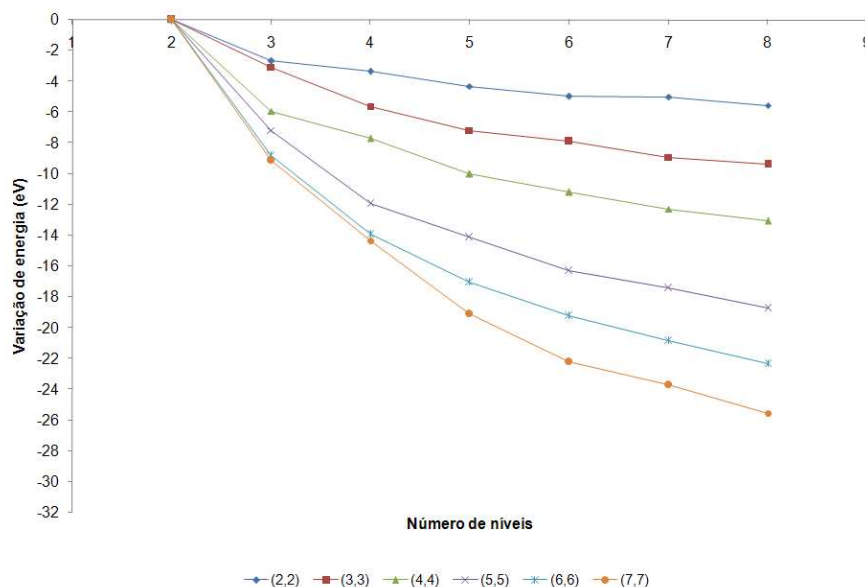


Figura 5.7. Variação de energia para os nanotubos *armchair* em relação ao aumento do número de níveis utilizando-se o método semi-empírico MNDO.

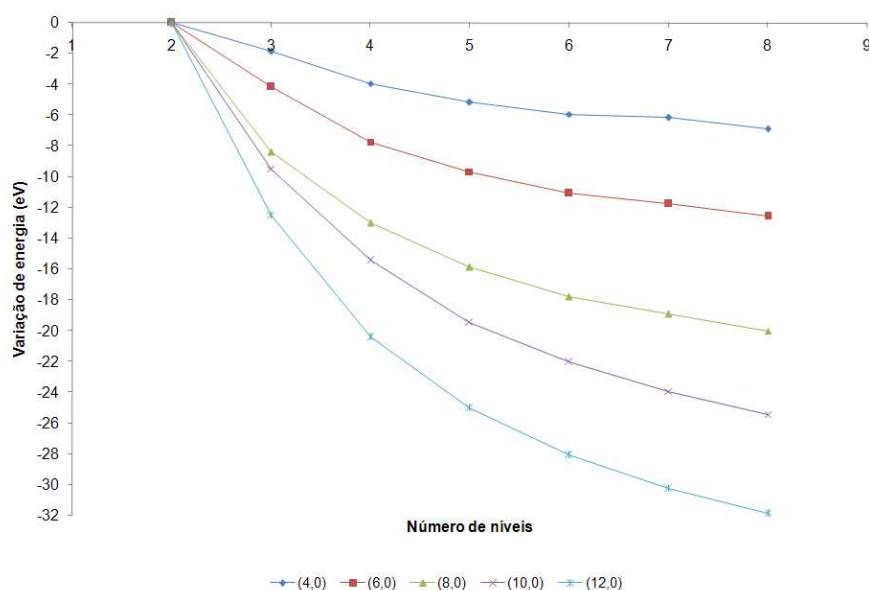


Figura 5.8. Variação de energia para os nanotubos *zigzag* em relação ao aumento do número de níveis utilizando-se o método semi-empírico MNDO.

Além do comportamento da variação de energia ( $\Delta E$ ) com o número de níveis pode-se verificar a relação entre o  $\Delta E$  com o número de átomos por nível (diâmetro) e do número de níveis através da superfície ilustrada na Figura 5.9 para a estrutura na configuração *armchair* e 5.10 para a *zigzag*. Observou-se que à medida que o diâmetro e o número de níveis dos nanotubos aumentam ocorre a estabilização do sistema, devido a diminuição do  $\Delta E$ .

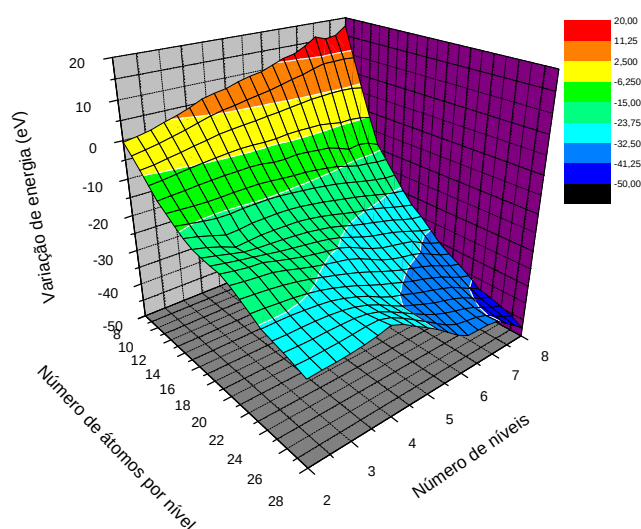


Figura 5.9. Superfície com as curvas de nível da variação de energia em relação ao número de níveis e ao número de átomos por nível para os nanotubos *armchair*.

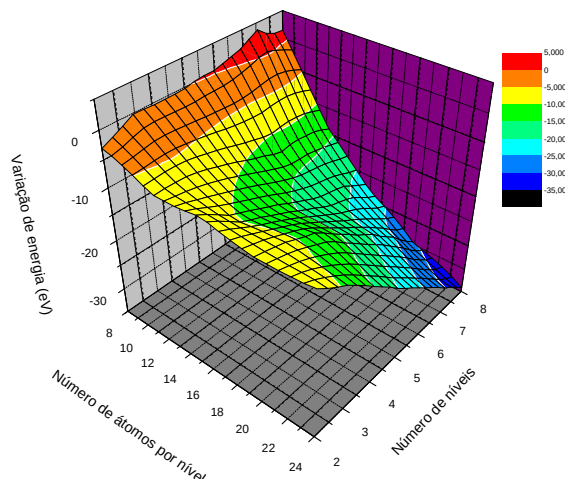


Figura 5.10. Superfície com as curvas de nível da variação de energia em relação ao número de níveis e ao número de átomos por nível para os nanotubos zigzag.

Os resultados obtidos com método Hartree-Fock (HF/6-31G) estão representadas na Tabela 5.4. Para este método ilustrou-se somente as energias totais, pois a energia do plano apresentou-se muito maior que a do nanotubo formado pelo seu enrolamento, isso pode ter acontecido devido à dificuldade de otimização dos planos de átomos, que apresentam o número de valências livres maior que a do nanotubo. Além disso, a estrutura cristalina do grafite é formada pela interação entre várias folhas, nos cálculos realizados considerou-se somente uma destas folhas.

**Tabela 5.4. Energias totais em elétron-volts (eV) dos nanotubos  $(2,2)_{2 \text{ a } 8}$ ,  $(3,3)_{2 \text{ a } 8}$ ,  $(4,4)_{2 \text{ a } 8}$ ,  $(5,5)_{2 \text{ a } 8}$ ,  $(6,6)_{2 \text{ a } 8}$ ,  $(7,7)_{2 \text{ a } 8}$ ,  $(3,0)_{2 \text{ a } 8}$ ,  $(5,0)_{2 \text{ a } 8}$ ,  $(7,0)_{2 \text{ a } 8}$ ,  $(9,0)_{2 \text{ a } 8}$ ,  $(11,0)_{2 \text{ a } 8}$  e  $(13,0)_{2 \text{ a } 8}$  utilizando-se o método Hartree-Fock (HF/6-31G).**

| Nº de níveis | $E_{\text{Nanotubo}(2,2)}$ | $E_{\text{Nanotubo}(3,3)}$ | $E_{\text{Nanotubo}(4,4)}$ | $E_{\text{Nanotubo}(5,5)}$  | $E_{\text{Nanotubo}(6,6)}$  | $E_{\text{Nanotubo}(7,7)}$  |
|--------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| k=2          | -16450,14333               | -24689,69534               | -32925,82369               | -41158,0008                 | -49392,02044                | -57627,46387                |
| k=3          | -24681,47291               | -37042,47473               | -49405,33122               | -61757,57947                | -74114,70472                | -86468,36655                |
| k=4          | -32910,00211               | -49397,65345               | -65879,97563               | -82361,66871                | -98839,3192                 | -114346,5246                |
| k=5          | -41143,65061               | -61757,69193               | -82362,34527               | -102962,1739                | -123564,9681                | -140377,7303                |
| k=6          | -49375,30915               | -74111,17865               | -98841,16259               | -123566,2979                | -135601,6907                | -172059,6096                |
| k=7          | -57580,57347               | -86470,33744               | -115322,086                | -144109,3237                | -116432,4226                | -182308,4747                |
| k=8          | -65837,78864               | -98826,25758               | -131802,3189               | -164773,5152                | -192850,0137                | -224086,1662                |
| Nº de níveis | $E_{\text{Nanotubo}(4,0)}$ | $E_{\text{Nanotubo}(6,0)}$ | $E_{\text{Nanotubo}(8,0)}$ | $E_{\text{Nanotubo}(10,0)}$ | $E_{\text{Nanotubo}(12,0)}$ | $E_{\text{Nanotubo}(14,0)}$ |
| k=2          | -16453,04045               | -24681,70357               | -32906,02231               | -41134,92233                | -49355,63084                | ---                         |
| k=3          | -24676,09955               | -37034,97186               | -49386,56346               | -61732,39992                | -74080,78908                | ---                         |
| k=4          | -32915,84555               | -49391,91248               | -65866,28223               | -82335,48423                | -98806,60091                | ---                         |
| k=5          | -41151,08906               | -61752,61254               | -82349,22525               | -102939,8467                | -110468,962                 | ---                         |
| k=6          | -49386,16304               | -74111,03726               | -98830,32063               | -116399,1515                | -148362,2596                | ---                         |
| k=7          | -57619,12199               | -86468,16986               | -115310,6139               | ---                         | -177616,4798                | ---                         |
| k=8          | -65856,31282               | -98827,61509               | -131793,3248               | ---                         | ---                         | ---                         |



A Tabela 5.4 mostra a energia total em elétron-volts para os nanotubos de carbono *armchair* (n,m) e *zigzag* (n,0). As energias totais para sistemas com mesmo número de átomos por nível e quantidade de níveis iguais foram analisadas, observou-se que para as menores estruturas, (2,2) e (4,0), os nanotubos *zigzag* foram os mais estáveis com exceção das estruturas com dois níveis. Com o aumento do diâmetro, os nanotubos *armchair* tornaram-se mais estáveis, conforme pode ser visualizado na Figura 5.11, onde foi feita relação entre a diferença das energias totais dos nanotubos *armchair* e *zigzag* ( $E_{armchair} - E_{zigzag}$ ) equivalentes em relação ao número de níveis para cada uma das estruturas.

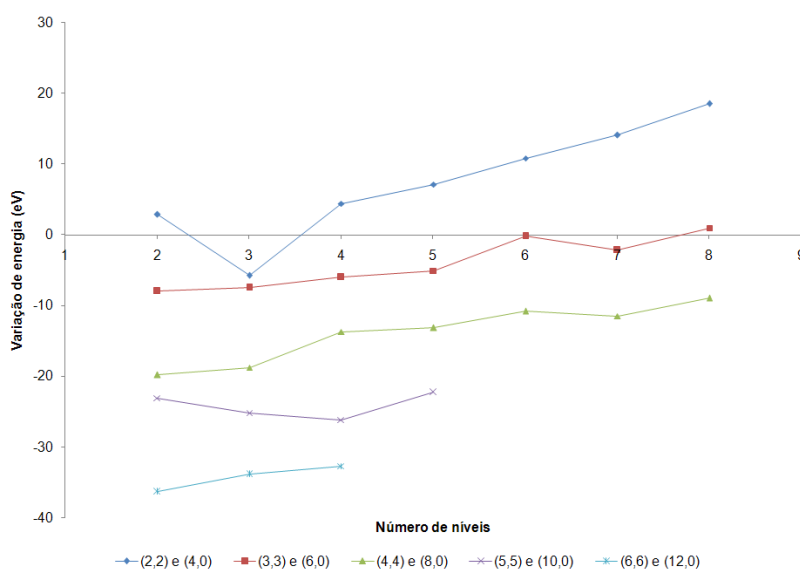


Figura 5.11. Relação entre a diferença de energia dos nanotubos *armchair* e *zigzag* ( $E_{armchair} - E_{zigzag}$ ) com o número de níveis dos nanotubos utilizando-se o método HF/6-31G.

As variações de energia utilizando-se as Equações 4.6 e 4.7 foram representadas em curvas conforme mostrado nas Figuras 5.12 para os nanotubos *armchair* e 5.13 para os *zigzag*. Analisando-se estes gráficos como foi feito para o método semi-empírico MNDO, também observou-se uma relação decrescente da variação de energia a medida que mais níveis foram adicionados aos nanotubos, tornando-se desta forma mais estáveis com o aumento dos níveis. Com relação à estabilidade entre as configurações, observou-se também com o método Hartree-Fock que para os nanotubos *zigzag* o aumento do número de níveis estabiliza mais rapidamente o sistema do que para os nanotubos *armchair* com o mesmo número de átomos.

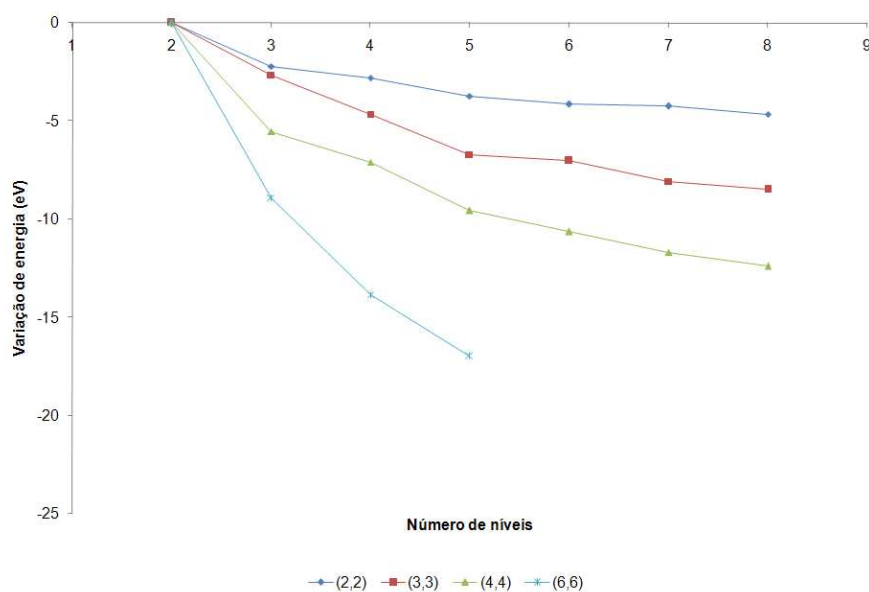


Figura 5.12. Variação de energia para os nanotubos armchair em relação ao aumento do número de níveis utilizando-se o método abinitio HF/6-31G.

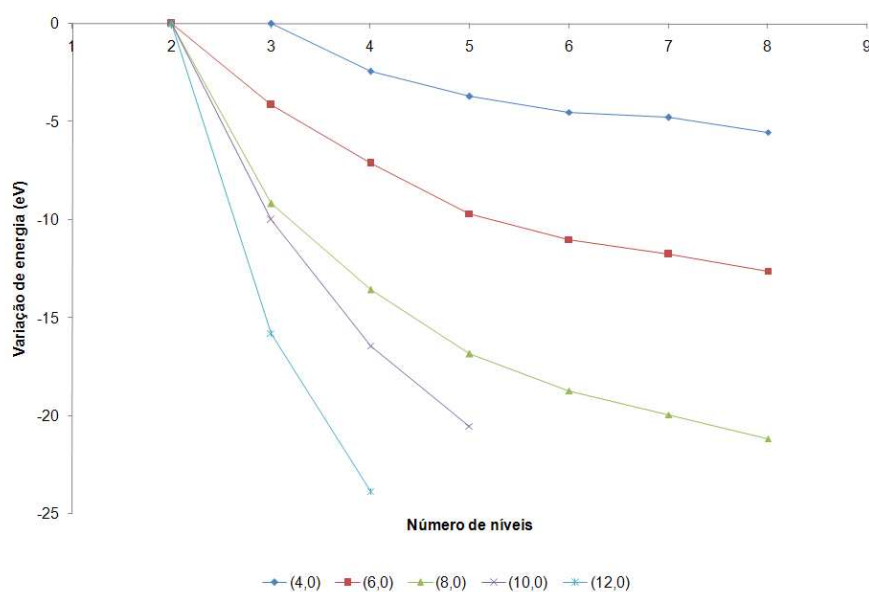


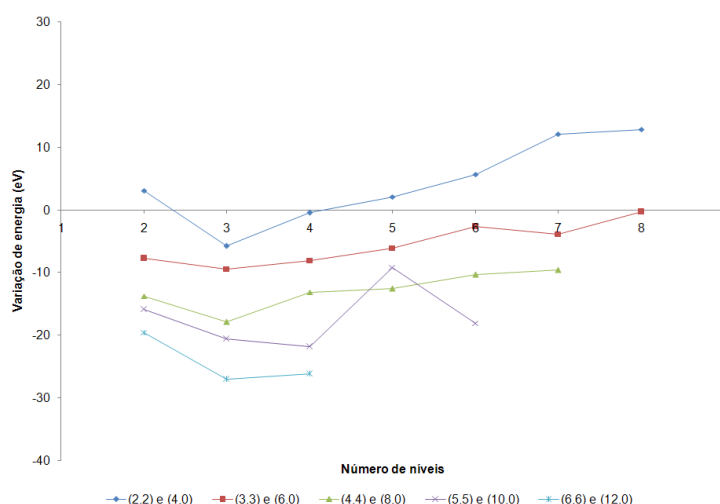
Figura 5.13. Variação de energia para os nanotubos zigzag (b) em relação ao aumento do número de níveis utilizando-se o método abinitio HF/6-31G.

Os resultados obtidos com a Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP/6-31G) estão representados na Tabela 5.5. Para este método como no Hartree-Fock ilustrou-se somente as energias totais, pois as energias dos planos apresentaram-se muito maiores que as dos nanotubos formados pelo seu enrolamento.

**Tabela 5.5. Energias totais em elétron-volts (eV) dos nanotubos (2,2)<sub>2 a 8</sub>, (3,3)<sub>2 a 8</sub>, (4,4)<sub>2 a 8</sub>, (5,5)<sub>2 a 8</sub>, (6,6)<sub>2 a 8</sub>, (7,7)<sub>2 a 8</sub>, (3,0)<sub>2 a 8</sub>, (5,0)<sub>2 a 8</sub>, (7,0)<sub>2 a 8</sub>, (9,0)<sub>2 a 8</sub>, (11,0)<sub>2 a 8</sub> e (13,0)<sub>2 a 8</sub> utilizando-se a Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP/6-31G).**

| Nº de níveis | E <sub>Nanotubo(2 ,2)</sub> | E <sub>Nanotubo(3 ,3)</sub> | E <sub>Nanotubo(4 ,4)</sub> | E <sub>Nanotubo(5 ,5)</sub>  | E <sub>Nanotubo(6 ,6)</sub>  | E <sub>Nanotubo(7 ,7)</sub>  |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| k=2          | -16560,25056                | -24852,61321                | -33141,97568                | -41428,03272                 | -49714,06865                 | -58004,72292                 |
| k=3          | -24846,31002                | -37286,84236                | -49728,05258                | -62161,23127                 | -74597,70538                 | -87031,93658                 |
| k=4          | -33130,46056                | -49723,53312                | -66310,86719                | -82897,39037                 | -99480,81311                 | -113001,9958                 |
| k=5          | -41416,78731                | -62161,30356                | -82898,47045                | -103622,0027                 | -124364,1862                 | -132379,2163                 |
| k=6          | -49702,80178                | -74596,81194                | -99484,24538                | -124367,6717                 | -148655,5831                 | -166122,2486                 |
| k=7          | -57986,32877                | -87036,03726                | -116071,2377                | -145052,6864                 | -173756,6199                 | ---                          |
| k=8          | -66273,91166                | -99472,51587                | -132657,9369                | -165839,7021                 | -196079,7955                 | ---                          |
| Nº de níveis | E <sub>Nanotubo(4 ,0)</sub> | E <sub>Nanotubo(6 ,0)</sub> | E <sub>Nanotubo(8 ,0)</sub> | E <sub>Nanotubo(1 0,0)</sub> | E <sub>Nanotubo(1 2,0)</sub> | E <sub>Nanotubo(1 4,0)</sub> |
| k=2          | -16563,36037                | -24844,91389                | -33128,23962                | -41412,137                   | -49694,50163                 | ---                          |
| k=3          | -24840,5603                 | -37277,44279                | -49710,13978                | -62140,63122                 | -74570,67503                 | ---                          |
| k=4          | -33130,00815                | -49715,4769                 | -66297,7412                 | -82875,50057                 | -99454,58571                 | ---                          |
| k=5          | -41418,91171                | -62155,24337                | -82885,92701                | -103612,8518                 | -120332,8054                 | ---                          |
| k=6          | -49708,51237                | -74594,16017                | -99473,94633                | -124349,5758                 | -104055,5785                 | ---                          |
| k=7          | -57998,46293                | -87032,18549                | -116061,6641                | ---                          | -148131,517                  | ---                          |
| k=8          | -66286,79003                | -99472,23468                | ---                         | ---                          | ---                          | ---                          |

A Tabela 5.5 também mostra a energia total em elétron-volts para os nanotubos de carbono *armchair* (n,m) e *zigzag* (n,0). As energias totais para sistemas com mesmo número de átomos por nível e quantidade de níveis iguais foram analisadas, observou-se que entre as estruturas, (2,2) e (4,0), os nanotubos *zigzag* foram os mais estáveis com exceção da estrutura com dois níveis. Com o aumento do diâmetro, os nanotubos *armchair* tornaram-se mais estáveis, conforme pode ser visualizado na Figura 5.14, onde foi feita a diferença entre as energias totais dos nanotubos *armchair* e *zigzag* ( $E_{armchair} - E_{zigzag}$ ) equivalentes em relação ao número de níveis para cada uma das estruturas.



**Figura 5.14. Relação entre a diferença de energia dos nanotubos *armchair* e *zigzag* ( $E_{armchair} - E_{zigzag}$ ) com o número de níveis dos nanotubos utilizando-se o método B3LYP/6-31G.**

As variações de energia utilizando-se as Equações 4.6 e 4.7 foram representadas em curvas conforme mostrado na Figura 5.15 para os nanotubos *armchair* e 5.16 para os *zigzag*. Analisando-se estes gráficos como foi feito para o método semi-empírico MNDO e *abinitio* Hartree-Fock, também observou-se uma variação de energia decrescente a medida que mais níveis são adicionados aos nanotubos e considerando-se as estruturas com mesmo número de átomos, a configuração *zigzag* estabiliza-se mais rapidamente com o aumento do número de níveis.

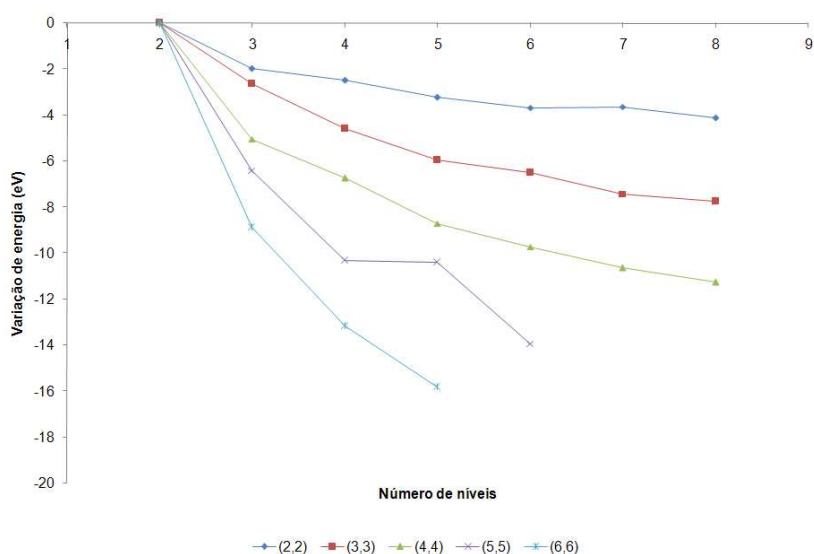


Figura 5.15. Variação de energia para os nanotubos armchair em relação ao aumento do número de níveis utilizando-se o método *abinitio* B3LYP/6-31G.

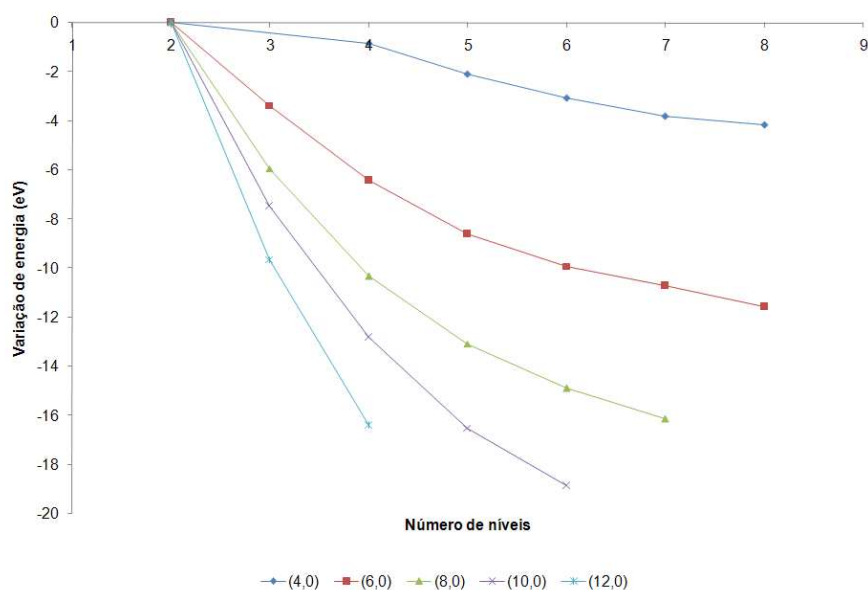


Figura 5.16. Variação de energia para os nanotubos zigzag em relação ao aumento do número de níveis utilizando-se o método *abinitio* B3LYP/6-31G.

### 5.2.3 – Análise das distâncias dos NCPS

Como os nanotubos de carbono estudados possuem duas configurações (*armchair* e *zigzag*), ao otimizar as geometrias destas estruturas, notou-se uma diferença entre as distâncias de ligação no meio e na extremidade e entre a distância inclinada (axial -  $d_a$  e  $d_c$ ) e horizontal (radial -  $d_b$ ), as distâncias axiais e radiais estão representadas na Figura 5.17. Foram feitas as análises das distâncias de ligação em cada nível e entre os níveis de cada uma das estruturas de acordo com os índices  $n$  e  $m$  e número de níveis  $k$ .

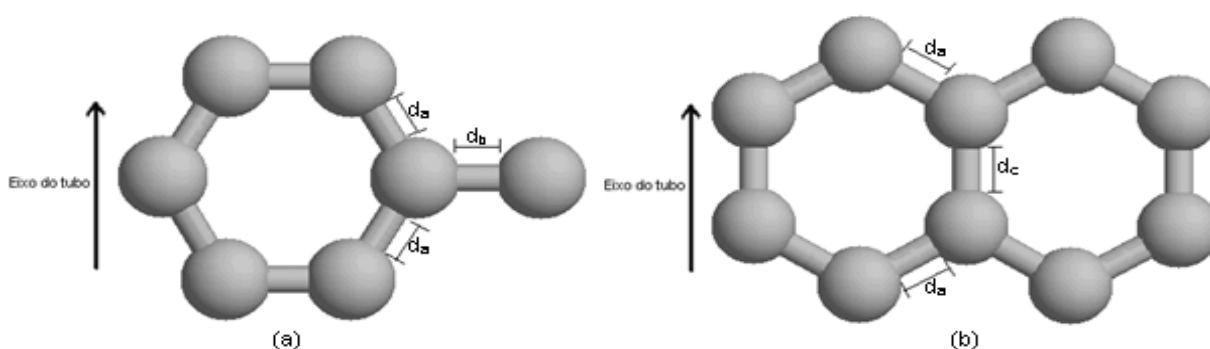


Figura 5.17. Visão parcial de um NCPS *armchair* (a) e *zigzag* (b) mostrando três tipos de ligações C-C, representando por  $d_a$  e  $d_c$  a distância axial e  $d_b$  a distância radial.

Segundo IMTANI *et al.* existem dificuldades em obter diretamente as informações experimentais para a estrutura do nanotubo. ROBERTSON *et al.* usou métodos de funcional de densidade local para calcular a energia total de nanotubos *armchair* com ambos os tipos de ligação carbono-carbono (axial e radial) com comprimento igual a 1,44 Å, informando dois comprimentos de ligação como parâmetros estruturais de NCPS aquirais. Esta metodologia também foi usada por MORAES que realizou o estudo teórico de nanotubos *zigzag* e *armchair* de óxido de zinco (ZnO), no qual foram descritas três distâncias de ligação Zn-O: (1) A distância radial; (2) A distância axial em um mesmo nível; (3) A distância axial entre os níveis.

As diferenças nas distâncias de ligação entre o meio e as extremidades do nanotubo de carbono *armchair* podem ser observadas na Figura 5.18, onde está representada a distribuição média de distâncias em cada um dos níveis de uma extremidade a outra das estruturas estudadas com oito níveis. A partir da análise deste gráfico notou-se uma maior variação em uma das extremidades, sendo diminuída no meio. Além disso, para os nanotubos de menor diâmetro, (2,2)<sub>8</sub> e (3,3)<sub>8</sub>, as distâncias médias no meio das estruturas estão próximas a 1,46 e 1,45 Å,

respectivamente e à medida que o diâmetro dos nanotubos aumenta,  $(4,4)_8$ ;  $(5,5)_8$ ;  $(6,6)_8$  e  $(7,7)_8$ , as distâncias médias no meio e em uma das extremidades tendem a valores entre 1,43 e 1,44 Å.

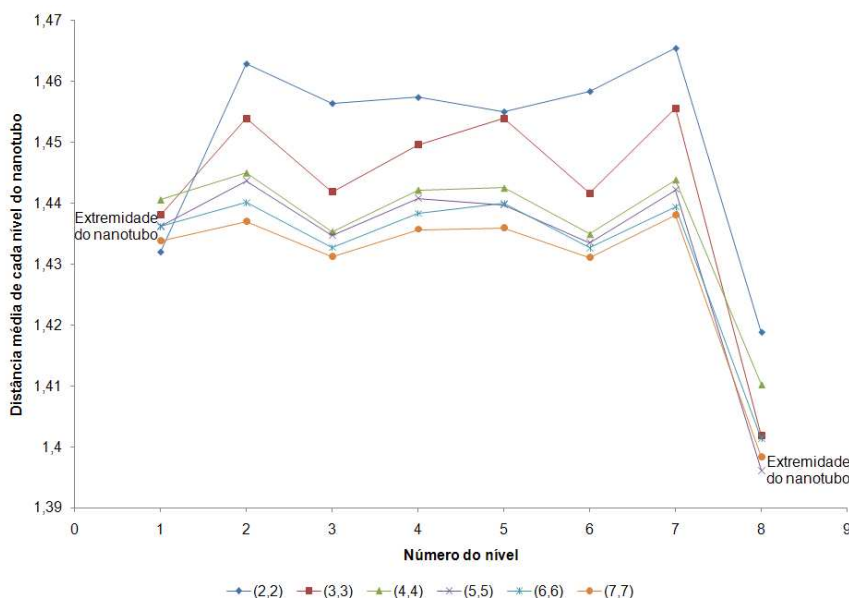


Figura 5.18. Distribuição média de distâncias por nível para os nanotubos de carbono *armchair*  $(2,2)_8$ ;  $(3,3)_8$ ;  $(4,4)_8$ ;  $(5,5)_8$ ;  $(6,6)_8$  e  $(7,7)_8$ .

Analisando-se somente as extremidades dos nanotubos *armchair*, observou-se que algumas das distâncias são menores, isto acontece justamente onde estão os átomos de carbono que fazem apenas duas ligações conforme mostrado na Figura 5.19 para uma das extremidades do nanotubo  $(7,7)_8$ . Nota-se que as distancias menores correspondem às radiais ( $d_b$ ) e que o método compensa estas valências livres diminuindo a distância entre os átomos de carbono, já para as distâncias axiais ( $d_a$ ) e as radiais ( $d_b$ ) em que os átomos de carbono fazem três ligações, seu comprimento aproxima-se da ligação média mostrada na Figura 5.18.

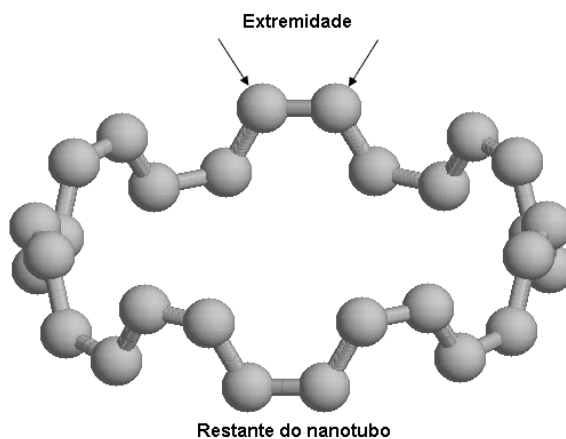


Figura 5.19. Extremidade de um nanotubo de carbono  $(7,7)_8$ , mostrando as ligações mais curtas.

A diferença de distâncias entre o meio e as extremidades dos nanotubos *zigzag* também foi analisada, podendo ser observada na Figura 5.20 a representação da distribuição média das distâncias em cada um dos níveis para as estruturas com oito níveis.

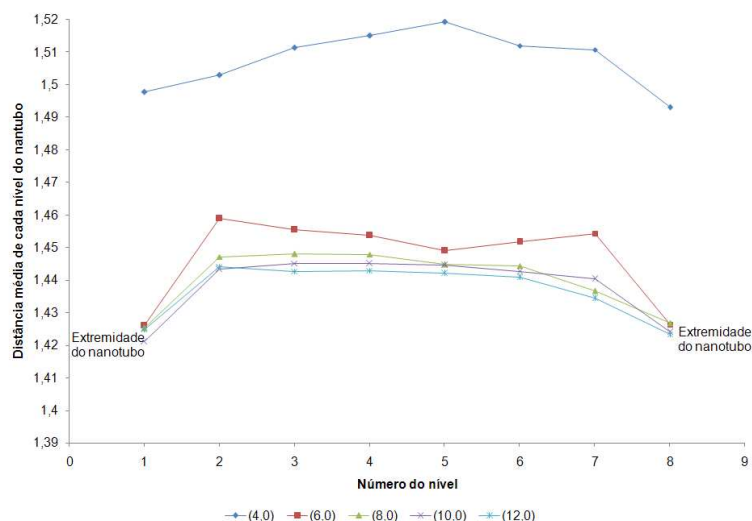


Figura 5.20. Distribuição média de distâncias por nível para os nanotubos *zigzag*  $(4,0)_8$ ;  $(6,0)_8$ ;  $(8,0)_8$ ;  $(10,0)_8$  e  $(12,0)_8$ .

Pode ser observado neste gráfico que também há uma variação entre as distâncias do meio e das extremidades, sendo que para as estruturas maiores,  $(8,0)_8$ ;  $(10,0)_8$  e  $(12,0)_8$ , as distâncias do meio possuem valores muito próximos a 1,44 Å e as das pontas estão próximas a 1,42 Å. Novamente, esta diferença ocorre devido às ligações nas extremidades possuírem átomos de carbono que participam somente de duas ligações conforme mostrado na Figura 5.21. O método de cálculo compensou estas valências livres através da diminuição do comprimento da ligação.

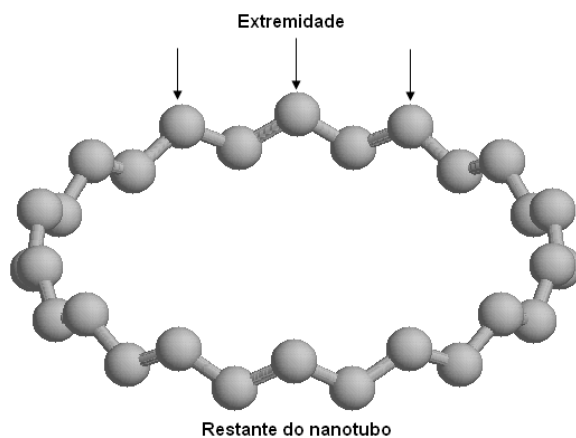


Figura 5.21. Extremidade de um nanotubo  $(14,0)_8$  mostrando os átomos com valências livres que participam de todas as ligações na extremidade do nanotubo *zigzag*.

#### 5.2.4 – Análise do $|HOMO-LUMO|$ dos nanotubos de carbono

O HOMO-LUMO é uma propriedade que pode ser relacionada com a condutibilidade elétrica, sendo dada pela diferença de energia entre o último orbital ocupado (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o primeiro vazio (LUMO – *Lowest Occupied Molecular Orbital*) respectivamente. O valor deste intervalo permite classificar materiais como condutores, semicondutores ou isolantes.

Analisando-se o HOMO-LUMO obtido com o método semi-empírico MNDO da estrutura *armchair* conforme mostrado na Figura 5.22, observou-se uma diminuição em seu valor quando aumentou-se o diâmetro dos nanotubos em todas as estruturas estudadas, ou seja, o HOMO-LUMO do nanotubo  $(7,7) < (6,6) < (5,5) < (4,4) < (3,3)$  e estes valores apresentam uma tendência entre 3 e 4 eV nos nanotubos com maior diâmetro. Já quando ocorre o aumento do número de níveis nestas estruturas verifica-se uma oscilação desta propriedade entre os pares e ímpares, conforme mostrado na Figura 5.23, o nanotubo com oito níveis possui um HOMO-LUMO menor do que aquele com dois níveis. Verificou-se uma convergência para valores entre 3 e 4,1, sendo o menor valor referente ao nanotubo  $(7,7)$  e o maior ao  $(4,4)$ , ambos com oito níveis. Estes valores são característicos de materiais semicondutores. Observando ainda que se mais níveis forem adicionados a estas estruturas ainda ocorrerá um decréscimo no  $|HOMO-LUMO|$ .

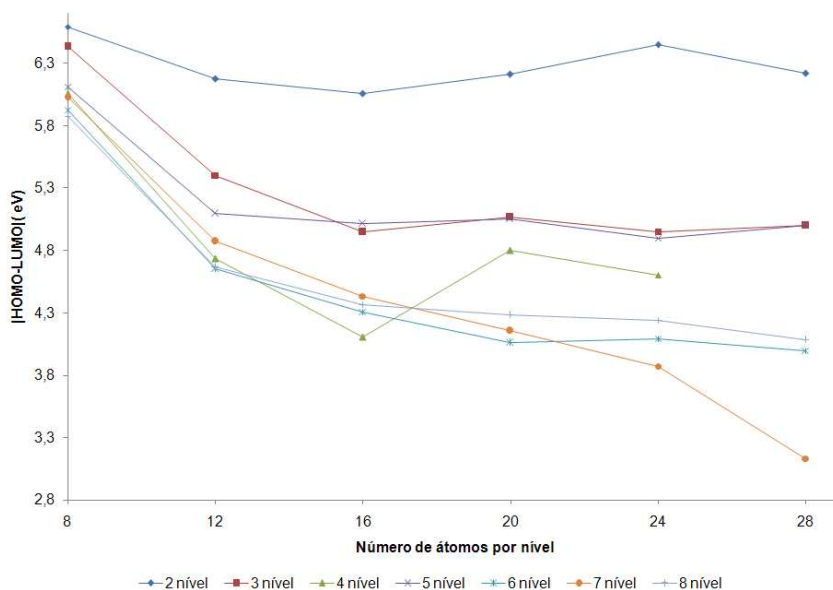


Figura 5.22. Valor de  $|HOMO-LUMO|$  em relação ao número de átomos por nível para nanotubos de carbono  $(2,2)$ ;  $(3,3)$ ;  $(4,4)$ ;  $(5,5)$ ;  $(6,6)$  e  $(7,7)$  utilizando o método semi-empírico MNDO.



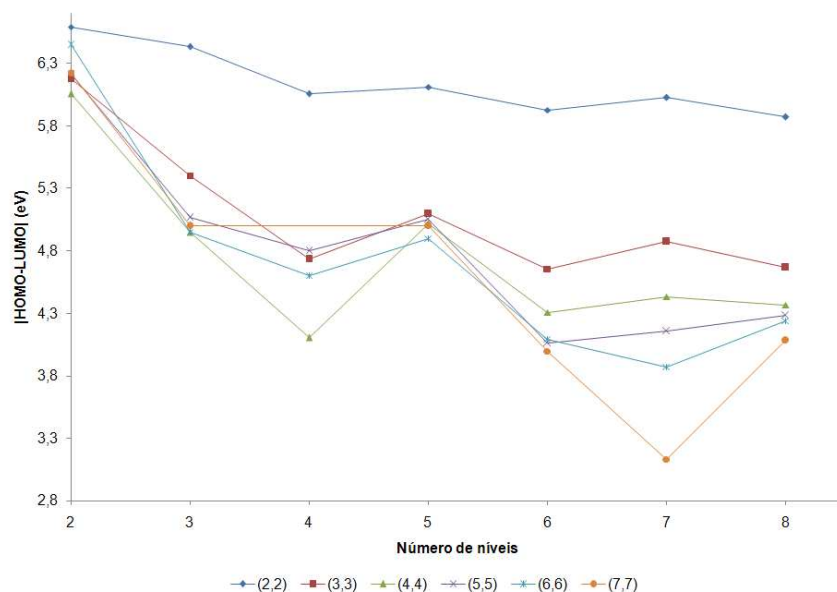


Figura 5.23. Valor de |HOMO-LUMO| em relação ao número de níveis (k) para nanotubos de carbono (2,2); (3,3); (4,4); (5,5); (6,6) e (7,7) utilizando o método semi-empírico MNDO.

Com os gráficos das Figuras 5.22 e 5.23 observou-se a relação entre o |HOMO-LUMO| e o número de átomos por nível e número de níveis de forma separada, na Figura 5.24 os mesmos resultados são ilustrados, com as três variáveis em uma superfície onde pode-se observar o menor valor de |HOMO-LUMO| para o nanotubo com (7,7)<sub>7</sub>.

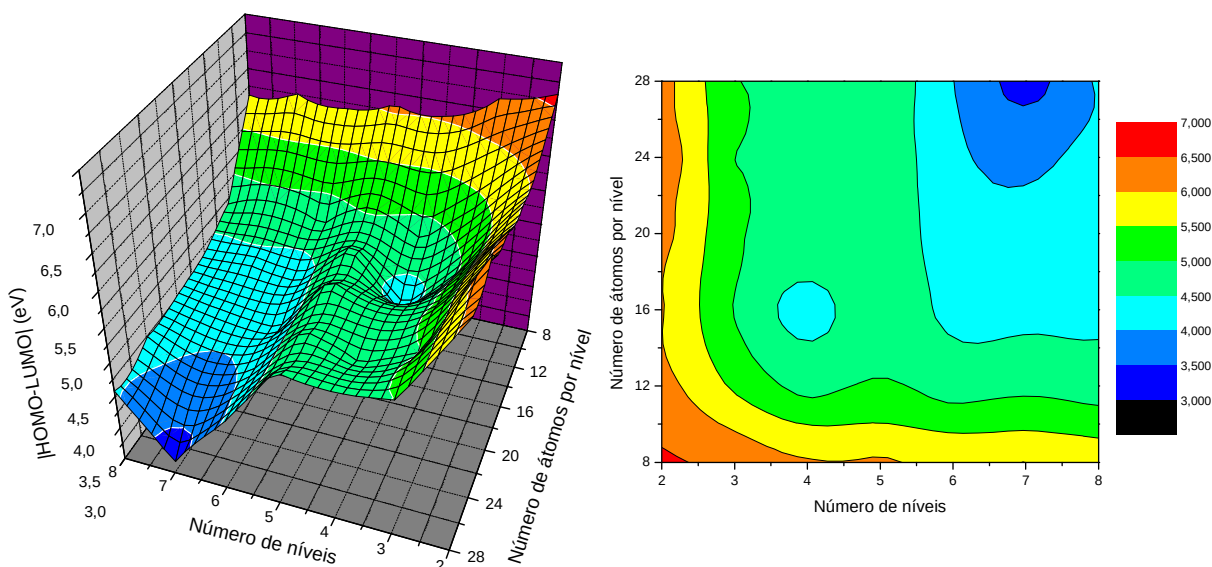


Figura 5.24. Superfície e curva de nível do |HOMO-LUMO| versus o número de níveis e o número de átomos por nível para os nanotubos *armchair* usando o método MNDO.

Os valores de |HOMO-LUMO| apresentados na Figura 5.25 e 5.26 para os nanotubos *zigzag* também diminuem com o aumento do número de níveis, porém,

neste caso para o nanotubo  $(8,0)_8$  encontrou-se o menor valor (2,53 eV), já para a estrutura de maior diâmetro o  $|\text{HOMO-LUMO}|$  convergiu para um valor próximo de 3 eV. Comparando-se os resultados encontrados para as estruturas *armchair* e *zigzag*, os valores para os nanotubos *zigzag* foram menores do que aqueles encontrados para as estruturas *armchair*.

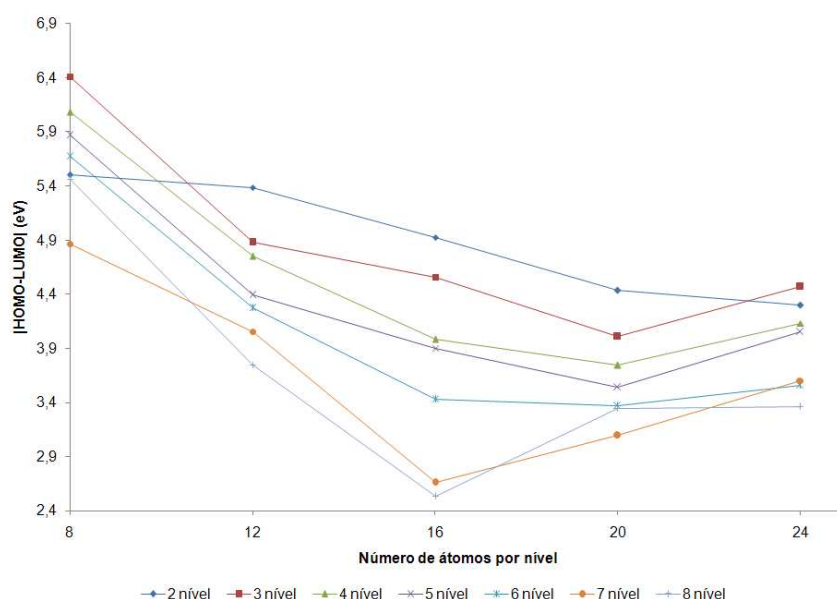


Figura 5.25. Valor de  $|\text{HOMO-LUMO}|$  em relação ao número de átomos por nível para nanotubos de carbono  $(4,0)$ ;  $(6,0)$ ;  $(8,0)$ ;  $(10,0)$  e  $(12,0)$  utilizando o método semi-empírico MNDO.

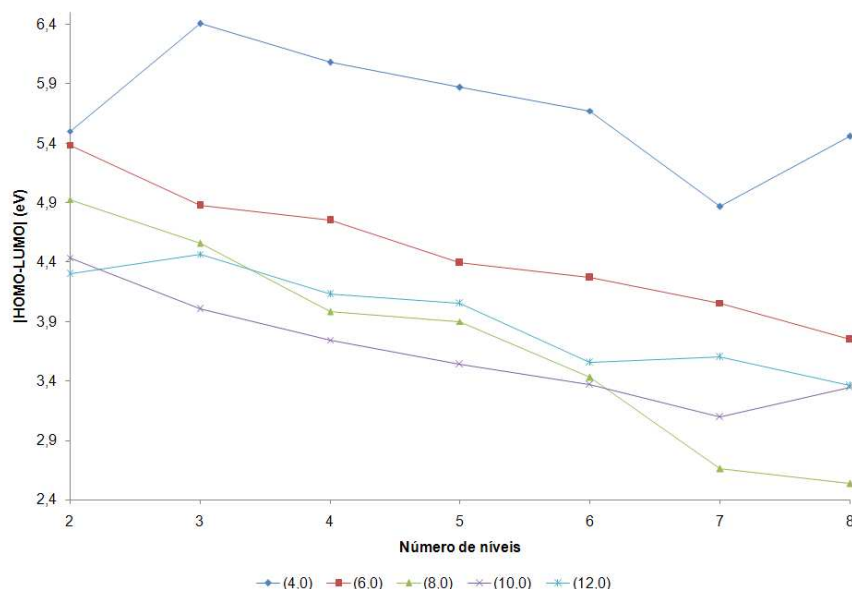


Figura 5.26. Valor de  $|\text{HOMO-LUMO}|$  em relação ao número de níveis ( $k$ ) para nanotubos de carbono  $(4,0)$ ;  $(6,0)$ ;  $(8,0)$ ;  $(10,0)$  e  $(12,0)$  utilizando o método semi-empírico MNDO.

Da mesma forma como foi feito para os nanotubos na configuração *armchair*, representou-se na Figura 5.27, uma superfície do  $|\text{HOMO-LUMO}|$  versus o número

de níveis e o número de átomos por nível, onde pode ser observado o mínimo para o nanotubo  $(8,0)_8$ .

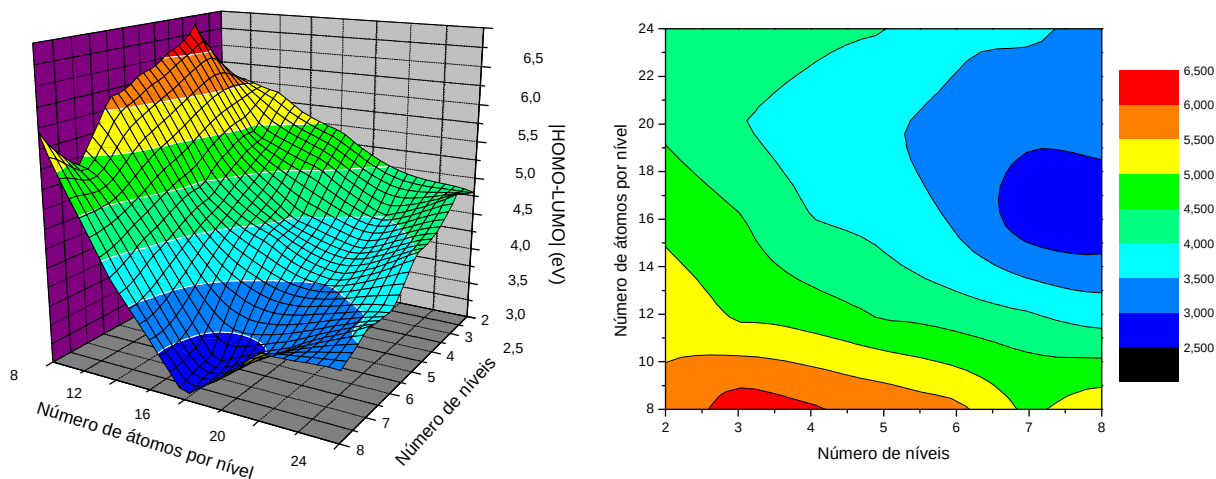


Figura 5.27. Superfície e curva de nível do |HOMO-LUMO| versus o número de níveis e o número de átomos por nível para os nanotubos *zigzag* usando o método MNDO.

Nos cálculos HF/6-31G, os resultados para o |HOMO-LUMO| foram semelhantes aos obtidos com o método semi-empírico MNDO. Os valores encontrados para os nanotubos *armchair* mostraram uma tendência entre 4 e 4,5 eV, conforme mostrado na Figura 5.28. Estes valores foram maiores do que os obtidos como o método MNDO. Para as estruturas *zigzag*, os resultados não mostraram uma convergência, com o valor do |HOMO-LUMO| para a estrutura de maior diâmetro ficando próximo a 2,5 eV como ilustrado na Figura 5.29.

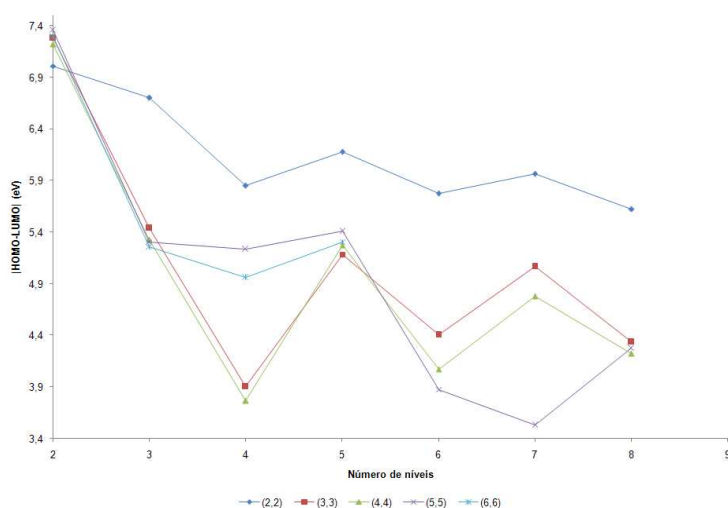


Figura 5.28. Valor de |HOMO-LUMO| em relação ao número de átomos por nível para os nanotubos *armchair* utilizando o método HF/6-31G.

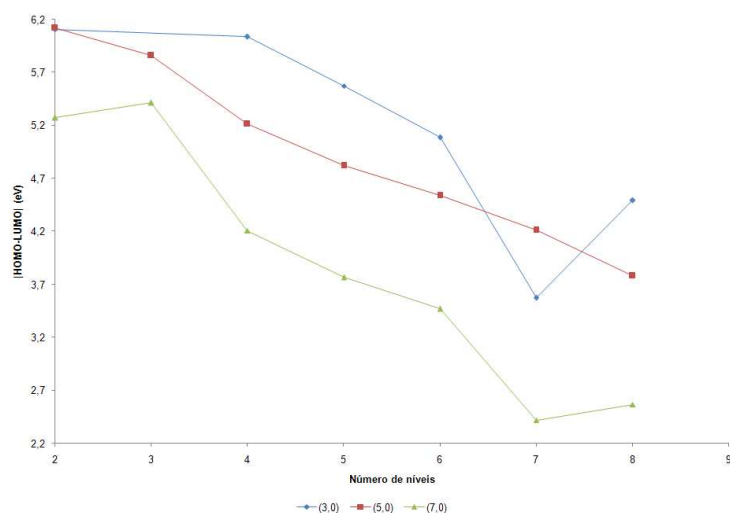


Figura 5.29. Valor de |HOMO-LUMO| em relação ao número de átomos por nível para os nanotubos zigzag utilizando o método HF/6-31G.

Os resultados obtidos com a Teoria do Funcional de Densidade mostraram-se diferentes daqueles encontrados com o método MNDO e HF/6-31G, já que os valores de |HOMO-LUMO| para as estruturas *armchair* convergiram para valores entre 0,39 e 0,80 eV conforme mostrado na Figura 5.30. Na literatura existem resultados obtidos através de métodos de funcional de densidade local, onde estas estruturas apresentam comportamento semicondutor (DRESSELHAUS, M., S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C., 1996), portanto os resultados encontrados estão coerentes aos descritos na literatura. A obtenção experimental do *gap* para as estruturas individuais ainda não é possível devido à dificuldade na obtenção de nanotubos com quiralidades e diâmetros específicos.

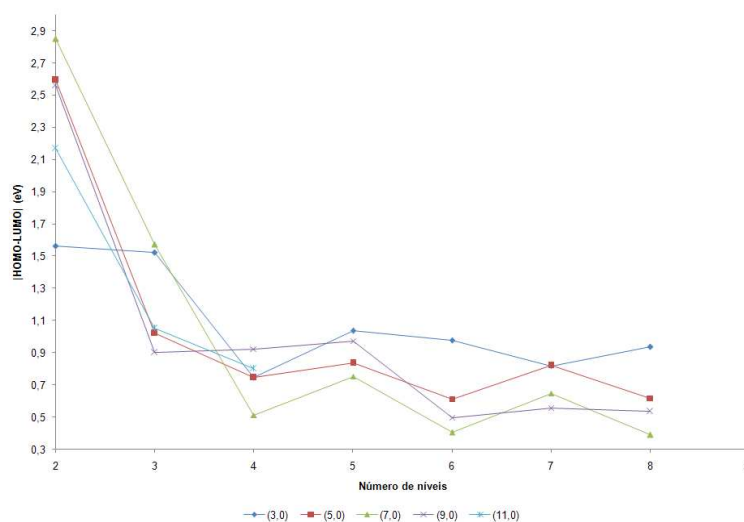


Figura 5.30. Valor de |HOMO-LUMO| em relação ao número de átomos por nível para os nanotubos armchair utilizando a teoria do funcional de densidade.

Os valores de |HOMO-LUMO| para os nanotubos *zigzag* utilizando a teoria do funcional de densidade também foram diferentes daqueles obtidos com os métodos MNDO e HF. Conforme pode ser visualizado na Figura 5.31 para as estruturas (4,0) e (6,0), os valores do |HOMO-LUMO| convergiram para próximo de 0,60 eV, com pouca alteração deste valor com o aumento do número de níveis, já para as estruturas com maior diâmetro: (8,0); (10,0) e (12,0), observou-se uma diminuição no valor desta propriedade com o aumento do número de níveis, obtendo-se um resultado de aproximadamente 0,25 eV para as estruturas (8,0)<sub>6</sub> e (10,0)<sub>6</sub>. Estes resultados também estão coerentes com os mostrados na literatura para cálculos de funcional de densidade local, onde estas estruturas são descritas como semicondutoras (DRESSELHAUS, M., S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C., 1996).

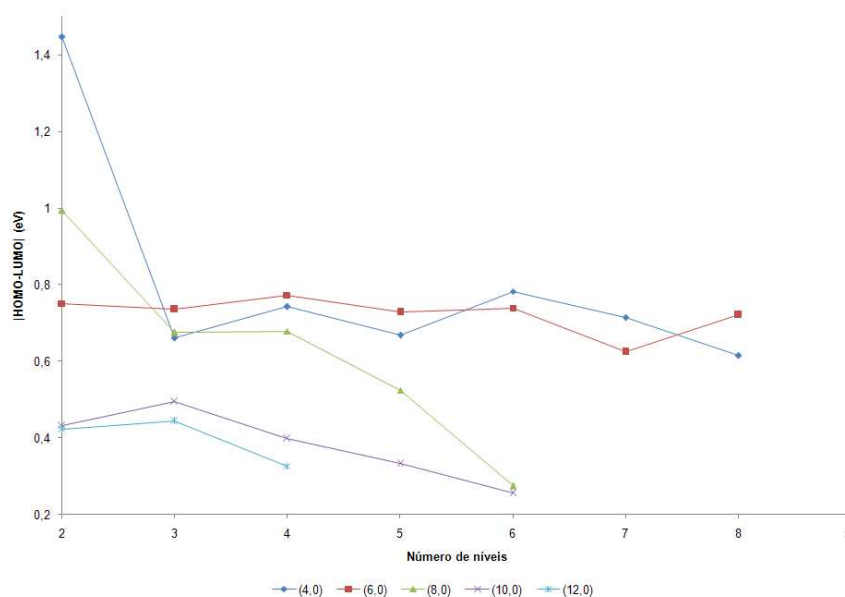


Figura 5.31. Valor de |HOMO-LUMO| em relação ao número de átomos por nível para os nanotubos zigzag utilizando a teoria do funcional de densidade.

#### 5.2.5 – Análise de cargas e dipolo dos nanotubos de carbono

As propriedades eletrônicas dos nanotubos foram analisadas de acordo com a distribuição de cargas de Mulliken entre os átomos pertencentes aos diferentes níveis como foi feito com as distâncias de ligação. A análise foi feita traçando o somatório das cargas de cada nível em um gráfico, conforme representado nas Figuras 5.32 e 5.33 para os nanotubos *armchair* e *zigzag*, respectivamente. Nestes dois gráficos utilizou-se o método semi-empírico MNDO.

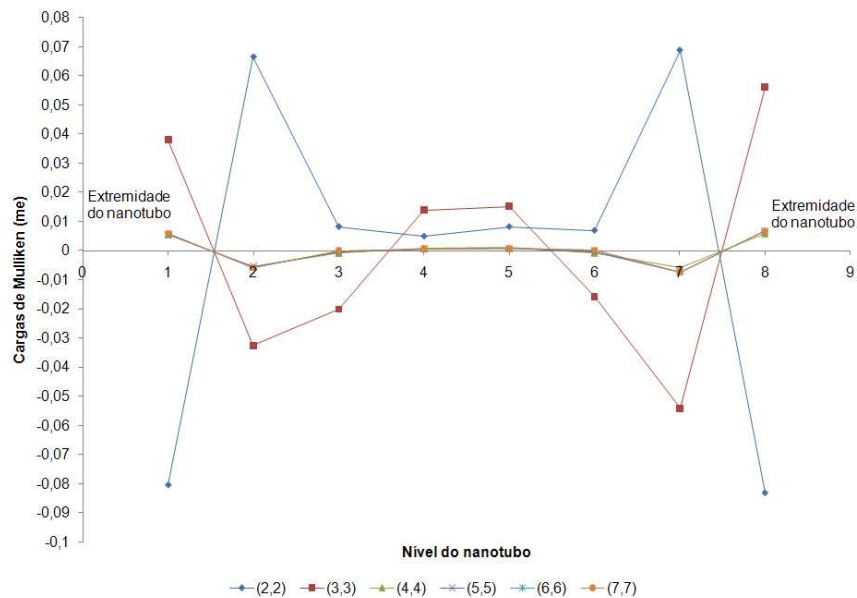


Figura 5.32. Distribuição do somatório de cargas por nível de nanotubos *armchair* utilizando-se o método MNDO.

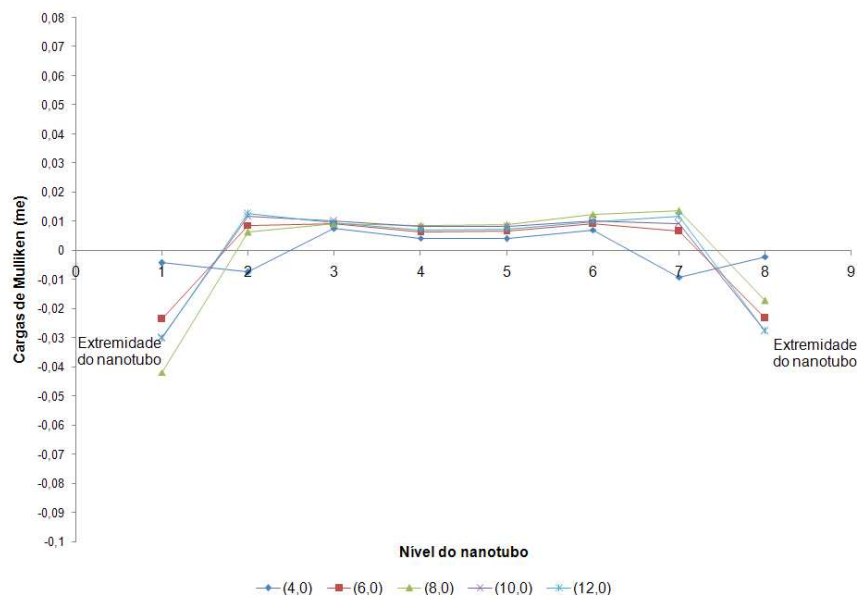


Figura 5.33. Distribuição do somatório de cargas por nível de nanotubos zigzag utilizando-se o método MNDO.

Como os nanotubos de carbono otimizados apresentaram semelhanças estruturais, com as extremidades possuindo distâncias médias menores que o meio, observou-se também uma simetria na distribuição de cargas, onde as extremidades apresentaram uma maior variação e o no meio as cargas médias se mantiveram constantes. Para os nanotubos na configuração *armchair*, as estruturas com menor diâmetro, (2,2) e (3,3), apresentaram maior variação nas cargas, como foi observado também com suas distâncias médias de ligação. Já para os nanotubos maiores, o primeiro e segundo nível das extremidades apresentaram somatórios de cargas positivos e negativos, respectivamente, sendo que a sua soma foi próxima de zero e

com os somatórios de meio praticamente nulos, conforme pode ser visualizado na Figura 5.32.

Para os nanotubos na configuração *zigzag*, observou-se através do gráfico representado na Figura 5.33 que somente o primeiro nível das extremidades apresentou um somatório de cargas negativo, com exceção da estrutura (3,3), que é o menor nanotubo analisado. Os demais níveis apresentaram cargas médias positivas, mas constantes entre um nível e outro como foi observado também para as distâncias médias de ligação dos nanotubos *zigzag*.

Analisando-se também a distribuição individual de cargas nos nanotubos em ambas as configurações, pode-se notar que para as estruturas que apresentam a mesma quantidade de níveis e em cada nível há o mesmo número de átomos, a configuração *zigzag* apresentou uma maior variação de carga comparada com a *armchair*, além de nesta última as cargas do meio variarem menos que aquelas observadas para os nanotubos *zigzag*. Por exemplo, para os nanotubos (6,6)<sub>8</sub> e (12,0)<sub>8</sub>, observou-se conforme representado nas Figuras 5.34 e 5.35 que entre o terceiro e quinto níveis da estrutura *armchair* as cargas oscilaram entre -0,0014 e 0,0025 me, já para o nanotubo *zigzag*, a oscilação ficou entre -0,0703 e 0,0912 me nos mesmos níveis, sendo a menor oscilação observada no quinto nível. Estas oscilações maiores de cargas nos nanotubos *zigzag* indicam que é necessário uma maior quantidade de níveis nesta configuração para que haja estabilização desta estrutura, o que está de acordo com os resultados de estabilidade obtidos, em que o nanotubo nesta configuração estabiliza-se mais rapidamente com o aumento do número de níveis.

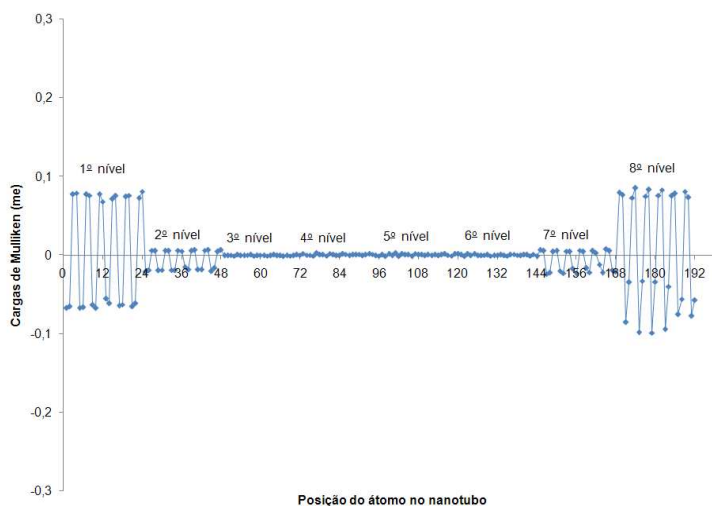


Figura 5.34. Distribuição de cargas individuais utilizando-se o método MNDO em um nanotubo (6,6)<sub>8</sub>.

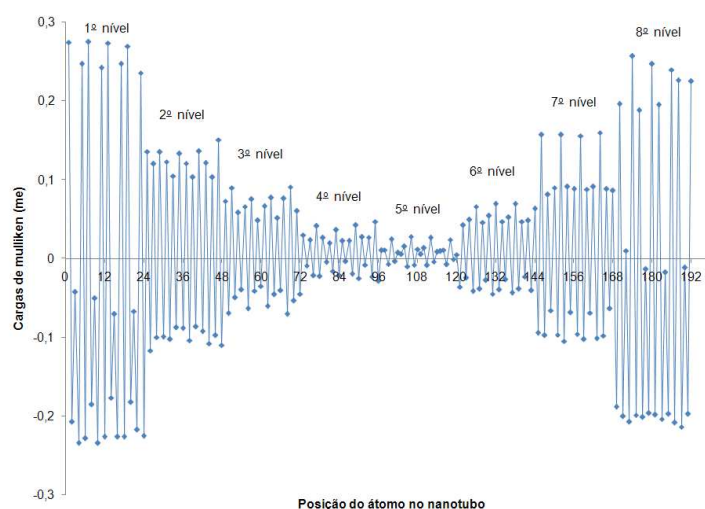


Figura 5.35. Distribuição de cargas individuais utilizando-se o método MNDO em um nanotubo (12,0)<sub>8</sub>.

Com os resultados dos somatórios das cargas por nível, número de átomos por nível e número de níveis para as configurações *armchair* e *zigzag* foram construídas superfícies relacionando estes dados conforme mostrado nas Figuras 5.36 e 5.37 para os nanotubos *armchair* e *zigzag*, respectivamente. Nestes gráficos pode-se observar que quando aumenta-se o diâmetro, ocorre uma estabilização das cargas no meio da estrutura, onde para os nanotubos *armchair* estas cargas estão próximas de 0 me e para os *zigzag* próximas de 0,01 me.



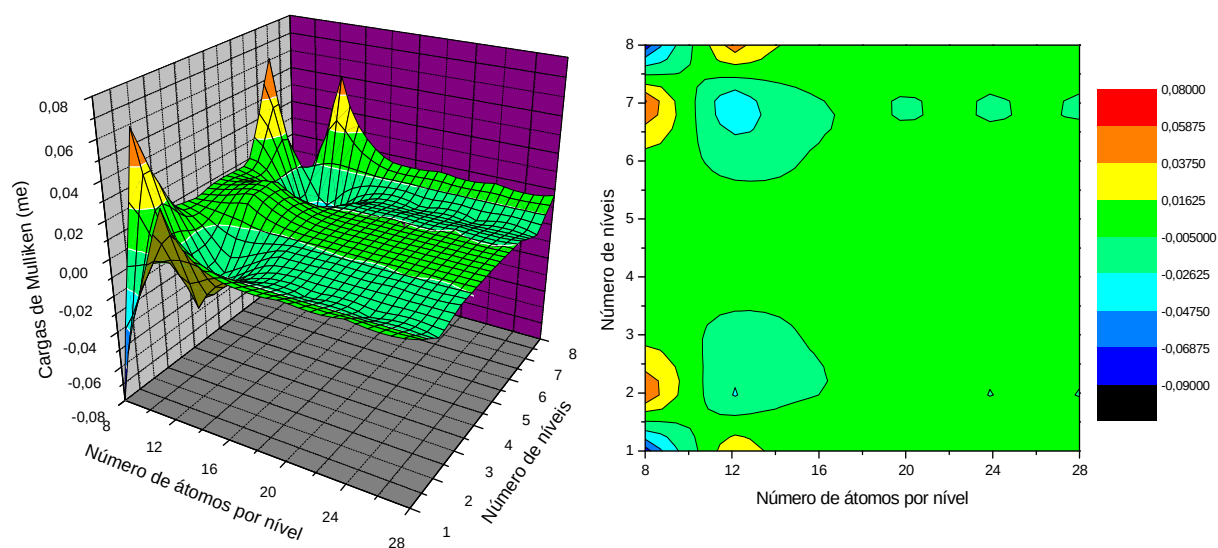


Figura 5.36. Relação entre as cargas de Mulliken, número de átomos por níveis e número de níveis para os nanotubos de carbono *armchair*, utilizando-se o método MNDO.

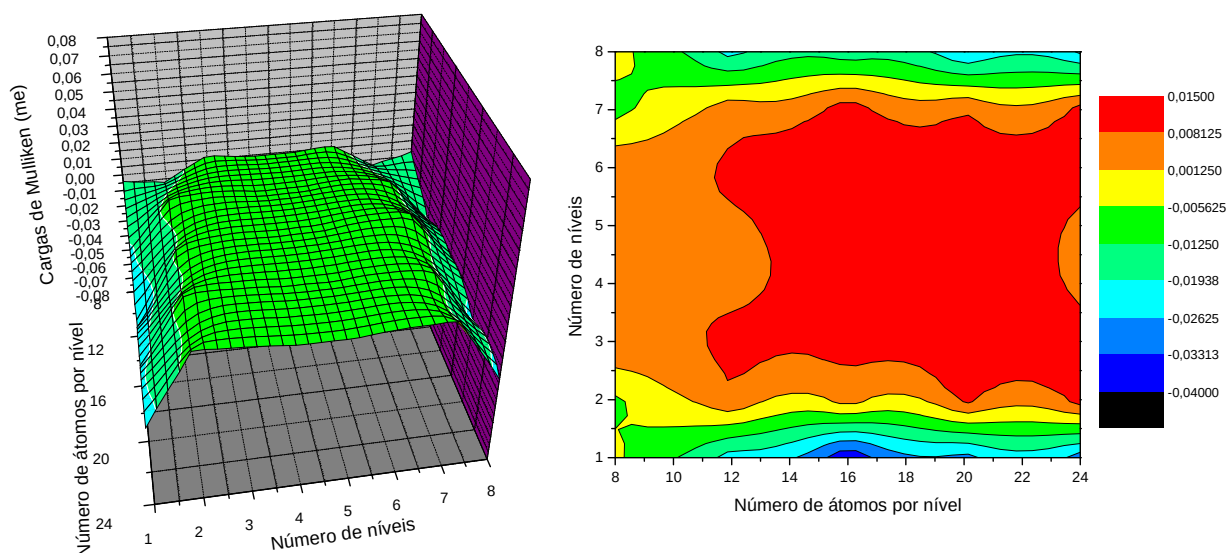


Figura 5.37. Relação entre as cargas de Mulliken, número de átomos por níveis e número de níveis para os nanotubos de carbono *zigzag*, utilizando-se o método MNDO.

Nos resultados obtidos pelo método HF/6-31G para os nanotubos de carbono também observou-se a distribuição do somatório das cargas por nível nas estruturas com configuração *armchair*, onde as extremidades apresentaram-se negativas e no meio ocorreu uma oscilação entre e níveis positivos e negativos, mas todos próximos de 0 (entre -0,00256 e 0,00456 me) conforme pode ser observado na Figura 5.38. Para os nanotubos *zigzag*, a oscilação foi maior, como ilustrado na Figura 5.39, com as extremidades negativas e o meio das estruturas apresentando

as cargas positivas e nos níveis mais internos a variação entre estas cargas diminuem.

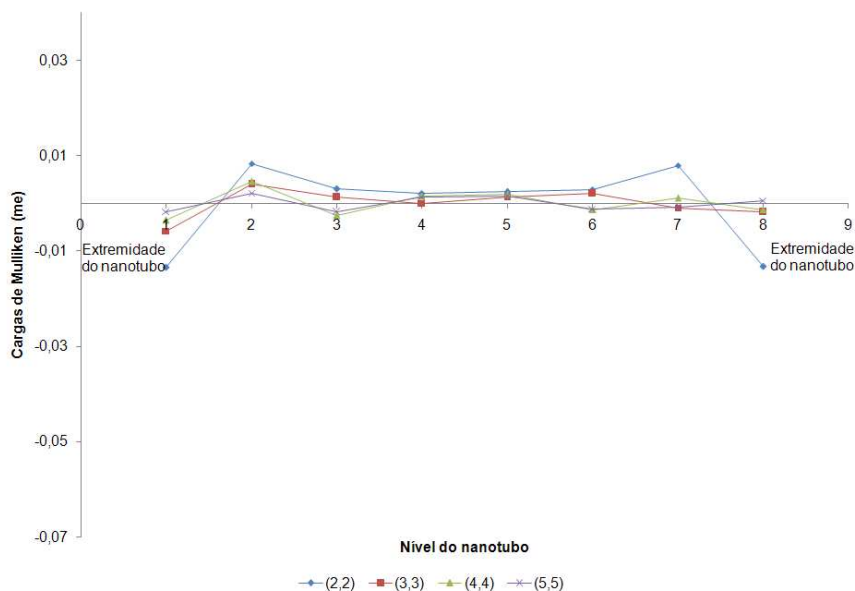


Figura 5.38. Distribuição do somatório de cargas por nível de nanotubos armchair utilizando-se o método HF/6-31G.

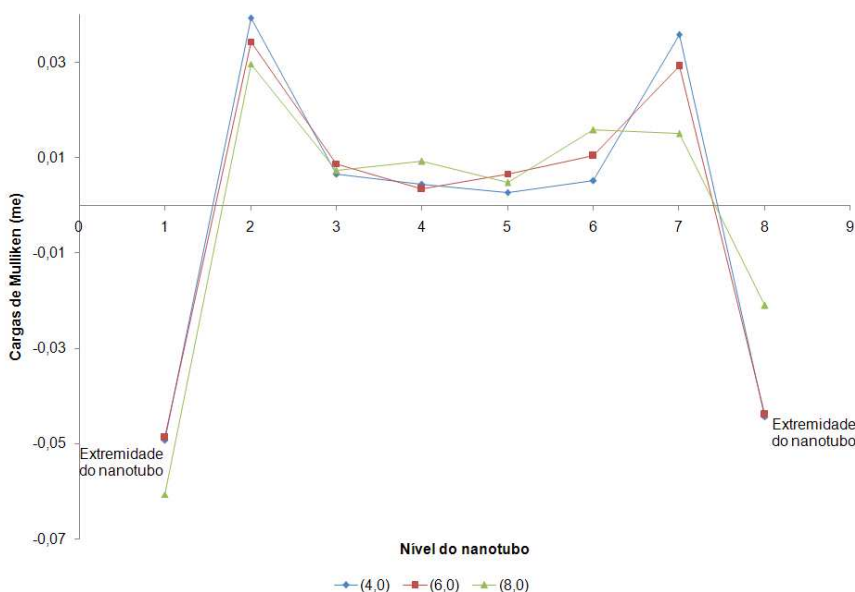


Figura 5.39. Distribuição do somatório de cargas por nível de nanotubos zigzag utilizando-se o método HF/6-31G.

A relação entre o número de níveis e as cargas de Mulliken obtidas através da teoria do funcional de densidade com a função de base 6-31G foi semelhante à encontrada com o método HF/6-31G como pode se observado nas Figuras 5.40 e 5.41 para os nanotubos *armchair* e *zigzag*, onde para a estrutura *armchair* os primeiros níveis apresentaram os maiores somatórios de cargas e negativas e os demais próximos de 0 (entre -0,00047 e 0,014043). Para as estruturas *zigzag* o

resultado também foi semelhante, com a soma das cargas do primeiro nível negativa e as demais positivas, variando próximo de 0. Em ambos os métodos *ab initio* e no semi-empírico MNDO, a oscilação de cargas dos nanotubos *zigzag* é maior, o que está relacionado com a maior instabilidade das estruturas nesta configuração obtidas com este modelo e também através de dados teóricos reportados na literatura (PONOMARENKO, et al., 2003).

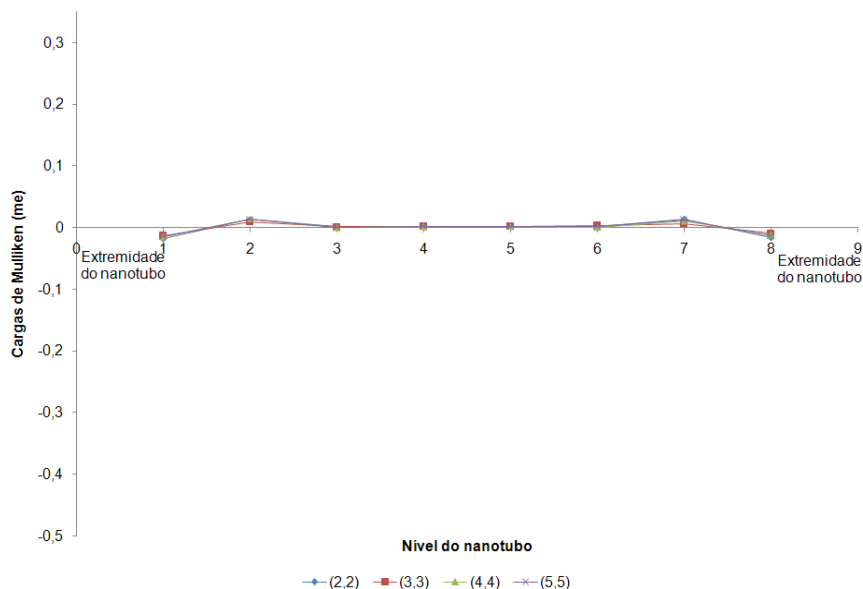


Figura 5.40. Distribuição do somatório de cargas por nível de nanotubos armchair utilizando-se o método B3LYP/6-31G.

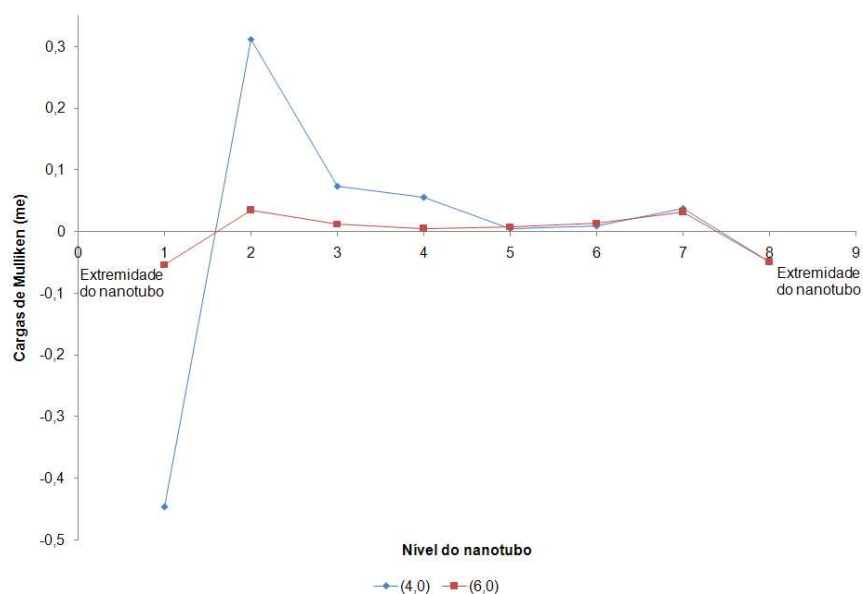


Figura 5.41. Distribuição do somatório de cargas por nível de nanotubos zigzag utilizando-se o método B3LYP/6-31G.

Analisando-se o momento de dipolo dos nanotubos nas configurações *armchair* e *zigzag*, pode-se verificar que para todos os métodos utilizados as

estruturas são apolares com dipolos maiores nos nanotubos *zigzag* conforme pode ser visualizado na Tabela 5.6 para o método MNDO. Os modelos dos nanotubos construídos inicialmente com todas as distâncias iguais a 1,44 Å possuem dipolo igual a zero, à medida que as otimizações são feitas ocorre aumento do momento de dipolo para a configuração *armchair*, já na *zigzag*, observa-se um aumento até o nanotubo (8,0)<sub>8</sub>, para estruturas com maior diâmetro este dipolo é diminuído.

**Tabela 5.6. Momento de dipolo dos nanotubos de carbono *armchair* e *zigzag* calculados utilizando-se o método MNDO.**

| Nanotubos <i>armchair</i> | Dipolos (Debye) | Nanotubos <i>zigzag</i> | Dipolos (Debye) |
|---------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
| (2,2) <sub>8</sub>        | 0,059           | (4,0) <sub>8</sub>      | 0,131           |
| (3,3) <sub>8</sub>        | 0,194           | (6,0) <sub>8</sub>      | 1,000           |
| (4,4) <sub>8</sub>        | 0,294           | (8,0) <sub>8</sub>      | ---             |
| (5,5) <sub>8</sub>        | 0,534           | (10,0) <sub>8</sub>     | 4,113           |
| (6,6) <sub>8</sub>        | 0,549           | (12,0) <sub>8</sub>     | 0,662           |
| (7,7) <sub>8</sub>        | 0,872           | ---                     | ---             |

### 5.3 – Os nanotubos de germânio e silício

Os nanotubos de germânio e silício estudados também apresentam configurações *armchair* e *zigzag* e as otimizações foram feitas da mesma forma que para as estruturas de carbono, só que aqui a distância inicial utilizada foi de 2,25 e 1,95 Å para as estruturas de germânio e silício, respectivamente. Os nanotubos foram analisados de acordo com a estabilidade entre as duas configurações, as variações de energia com o aumento do número de níveis, o |HOMO-LUMO|, a distribuição de cargas e as distâncias otimizadas entre os átomos.

As energias totais para os nanotubos de germânio *armchair* (2,2); (3,3); (4,4); (5,5); (6,6) e (7,7) e *zigzag* (4,0); (6,0); (8,0); (10,0); (12,0) e (14,0) utilizando-se o método MNDO estão representadas na Tabela 5.7.

**Tabela 5.7. Energias totais em elétron-volts (eV) dos nanotubos de germânio (2,2)<sub>2 a 8</sub>, (3,3)<sub>2 a 8</sub>, (4,4)<sub>2 a 8</sub>, (5,5)<sub>2 a 8</sub>, (6,6)<sub>2 a 8</sub>, (7,7)<sub>2 a 8</sub>, (4,0)<sub>2 a 8</sub>, (6,0)<sub>2 a 8</sub>, (8,0)<sub>2 a 8</sub>, (10,0)<sub>2 a 8</sub>, (12,0)<sub>2 a 8</sub> e (14,0)<sub>2 a 8</sub> utilizando-se o método semi-empírico MNDO.**

| Nº de níveis | E <sub>Nanotubo(2 ,2)</sub> | E <sub>Nanotubo(3 ,3)</sub> | E <sub>Nanotubo(4 ,4)</sub> | E <sub>Nanotubo(5 ,5)</sub>  | E <sub>Nanotubo(6 ,6)</sub>  | E <sub>Nanotubo(7 ,7)</sub>  |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| k=2          | -1245,36104                 | -1868,06127                 | -2492,47833                 | -3116,62695                  | -3740,32530                  | -4358,63050                  |
| k=3          | -1870,04488                 | -2810,66841                 | -3750,51611                 | -4690,23470                  | -5629,10889                  | -6567,58569                  |
| k=4          | -2496,62786                 | -3753,75665                 | -5008,71185                 | -6254,20525                  | -7517,62788                  | -8771,68996                  |
| k=5          | -3122,41562                 | -4696,08053                 | -6267,08853                 | ---                          | -9406,59536                  | -10958,13146                 |
| k=6          | -3748,64942                 | -5638,51342                 | -7525,49706                 | -9410,89635                  | -11295,49468                 | -13179,97784                 |
| k=7          | -4375,16007                 | -6576,06243                 | -8772,14281                 | -10984,54473                 | -13184,22901                 | -15384,08102                 |
| k=8          | -5001,76460                 | -7524,21140                 | -10042,29043                | -12558,32847                 | -15073,54799                 | -17587,75862                 |
| Nº de níveis | E <sub>Nanotubo(4 ,0)</sub> | E <sub>Nanotubo(6 ,0)</sub> | E <sub>Nanotubo(8 ,0)</sub> | E <sub>Nanotubo(10 ,0)</sub> | E <sub>Nanotubo(12 ,0)</sub> | E <sub>Nanotubo(14 ,0)</sub> |
| k=2          | -1243,84452                 | -1862,77271                 | -2483,27446                 | -3104,00301                  | -3726,31679                  | -4349,15750                  |
| k=3          | -1867,79138                 | -2808,20831                 | -3742,73005                 | ---                          | -5613,31654                  | -6550,64081                  |
| k=4          | -2495,28741                 | -3749,39965                 | -4996,64082                 | -6253,17836                  | -7503,99860                  | -8757,65666                  |
| k=5          | -3123,84240                 | -4692,21190                 | -6260,03687                 | -7822,66227                  | -9380,49024                  | -10948,43908                 |
| k=6          | -3747,82501                 | -5636,92440                 | ---                         | -9393,84158                  | -11269,79773                 | -13152,52974                 |
| k=7          | -4375,25522                 | -6579,21859                 | -8777,68741                 | ---                          | -13163,63835                 | -15355,33680                 |
| k=8          | -5002,83329                 | -7522,39312                 | ---                         | -12539,58489                 | ---                          | -17561,33008                 |

Para fazer a análise da estabilidade entre as configurações *armchair* e *zigzag*, colocou-se em um gráfico conforme mostrado na Figura 5.42 a diferença entre a energia total do nanotubo na configuração *armchair* e *zigzag* com mesmo número de átomos e em relação ao número de níveis. Observou-se que para todas as estruturas estudadas, até o terceiro nível a configuração *armchair* é a mais estável e que a partir dos nanotubos com 16 átomos por nível, (4,4) e (8,0), o aumento do número de níveis leva a um aumento da estabilidade da configuração *zigzag*, já para os nanotubos com maiores diâmetros o incremento do número de níveis levou a um aumento de estabilidade da estrutura *armchair* em relação a *zigzag*.

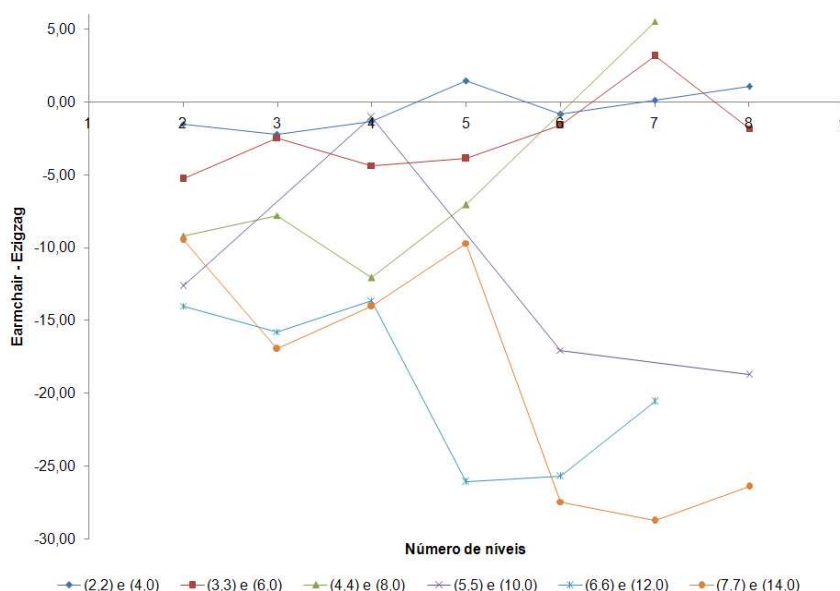


Figura 5.42. Relação entre a diferença de energia dos nanotubos de germânio *armchair* e *zigzag* ( $E_{armchair} - E_{zigzag}$ ) com o número de níveis dos nanotubos utilizando-se o método MNDO.

Para os nanotubos de germânio observou-se também uma variação entre as distâncias médias das extremidades e do meio, sendo que para a estrutura *armchair* conforme representado na Figura 5.43, a distância de uma das extremidades tende a ser menor (entre 2,212 e 2,218 Å), já as demais ficam entre 2,234 e 2,238 Å. Novamente o método compensa as valências livre nas extremidades dos nanotubos, diminuindo as distâncias de ligação. Para os nanotubos *zigzag* notou-se que a distância média dos nanotubos com maior número de átomos por nível (6,0); (10,0) e (14,0) ficou entre 2,257 e 2,273 Å, já para a estrutura (4,0) a diferença entre as distâncias do meio e das extremidades foi mais acentuada, conforme pode ser visualizado no gráfico da Figura 5.44.

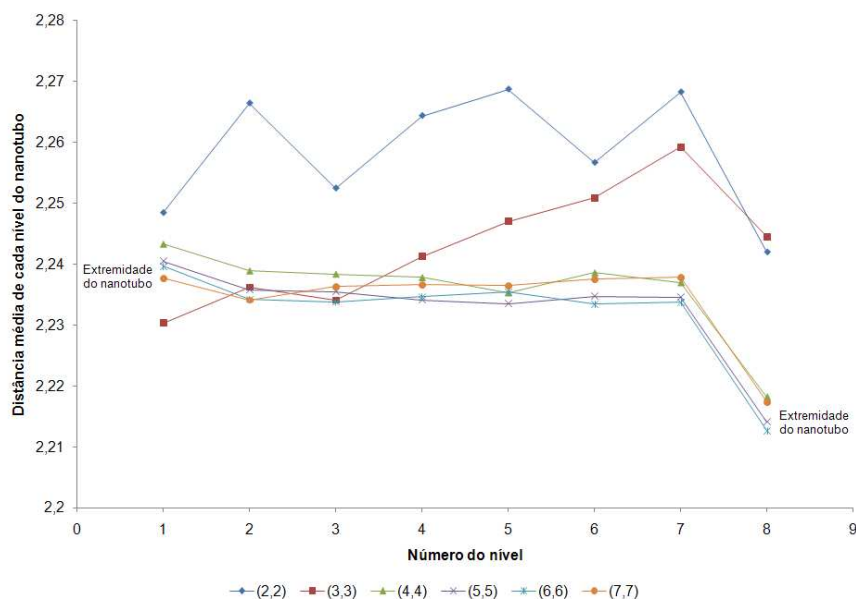


Figura 5.43. Distribuição média de distâncias por nível para os nanotubos de germânio armchair  $(2,2)_8$ ;  $(3,3)_8$ ;  $(4,4)_8$ ;  $(5,5)_8$ ;  $(6,6)_8$  e  $(7,7)_8$ .

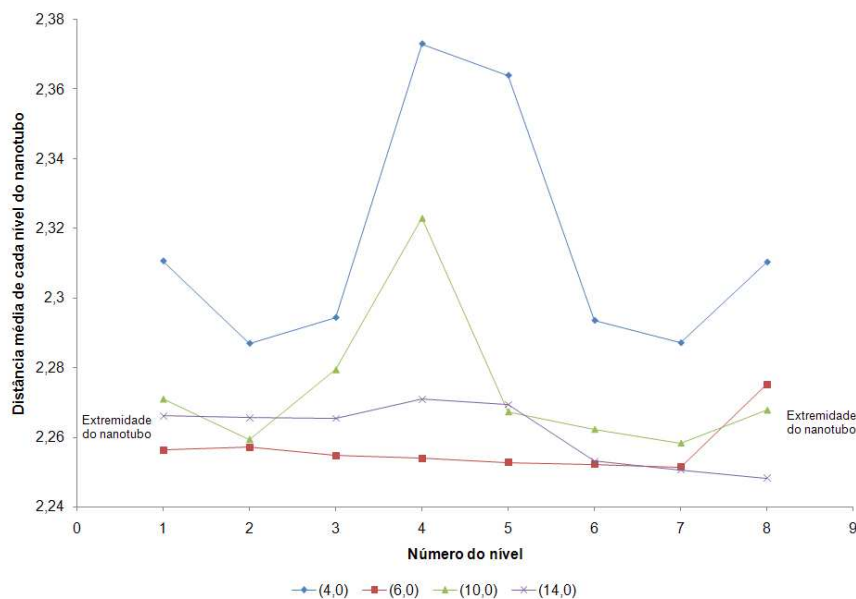


Figura 5.44. Distribuição média de distâncias por nível para os nanotubos zigzag  $(4,0)_8$ ;  $(6,0)_8$ ;  $(10,0)_8$  e  $(14,0)_8$ .

Analisando-se o  $|\text{HOMO-LUMO}|$  dos nanotubos de germânio *armchair* obtidos através dos cálculos MNDO como mostrado na Figura 5.45, observou-se uma tendência para valores entre 5,41 e 5,51 eV, além disso, pode-se notar que a variação desta propriedade com o aumento do diâmetro e do número de níveis foi no máximo de 1,66 %. Este valor de  $|\text{HOMO-LUMO}|$  pode ser um indício de que estas estruturas apresentam propriedades isolantes. Comparado com os nanotubos de carbono *armchair*, as estruturas de germânio possuem valores de  $|\text{HOMO-LUMO}|$

maiores e sofrem menores alterações quando mais níveis são adicionados ao nanotubo.

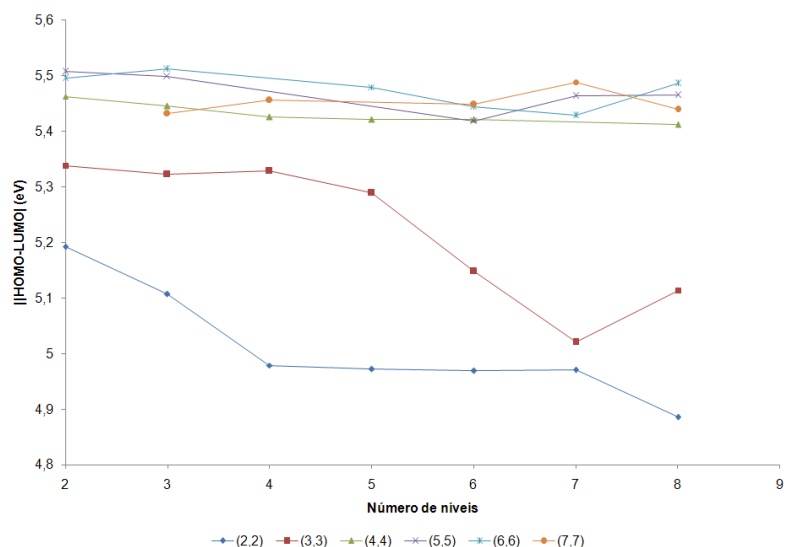


Figura 5.45. Valor de |HOMO-LUMO| em relação ao número de níveis (k) para nanotubos de germânio (2,2); (3,3); (4,4); (5,5); (6,6) e (7,7) utilizando o método semi-empírico MNDO.

Para os nanotubos na configuração *zigzag* observou-se variação no |HOMO-LUMO| quando foram aumentados o número de níveis e o diâmetro da estrutura como ilustrado na Figura 5.46. Houve uma convergência para valores entre 2,64 e 3,20 eV, desta forma, este valor de |HOMO-LUMO| pode indicar que os nanotubos de germânio na configuração *zigzag* possuem propriedades semicondutoras e com valores próximos aos encontrados para os nanotubos de carbono nesta configuração (próximos de 3 eV).

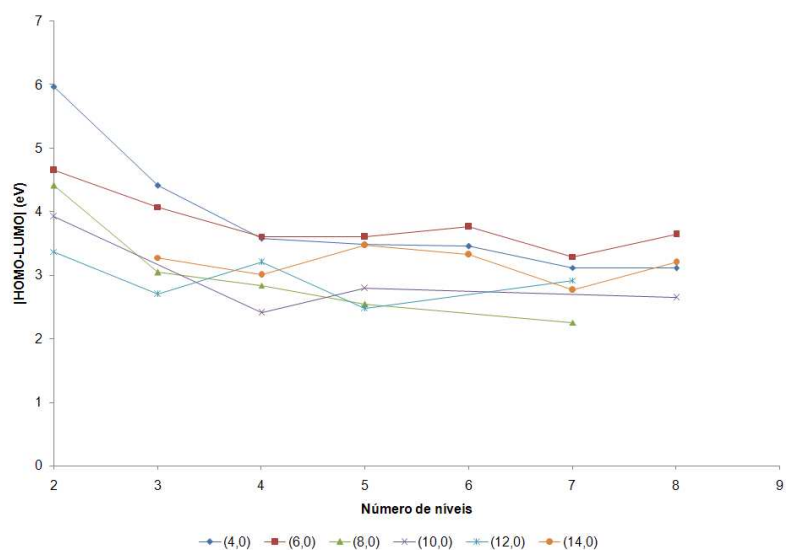


Figura 5.46. Valor de |HOMO-LUMO| em relação ao número de níveis (k) para nanotubos de germânio (4,0); (6,0); (8,0); (10,0); (12,0) e (14,0) utilizando o método semi-empírico MNDO.

Da mesma forma como foi feito para o nanotubo de carbono, as propriedades eletrônicas dos nanotubos de germânio foram analisadas através do somatório das cargas de Mulliken entre os níveis, como mostrado nas Figuras 5.47 e 5.48 para as estruturas *armchair* e *zigzag*, respectivamente. Pode-se observar um comportamento semelhante ao da distribuição das distâncias médias, onde na configuração *armchair*, na extremidade que apresentou menores distâncias, a variação de carga é maior do que no restante do nanotubo. Para as estruturas *zigzag*, com o meio apresentando distâncias maiores e neste caso o somatório das cargas positivas e as extremidades com distâncias menores e cargas negativas. Além disso, verifica-se também, uma maior variação de carga no nanotubo *zigzag* (-0,36 a 0,41 me) em relação ao *armchair* (-0,06 a 0,1 me), isto pode ocorrer devido a maior oscilação das distâncias entre os níveis nos nanotubos *zigzag* como foi observado na Figura 5.44. Comparando-se com os nanotubos de carbono analisados, a configuração *zigzag* do germânio também apresentou maiores oscilações, estando relacionado com a maior instabilidade desta configuração. As estruturas de germânio apresentaram maiores variações de cargas comparadas com os nanotubos de carbono.

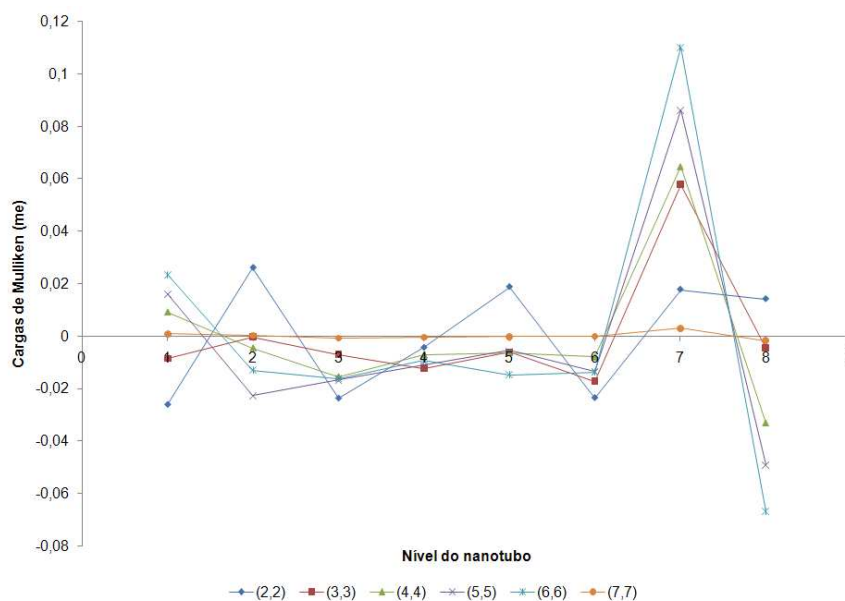


Figura 5.47. Distribuição do somatório de cargas por nível de nanotubos de germânio *armchair* utilizando-se o método MNDO.



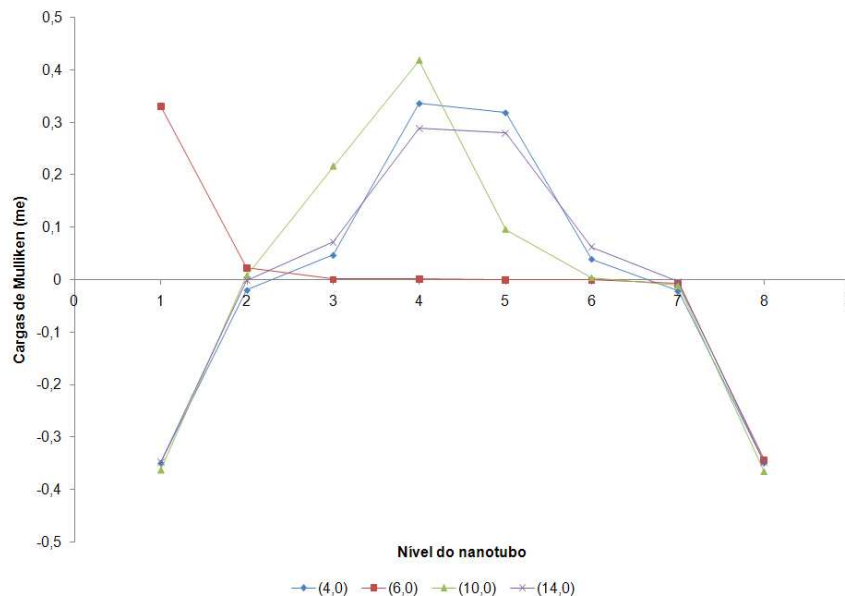


Figura 5.48. Distribuição do somatório de cargas por nível de nanotubos de germânio zigzag utilizando-se o método MNDO.

Os resultados obtidos para os nanotubos de germânio usando os métodos *ab initio* HF e DFT com a base 6-31G, mostrou-se semelhante aos encontrados com o método MNDO para a distribuição de cargas e estabilidade, com o nanotubos na configuração *armchair* mais estáveis que os *zigzag*. Com relação as cargas médias por nível, observou-se que as extremidades apresentaram-se negativas e os meios com as cargas constantes, positivas e próximas de zero.

Analisando-se os resultados  $|HOMO-LUMO|$  obtidos com o método DFT conforme verificado por SEIFERT, et al. para estruturas tubulares de germânio utilizando este mesmo método, que esta propriedade sofre alterações em função do diâmetro. Os valores encontrados com este método ficaram entre 0,28 e 0,31 eV para os nanotubos de germânio estudados. Os resultados obtidos com o método HF/6-31G também mostraram dependência do  $|HOMO-LUMO|$ , convergindo para valores entre 1,70 e 2,40 eV. Ambos os métodos indicam que estes nanotubos de germânio apresentam propriedades semicondutoras, como mostrado nos estudos teóricos de SEIFERT, et al.

Com relação aos nanotubos de silício, pode-se observar conforme reportado na literatura por ZHANG, et al. e KAN, et al. que estas estruturas possivelmente se estabilizem na configuração *armchair*. Durante a realização dos cálculos verificou-se uma dificuldade na convergência dos cálculos para a configuração *zigzag*, obtendo-se desta forma resultados para os *armchair*, onde verificou-se que algumas destas

estruturas sofreram o fechamento em uma das extremidades, com a estabilização do sistema, como ilustrado na Figura 5.49 para o nanotubo  $(3,3)_5$ .

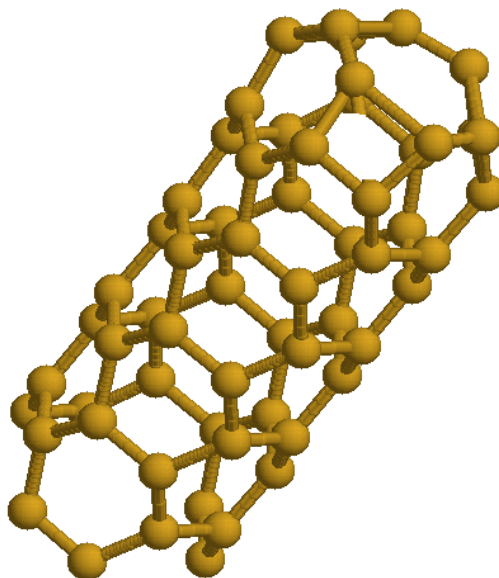


Figura 5.49. Nanotubo de silício  $(3,3)_5$  com uma de suas extremidades fechada pela otimização, usando-se o método MNDO.

Analisando-se as distâncias médias de ligação, observou-se que o aumento do diâmetro dos nanotubos de silício *armchair* levou a uma estabilização das distâncias médias por nível, ficando próxima a 1,94 Å para o nanotubo  $(4,4)_8$ , conforme pode ser visualizado na Figura 5.50.

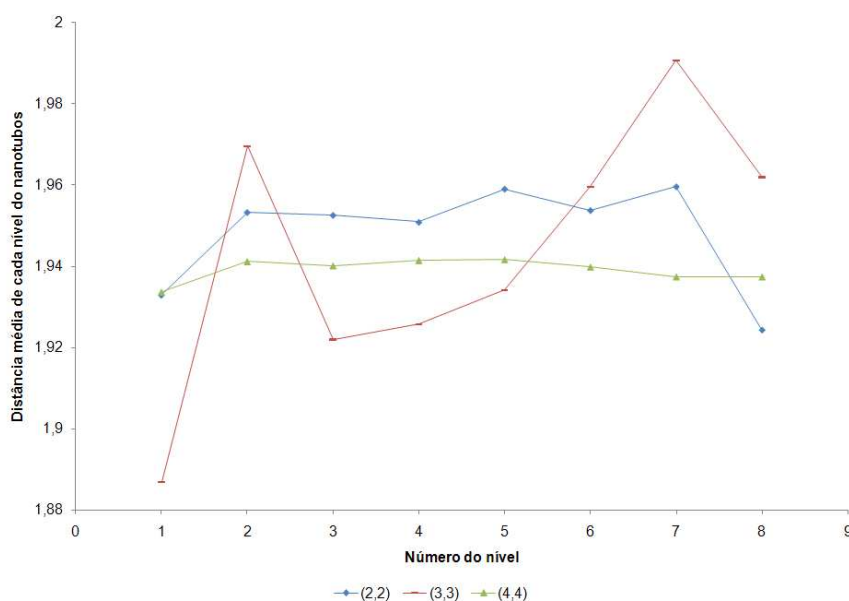


Figura 5.50. Distribuição média de distâncias por nível para os nanotubos de silício *armchair*  $(2,2)_8$ ;  $(3,3)_8$  e  $(4,4)_8$ .

Analisando-se o |HOMO-LUMO| obtido com o método MNDO, encontrou-se valores entre 5 e 6 eV para os nanotubos com maiores diâmetros, já para os métodos *ab initio* observou-se valores próximos de 3 eV e entre 0,2 e 0,6 eV utilizando-se o método HF/6-31G e B3LYP/6-31G, respectivamente.

## 6 – CONCLUSÕES

O algoritmo utilizado na geração das coordenadas espaciais mostrou-se eficaz, com as etapas de otimização sendo suficientes para encontrar um mínimo de energia como foi observado para as frequências positivas encontradas. Analisando-se às distâncias de ligação, os nanotubos de carbono, germânio e silício apresentaram variações entre as distâncias das extremidades e do meio, sendo que o método compensou as valências livres destas extremidades, diminuindo a distância de ligação das pontas.

Com relação aos nanotubos de carbono pode-se observar que:

- A configuração *armchair* mostrou-se mais estável para os resultados obtidos com o método semi-empírico e *ab initio*;
- Ocorre a estabilização dos nanotubos quando aumenta-se o número de níveis;
- Analisando-se a distribuição do somatório de cargas, observou-se que nas duas configurações ocorre maior variação de cargas nas extremidades. Para as estruturas na configuração *armchair*, ocorre uma menor oscilação, com as cargas médias do meio próximo de 0 e para os *zigzag*, as cargas do meio apresentam-se positivas, indicando que a estrutura *zigzag* necessita de maior número de níveis para estabilizar-se;
- O aumento do diâmetro e do número de níveis dos nanotubos *armchair* e *zigzag* levou a uma variação no |HOMO-LUMO|, com os menores valores encontrados para o método semi-empírico referentes aos nanotubos  $(7,7)_8$  e  $(8,0)_8$ . Para os cálculos *ab initio* Hartree Fock, o |HOMO-LUMO| apresentou resultados semelhantes aos encontrados com o semi-empírico, convergindo para valores próximos de 3 eV, já com o DFT, o |HOMO-LUMO| apresentou-se menor que 1 eV para ambas as configurações;
- O dipolo dos nanotubos de carbono *zigzag* mostraram-se superiores aos do *armchair*.

Com relação aos nanotubos de germânio observou-se que:

- Todas as estruturas na configuração *armchair* com mais de 16 átomos por nível são as mais estáveis que as *zigzag*;

- O comportamento das cargas e das distâncias médias mostrou-se semelhante. Para os nanotubos *armchair* as oscilações destas duas propriedades ocorreram mais intensamente em uma das extremidades. Para os nanotubos *zigzag* ocorreram variações de distâncias e cargas no meio e nas extremidades.
- Os valores de |HOMO-LUMO| obtidos com o método MNDO, mostraram-se constantes com o aumento do número de níveis e diâmetro, convergindo para resultados entre 5,41 e 5,51 eV para o nanotubos *armchair*. Nos nanotubos *zigzag* houve alteração do |HOMO-LUMO| com o aumento do tamanho do nanotubo e foram obtidos valores entre 2,64 e 3,20 eV. Os valores encontrados com o método HF/6-31G ficaram entre 1,70 e 2,40 eV e com o DFT entre 0,28 e 0,31 eV.

Com relação aos nanotubos de silício observou-se que:

- Durante a realização dos cálculos verificou-se uma dificuldade na convergência dos cálculos para a configuração *zigzag*;
- Algumas estruturas *armchair* depois de otimizadas apresentaram uma de suas extremidades fechada, aumentando desta forma a estabilidade;
- O |HOMO-LUMO| dos nanotubos *armchair* obtidos com o método MNDO apresentou valores entre 5 e 6 eV para os nanotubos com maiores diâmetros, já para os métodos *ab initio*, observou-se valores próximos de 3 eV e entre 0,2 e 0,6 eV utilizando-se o método HF/6-31G e B3LYP/6-31G, respectivamente.

## 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

BONARD, J. Carbon nanostructures by Hot Filament Chemical Vapor Deposition: Growth, properties, applications. *Thin Solid Films*, p. 8-14, 2006.

BOROWIAK, E. et al. Iron filled singlewalled carbon nanotubes – synthesis and characteristic properties. *Phys. Stat. Sol.*, n. 13, 2006.

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

CASTRUCCI, P. et al. Silicon nanotubes: Synthesis and characterization. *Thin Solid Films*, n. 508, 2006.

CHEN, Y. et al. Self-Assembled Silicon Nanotubes Grown Silicon Monoxide. *Adv. Mater*, n. 5, v. 17, 2005.

CRESCENZI, et al. Experimental imaging of silicon nanotubes. *Applied Physics Letters*, v. 86, 2005.

DRESSELHAUS, M. S.; EKLUND, P. C.; DRESSELHAUS, G. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. USA: Academic Press, 1996.

DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998.

DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. *Journal American Chemical Society*. v. 99, 1977.

ENDO, M.; IIJIMA, S.; DRESSELHAUS, M. S. *Carbon Nanotubes*. USA: Pergamon, 1996.

FAGAN, S. B.; SOUZA FILHO, A. G. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.

FOCK, V. *Physic*. v. 61, 1930.

HAMADA, N.; OSHIYAMA, A.; SAWADA, S. New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules. *Physical Review Letters*, v. 68, n. 10, 1992.

HARTREE, D. R.; Hartree W. Results of Calculations Wave Functions. *Proc. R. Soc. Lond.* p. 210-231, 1935.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, v. 363, n. 17, p. 603-605, 1993.

IMTANI, A. N.; JINDAL, V. K. Bond lengths of armchair single-walled carbon nanotubes and their pressure dependence. *Computational Material Science*, v. 44, p. 156-162, 2008.

JANG, H. S.; LEE, H.; KIM, D. Field emission properties of carbon nanotubes with different morphologies. *Thin Solid Films*, p. 124-128, 2006.

JIANG, Z. et al. Catalytic synthesis and photoluminescence of silicon oxide nanowires and nanotubes. *Applied Physics A*, n. 81, p. 477-479, 2005.

KROTO, H. W. et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*. v. 318, n. 14, 1985.

KASUGA, T. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, v. 14, n. 12, 1998.

KAN, Y. H. et al. Why silicon nanotubes stably exist in armchair structure?. *Chemical Physics Letters*, n. 379, 2003.

LEE, C. M. et al. Synthesis of boron nitride nanotubes by arc-jet plasma. *Current Applied Physics*, n. 6, 2006.

LI, Yadong, et al. Bismuth Nanotubes: A rational low-temperature synthetic route. *J. Am. Chem. Soc.*, n. 123, 2001.

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

MORJAN, I. et al. Carbon nanotubes growth from  $C_2H_2$  and  $C_2H_4/NH_3$  by catalytic LCVD on supported iron-carbon nanocomposites. *Physica E*, n. 37, p. 26-33, 2007.

MORAES, E. *Modelo teórico de nanotubos de óxido de zinco*. 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2008.

NARAYANAN, T. N. et al. Synthesis of High Coercivity Cobalt Nanotubes with Acetate Precursors and Elucidation of Mechanism of Growth. *J. Phys. Chem. C*, n. 112, 2008.

O'CONNELL, M. J. *Carbon Nanotubes: properties and applications*. USA: Taylor & Francis Group, 2006.

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

PONOMARENKO, O.; RADNY, M. W.; SMITH, P. V. Energetics and stability within the microscopic, empirical model for finite, open-ended, single-walled carbon nanotubes. *Physics Letters A*, p. 203-206, 2003.

QIN, L. et al. The Smallest Carbon Nanotube. *Nature*, v. 408, 2000.

REMŠKAR, M. Inorganic nanotubes. *Advanced Materials*, v. 16, n. 17, 2004.



ROBERTSON, D. H.; BRENER, D. W.; MINTMIRE, J. W. Energetics of nanoscale graphitic tubules. *Phys. Rev. B*, v. 45, n. 21, 1992.

SANTOS, J. D. *A química quântica aplicada ao buckminsterfulereno C<sub>60</sub>*. 2000, 141 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.

SEIFERT, G. et al. Tubular Structures of Germanium. *Solid State Communications*, v. 119, p. 653-657, 2001.

SHA, J. et al. Silicon nanotubes. *Adv. Matter*, v. 14, n. 17, 2002.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1994.

SINGH, A. K.; KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Design of a very thin direct-band-gap semiconductor nanotube of germanium with metal encapsulation. *Physical Review B*, n. 71, 2005

SINGH, A. K.; KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Ferromagnetism and piezomagnetic behavior in Mn-doped germanium nanotubes. *Physical Review B*, n. 69, 2004.

SLATER, J. C. Atomic Shielding Constants. v. 36, p. 57-64, 1930

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

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: McGraw-Hill, 1989.

TANAKA, K.; FUKUI, K.; YAMABE, T. *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. Oxford: Elsevier, 1999.

TAO, F. et al. A Facile Synthesis Method of Nickel Nanotubes Assisted by Polyethylene Glycol. *Polymer Engineering and Science*, 2009.

ZHANG, R. Q. et al. Silicon nanotubes: Why not?. *Chemical Physics Letters*, n. 364, 2002.

ZHU, J. Theoretical study of the light scattering from gold nanotubes: effects of wall thickness. *Materials Science and Engineering A*, p. 685-689, 2006.

WANG, R. M. et al. Fabrication and microstructure analysis on zinc oxide nanotubes. *New Journal of Physics*, n. 5, 2003.

## 8 – APÊNDICE A – ALGORITMO PARA CRIAÇÃO DAS COORDENADAS DOS NANOTUBOS NA CONFIGURAÇÃO *ARMCHAIR* E *ZIG-ZAG*

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

```
pi=`echo "scale=10;4*a(1)"|bc -l`
```

```
n0=$1
```

```
m=$2
```

```
d=$3
```

```
tipo=$4
```

```
atomo=$5
```

```
atomo1=$6
```

```
metodo=$7
```

```
multi=$8
```

```
carga=$9
```

```
shift;shift;shift;shift;shift;shift;shift;shift;shift;
```

```
fatdz1=$1
```

```
fatdz2=$2
```

```
if [ "${tipo}" = "zig" ]
```

```
then
```

```
#Crescimento ZIG-ZAG
```

```
n=`echo "4*${n0}"|bc -l`
```

```
te=`echo "scale=10;(0.0000*2*${pi}/${n})"|bc -l`
```

```
incte=`echo "scale=10;1.0000*(2*${pi}/${n})"|bc -l`
```

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

```
dd=`echo "scale=10;${d}*c(${pi}/6)"|bc -l`
```

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

```
curv=`echo "scale=10;1/${ra}"|bc -l`
```

```
inc=0.00000
```

```
dz1=`echo "scale=10;${fatdz1}*(${d}*s(${pi}/6))"|bc -l ` # incr dz1*fatdz1
```

```
dz2=`echo "scale=10;${fatdz2}*(${d} + ${d}*s(${pi}/6))"|bc -l ` # incr dz2*fatdz2
```

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

```
ty=`echo "scale=10;-${ra}*s(${te} + ${inc})"|bc -l ` #translacao em y
```

```
z1=`echo "scale=10;0.0000*s(${pi}/6)"|bc -l ` #coord z2
```

```
echo " MNDO BONDS 0SCF SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " > nanoc-  
${atomo}-${n}-${m}.dat
```

```
echo " DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK CHARGE=0 " >> nanoc-${atomo}-${n}-  
${m}.dat
```

```
echo " nano-${atomo}-${n}-${m}" >> nanoc-${atomo}-${n}-${m}.dat
```

```
echo " " >> nanoc-${atomo}-${n}-${m}.dat
```

```
j=1
```

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

```
do
```

```
i=1
```

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

```
do
```

```
x1=`echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te} + ${inc})"|bc -l ` #coord x1
```

```
y1=`echo "scale=10;${ty} + ${ra}*s(${te} + ${inc})"|bc -l ` #coord y1
```

```
echo "${atomo} ${x1} 1 ${y1} 1 ${z1} 1 " >> nanoc-${atomo}-${n}-${m}.dat
```

```
q=`echo "scale=10;${i} +1"|bc -l `
```

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

```

z1=` echo "scale=10;${z1} + ((-1)^${q})*${dz1}"|bc -l `

i=` expr ${i} + 1 `

done

z1=` echo "scale=10;${z1} + ${dz2}"|bc -l `
inc=` echo "scale=10;${inc}+ ${incte}"|bc -l `
j=` expr ${j} + 1 `

done

#rasmol -mopac nanoc-${atomo}-${n}-${m}.dat
rodar.bat nanoc-${atomo}-${n}-${m}

linha=`grep -n "Z-MATRIX" nanoc-${atomo}-${n}-${m}.out|cut -d: -f1 `
linha=` echo "${linha} + 4"|bc -l `
natom=` echo "${n}*${m}"|bc -l `
sed 1,${linha}d nanoc-${atomo}-${n}-${m}.out |head -${natom} > temp1
awk '{print $1 " " $2 " 1 " $4 " 0 " $6 " 0 " $8 " " $9 " " $10 " "'} temp1 > temp1a
echo " ${metodo} BONDS SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " > temp2
echo " DUMP=250000 PL GEO-OK AIGOUT ${multi} CHARGE=${carga} " >>
temp2
echo " nanoc-${atomo}-${n}-${m} d=${d} " >> temp2
echo " " >> temp2
cat temp1a >> temp2
mv temp2 nanoc-${atomo}-${n}-${m}.dat
rm nanoc-${atomo}-${n}-${m}.out
rm temp* SHU*

else

#Crescimento BARCO

```

```

n=`echo "2*${n0}"|bc -l` #numero de carbono vezes quatro

te=`echo "scale=10;0.0000*(2*${pi}/${n})"|bc -l` # angulo
incte=`echo "scale=10;0*(2*${pi}/${n})/3"|bc -l` #incremento do angulo de nivel
dte=`echo "scale=10;(2*${pi}/${n})"|bc -l` #incremento do angulo
tte=`echo "scale=10;2*(2*${pi}/${n})/3"|bc -l` #incremento do angulo
dd=`echo "scale=10;1.5*${d}"|bc -l` # distancia basica do BARCO
ra=`echo "scale=10;(${dd})/(sqrt(2 - 2*c(2*${pi}/${n})))"|bc -l` #raio BARCO
curv=`echo "scale=10;1/${ra}"|bc -l` # curvatura BARCO

#echo "curv=${curv}"

inc=0.00000

dz1=`echo "scale=10;${d}*s(${pi}/3)"|bc -l` # incremento em z1
dz2=`echo "scale=10;${fatdz2}*(2*${d}*s(${pi}/3))"|bc -l` # incr em z2*fatdz2

tx=`echo "scale=10;-${ra}*c(${te} + ${inc})"|bc -l` #translacao em x
ty=`echo "scale=10;-${ra}*s(${te} + ${inc})"|bc -l` #translacao em y

z1=`echo "scale=10;0.0000*s(${pi}/6)"|bc -l` #coord z1

echo " MNDO BONDS 0SCF SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " > nanob-
${atomo}-${n}-${m}.dat
echo " DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK CHARGE=0 " >> nanob-${atomo}-${n}-
${m}.dat
echo " nanob-${atomo}-${n}-${m}" >> nanob-${atomo}-${n}-${m}.dat
echo " " >> nanob-${atomo}-${n}-${m}.dat

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

```

```

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

x1=`echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te} + ${inc})"|bc -l`    #coord x1
y1=`echo "scale=10;${ty} + ${ra}*s(${te} + ${inc})"|bc -l`    #coord y1
x2=`echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te} + ${tte} + ${inc})"|bc -l` #coord x2
y2=`echo "scale=10;${ty} + ${ra}*s(${te} + ${tte} + ${inc})"|bc -l` #coord y2


echo "${atomo}  ${x1}  1  ${y1}  1  ${z1}  1 " >> nanob-${atomo}-${n}-${m}.dat
echo "${atomo}  ${x2}  1  ${y2}  1  ${z1}  1 " >> nanob-${atomo}-${n}-${m}.dat


q=` echo "scale=10;${i} +1"|bc -l`
te=` echo "scale=10;${te} + ${dte}"|bc -l`
z1=` echo "scale=10;${z1} + ((-1)^${q})*${dz1}"|bc -l`


i=` expr ${i} + 1 `


done


z1=` echo "scale=10;${z1} + ${dz2}"|bc -l`
inc=` echo "scale=10;${inc}+ ${incte}"|bc -l`


j=` expr ${j} + 1 `


done


rodar.bat nanob-${atomo}-${n}-${m}


linha=`grep -n "Z-MATRIX" nanob-${atomo}-${n}-${m}.out|cut -d: -f1`
linha=` echo "${linha} + 4"|bc -l`

```

```

natom=` echo "2*${n}*${m}"|bc -l `
n1=` echo "2*${n}"|bc -l `
sed 1,${linha}d nanob-${atomo}-${n}-${m}.out |head -${natom} > temp1
awk '{print $1 " " $2 " 1 " $4 " 0 " $6 " 0 " $8 " " $9 " " $10 " "}' temp1 > temp1a

echo " ${metodo} BONDS SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " > temp2
echo " DUMP=250000 PL GEO-OK AIGOUT ${multi} CHARGE=${carga} " >>
temp2
echo " nanoc-${atomo}-${n}-${m} d=${d} " >> temp2
echo "      " >> temp2
cat temp1a >> temp2
mv temp2 nanob-${atomo}-${n1}-${m}.dat
rm nanob-${atomo}-${n}-${m}.dat
rm nanob-${atomo}-${n}-${m}.out
rm temp* SHU*

fi

# transforma nanos-(X)n em nanos-(XY)n - barcos e zig-zag

if [ "${tipo}" = "zig" ]
then

mv nanoc-${atomo}-${n}-${m}.dat nanoc-${atomo}${atomo1}-${n}-${m}.dat
nome=` echo nanoc-${atomo}${atomo1}-${n}-${m} `
atom1=` echo ${atomo} `
atom2=` echo ${atomo1} `

nl0=`wc -l ${nome}.dat|awk '{print $1}' `
nat=` echo "${nl0} - 4"|bc `

#echo ${nome} ${atom1} ${atom2} ${nl0} ${nat}

```



```

cat ${nome}.dat|head -4 > temp0
cat ${nome}.dat|tail -${nat}|awk '{print $1}' > temp1
cat ${nome}.dat|tail -${nat}|awk '{print $2 " " $3 " " $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8 " "
$9 " " $10}' > temp2
cp temp1 temp1a
i=1
j=1
while [ ${i} -le ${nat} ]
do
    sed "${j}s/${atom1}/${atom2}/" temp1a >> temp1b

    j=`expr ${j} + 2 `
    i=`expr ${i} + 1 `
    mv temp1b temp1a

done

paste -d" " temp1a temp2 > temp3
cat temp0 temp3 > nanoc-${atomo}${atomo1}-${n}-${m}-dsolta.dat
#cp nanoc-${atomo}${atomo1}-${n}-${m}.dat otimiza-temp.dat
rm temp*
rm nanoc-${atomo}${atomo1}-${n}-${m}.dat

else

mv nanob-${atomo}-${n1}-${m}.dat nanob-${atomo}${atomo1}-${n1}-${m}.dat
nome=`echo nanob-${atomo}${atomo1}-${n1}-${m} `
atom1=`echo ${atomo} `
atom2=`echo ${atomo1} `

nl0=`wc -l ${nome}.dat|awk '{print $1}' `
nat=`echo "${nl0} - 4"|bc `

```

```

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

echo "${d}" >> temp4

p=`expr ${p} + 1 `

done

cat ${nome}.dat|head -4 > temp0
cat ${nome}.dat|tail -${nat}|awk '{print $1}' > temp1
cat ${nome}.dat|tail -${nat}|awk '{print $3 " " $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8 " " $9 " "
$10}' > temp2
cp temp1 temp1a
i=1
j=1
while [ ${i} -le ${nat} ]
do
    sed "${j}s/${atom1}/${atom2}/" temp1a >> temp1b

    j=` expr ${j} + 2 `
    i=` expr ${i} + 1 `
    mv temp1b temp1a

done

paste -d" " temp1a temp4 temp2 > temp3
cat temp0 temp3 > nanob-${atomo}${atomo1}-${n1}-${m}-dsolta.dat
#cp nanob-${atomo}${atomo1}-${n1}-${m}.dat otimiza-temp.dat
rm temp*

fi

```

## 9 – APÊNDICE B – TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NACIONAIS E INTERNACIONAIS



6th Brazilian MRS Meeting  
October 28th - November 1st



### **An investigation of the zigzag and armchair structures of $[(C)_n]_m$**

Vargas, M.R. <sup>(1)\*</sup>, Santos, J. D. <sup>(1)</sup>, Lopes, J.B <sup>(2)</sup>, Taft, C.A<sup>(3)</sup> and Longo, E.<sup>(4)</sup>

(1) \* UEG – Universidade Estadual de Goiás, UnUCET – Química, mrv\_12qi@yahoo.com.br, jdsantos@ueg.br.

(2) UNB – Universidade de Brasília – Química - lopes@unb.br.

(3) CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

(4) UNESP– Araraquara – Química - elson@iq.unesp.br

#### **ABSTRACT**

Carbon fullerenes and nanotubes were the first and are actually some of the most intensely investigated nanostructures with a wide diversity of multidisciplinary properties. These material are of interest to theoretical as well as experimental scientists. The large number of possibilities for carbon bonding leads to very interesting nanostructures such as the zigzag and armchair  $[(C)_n]_m$  structures investigated in this work. We have used herewith the Hartree-Fock method with the Huzinaga basis set and the MNDO semiempirical method to investigate stability, charge distribution and HOMO-LUMO for various lengths, for  $[(C)_n]_m$   $n=8, \dots, 40$ ;  $m=1, \dots, 10$ . Preliminary results of modeling and simulation based on quantum chemistry models suggest important potential technological applications for these nano-structures.

## Theoretical calculations of [(Ge)<sub>n</sub>]<sub>m</sub> nanotubes using the ab-initio and semiempirical methods for n = 8, ... , 40; m = 1, ..., 10

Santos, J. D. (1)\*, Vargas, M.R. (1), Martins, J.B.L (2), Taft, C.A(3) and Longo, E. (4)

(1) \* UEG – Universidade Estadual de Goiás, UnUCET – Química, jdsantos@ueg.br, mrv\_12qi@yahoo.com.br.

(2) UNB – Universidade de Brasília – Química - lopes@unb.br.

(3) UNESP – Araraquara – Química - elson@iq.unesp.br.

(4) CBPF – Centro Brasileira de Pesquisas Físicas- catff@terra.com.br

### ABSTRACT

Germanium has been studied for various decades in industry, in particular for electronic applications, whereas as a semiconductor it can be doped using atomic species with different chemical properties in order to modify its band gap. In this work we investigate the growth of Ge nanotubes, in the ZIG-ZAG and SHIP conformations of [(Ge)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>, Figure 1, where the Ge-Ge distances are optimized (horizontal and vertical) in the cluster using ab-initio methods with the 3-21G basis and the semi-empirical MNDO method. The radius of the nanotube is defined as a function of these distances, indicating various diameters and heights, according to the amount of atoms in the base and the repetitions along the perpendicular coordinate to the base of the nanotube. Minimum global energies are found, regions of greater stability for the cluster, where other properties are calculated such as the variation of the energy, HOMO-LUMO of the cluster, for the various possible conformations, Figure 2. Characteristic Equations for the growth of nanotube models of [(Ge)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>.

$n \text{ Ge} \rightarrow (\text{Ge})_n ; \Delta E/n \text{ horizontal} , n.m \text{ Ge} \rightarrow [(\text{Ge})_n]_m ; \Delta E/n.m \text{ total} , m (\text{Ge})_n \rightarrow [(\text{Ge})_n]_m ; \Delta E/n.m \text{ vertical}$

We observe in Table 1, stabilization of the nanotube structure of [(Ge)<sub>n</sub>]<sub>m</sub> in which the Ge-Ge distances in the horizontal and the HOMO-LUMO converge to critical values indicating the importance of the study of these new materials, allotropic forms of Ge, of which we still have a lot to do and discover, at both the molecular and

macroscopic level, from theoretical as well as experimental investigations. There are particularly interesting areas of research such as defects, bifurcations of the structure, several layers, cluster with less as well as excess charge, extrinsic and intrinsic doping, interactions with various types of species and interfaces with other materials, awaiting modifications of response from an experimental point of view.

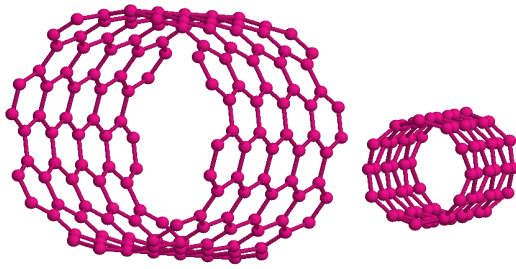


Figure1 Models of nanotubes

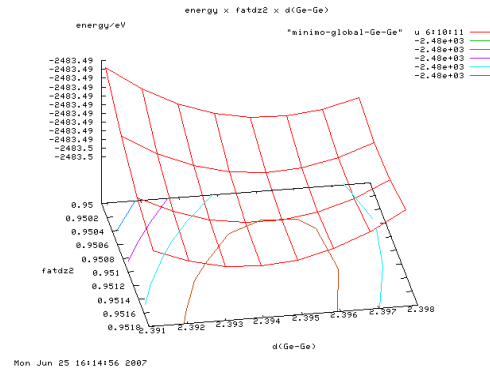


Figure 2: Potential energy surface indicating the global minimum , on the horizontal and the vertical of  $[(\text{Ge})_n]_m$  .

Table 1: Variations of energies and Homo-Lumo of Nanotubes of  $[(\text{Ge})_n]_m$ .

| $[(\text{Ge})_n]_m$    | Type   | $(\Delta E/n.m)/\text{eV}$<br>MNDO | $(\Delta E/n.m)/\text{eV}$<br>3-21G | Lumo-Homo/ eV |
|------------------------|--------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------|
| $[(\text{Ge})_{12}]_2$ | Ship   | -2,32                              | -2,14                               | 5,06          |
| $[(\text{Ge})_{16}]_2$ | ship   | -2,82                              | -2,15                               | 7,38          |
| $[(\text{Ge})_8]_2$    | zigzag | -2,49                              | -2,27                               | 4,50          |
| $[(\text{Ge})_{12}]_2$ | zigzag | -2,55                              | -2,49                               | 4,35          |
| $[(\text{Ge})_{16}]_2$ | zigzag | -2,56                              | -                                   | 4,32          |
| $[(\text{Ge})_{20}]_2$ | zigzag | -2,56                              | -2,48                               | 4,31          |
| $[(\text{Ge})_{16}]_3$ | zigzag | -2,81                              | -                                   | -             |

## Analysis of the stability, distribution of charges, HOMO-LUMO of the nanotubes $[(\text{GaAs})_n]_m$ , using the PM3 and the Hartree-Fock method with the 3-21G basis set for $n = 8, \dots, 40$ ; $m = 1, \dots, 10$

Santos, J.D.(1), Vargas, M.R.(1)\*, Lopes, J.B.(2), Taft, C.A.(2) and Longo, E.(3)

(1)\* UEG – Universidade Estadual de Goiás, UnUCET – Química, mrv\_12qi@yahoo.com.br, jdsantos@ueg.br.

(2) UNB – Universidade de Brasília – Química – Lopes@unb.br.

(3) UNESP – Araraquara – Química – elson@ig.unesp.br.

(4) CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – catff@terra.com.br.

### ABSTRACT

Theoretical and experimental studies of GaAs has been done [1], to detect and determine the different electric and chemical properties due to the forms of growth of the cylinders (nanotubes), yielding different perspectives of usage, such as doping, interactions, creations of defects in this new form of material.. We have constructed in this work models of  $[(\text{GaAs})_n]$  with various diameters and lengths, Figure 1, which are calculated using the Hartree-Fock methods with the 3-21g basis and the semiempirical PM3 method. The results indicate a stabilization of the horizontal and vertical structures associated with equilibrium distances of Ga – As, Figure 2. Table 1 shows the variations of energies for the various values of  $n$ ,  $m$  as well as the variation of  $|\text{HOMO-LUMO}|$  for some of these conformations, whereas the “boat model” is more stable than the zig-zag model and indicates larger values of  $|\text{Homo} - \text{Lumo}|$ , which can be doped, interact with various species of gases, create defects and permit studies with different charges and multiplicities. Associated with experimental results, it is possible to create new research lines for studying potential technological applications, in the industries of sensors, semiconductors, varistors and new materials [2, 3].

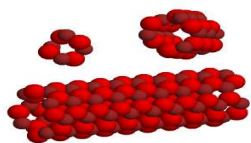


Figure1 – Some of the GaAs nanotube models,  $[(\text{GaAs})_n]_m$  zig-zag and boat.

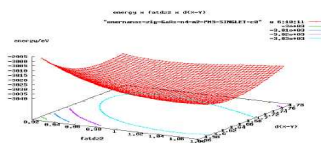


Figure2 – Surface of optimization of the radius and distances between the levels of nanotubes of  $[(\text{GaAs})_n]_m$ .

**Table 1: Variations of the energies for [(GaAs)<sub>n</sub>]<sub>m</sub> and Homo-Lumo**

| <b>[(GaAs)<sub>n</sub>]<sub>m</sub></b> | <b>tipo</b> | <b>(ΔE/n.m)/eV-PM3</b> | <b> Homo-Lumo /eV-PM3</b> |
|-----------------------------------------|-------------|------------------------|---------------------------|
| [(GaAs) <sub>4</sub> ] <sub>5</sub>     | Zigzag      | -3,72                  | 3,26                      |
| <b>[(GaAs)<sub>n</sub>]<sub>m</sub></b> | <b>tipo</b> | <b>(ΔE/n.m)/eV-PM3</b> | <b> Homo-Lumo /eV-PM3</b> |
| [(GaAs) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>     | barco       | -4,02                  | 7,20                      |
| [(GaAs) <sub>8</sub> ] <sub>3</sub>     | barco       | -4,13                  | 8,83                      |
| [(GaAs) <sub>10</sub> ] <sub>2</sub>    | barco       | -3,56                  | 8,24                      |
| [(GaAs) <sub>10</sub> ] <sub>3</sub>    | barco       | -4,08                  | 8,06                      |

**References**

- [1] Seleznevl V, Yamaguchi H, Hirayama Y, Prinzl V. Single-Turn GaAs/InAs Nanotubes Fabricated Using the Supercritical CO<sub>2</sub> Drying Technique. Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 2003; L791-L794.
- [2] Ruppalt L.B. Charge transfer between semiconducting carbon nanotubes and their doped GaAs(110) and InAs(110) substrates detected by scanning tunnelling spectroscopy. Nanotechnology 2007; 18 215202.
- [3] Ruppalt, L.B, Albrecht P.M, Lyding, J.W. Deposition and STM investigation of single-walled carbon nanotubes on GaAs. Nanotechnology 2004; 10.1109.

## Theoretical study of zig-zag, armchair and quiral nanotubes of $[(\text{Si})_n]_m$

M. R. Vargas<sup>1</sup>, J. D. Santos<sup>1</sup>, J. B. Lopes<sup>2</sup>, E. Longo<sup>3</sup> and C. A. Taft<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Goiás, UnUCET, GO, Brazil

<sup>2</sup>Universidade de Brasília, DF, Brazil

<sup>3</sup>Universidade Estadual Paulista, SP, Brazil

<sup>4</sup>Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, RJ, Brazil

Si is an element belonging to the same column of the periodic table such as carbon with 4 valence electrons, often been suggested as a substitute for carbon due to similarities attributed to the periodicity rule<sup>(1)</sup>. Yang et al.<sup>(2)</sup> was the first to report the synthesis of Si nanotubes (SiNT) prepared by the CVD process. These nanotubes can indicate metallic or semiconductor behaviour, with conductivity depending on the band-gap, which for these compounds is a function of the tube diameter and it's quirality<sup>(3)</sup>. We investigated the stability, band gap (HOMO-LUMO), charge distribution and dipoles of Si zig zag, armchair and quiral nanotubes using semiempirical and ab-initio calculations. The SiNT's structures are shown in Figure 1.

Keywords: Nanotubes of Si, zigzag, armchair, quiral.

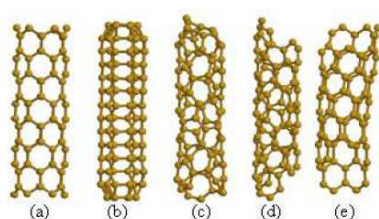


Figure 1. Si nanotubes with different quiralities (a) zigzag, (b) armchair, (c), (d) e (e) quiral

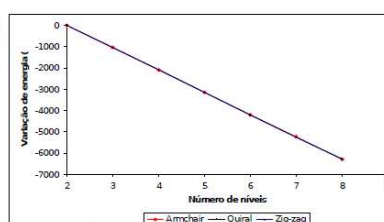


Figure 2. Energy vs level for armchair, quiral e zigzag with 12 atoms in each level

Tabela 1. Total Energies, |HOMO-LUMO| for armchair, quiral and zig-zag with 2, 3, 4, ..., 8 levels and 12 atoms in each level

| Leve | Armchair    |           | Quiral      |           | Zigzag      |           |
|------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|
|      | Energy (eV) | HOMO-LUMO | Energy (eV) | HOMO-LUMO | Energy (eV) | HOMO-LUMO |
| 2    | -2087.36918 | 8,68319   | -2080.82248 | 5,52022   | -2056.01878 | 4,07120   |
| 3    | -3116.26527 | 6,63931   | -3126.87685 | 3,82026   | -3108.94967 | 3,38040   |
| 4    | -4188.31864 | 8,70091   | -4169.08935 | 4,73095   | -4158.54301 | 3,13826   |
| 5    | -5239.17162 | 8,72980   | -5228.47902 | 3,08296   | -5211.29948 | 3,26238   |
| 6    | -6290.02465 | 8,69559   | -6290.02442 | 8,69448   | -6278.68945 | 3,08934   |
| 7    | -7324.76504 | 6,76466   | -7327.08221 | 3,21615   | -7312.37358 | 2,99629   |
| 8    | -8391.78564 | 8,70721   | -8360.31966 | 2,93449   | -8321.52911 | 2,68781   |

[1] M. Zhai, Y. H. Kan, Q. J. Zang, Z. M. Su, R. S. Wang, Chem. Phys. Lett. 81, 379 (2003).

[2] J. Sha, J. J. Niu, X. Y. Ma, J. Xu, X. B. Zhang, D. Yang, Adv Mater. 14, 1219 (2002).

[3] R. Q. Zhang, S. T. Lee, Chi-Kin Law, Wai-Kee Li, Boon K. Teo, Chem. Phys. Lett. 251, 364 (2002).

E-mail address: marcosrv@yahoo.com.br (M. R. Vargas).



## Theoretical study of the quirality of ZnO nanotubes and their properties

J. D. Santos<sup>1</sup>, M. R. Vargas<sup>(1)</sup>, E. Moraes<sup>(1)</sup>, J. B. Lopes<sup>2</sup>, E. Longo<sup>(3)</sup> and C. A. Taft<sup>(4)</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Goiás, UnUCET, GO, Brazil

<sup>2</sup>Universidade de Brasília, DF, Brazil

<sup>3</sup>Universidade Estadual Paulista, SP, Brazil

<sup>4</sup>Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, RJ, Brazil

One-dimensional (1D) nanostructures, such as nanotubes, nanowires and nanoribbons, have stimulated great interests due to their important scientific research and potential utilization in optical and electronic devices(1-2). Yu et al.(3) reported the low temperature synthesis of hexagonal ZnO nanotube arrays, which can be formed on zinc foil in solution. The ZnO nanotubes can form structures called zigzag, armchair and chiral. In the present work, ZnO nanotubes in armchair and chiral models have been investigated theoretically.

Keywords: ZnO nanotubes, armchair, quiral.

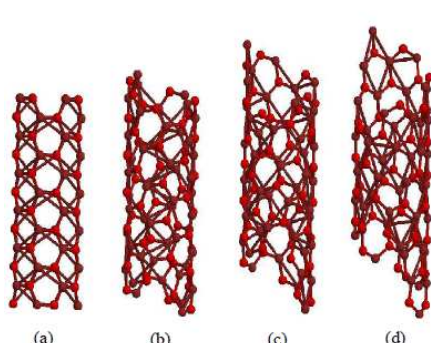


Figure 1. Nanotubes of zinc oxide in different quiralitys. (a) armchair. (b), (c) e (d) quiral.

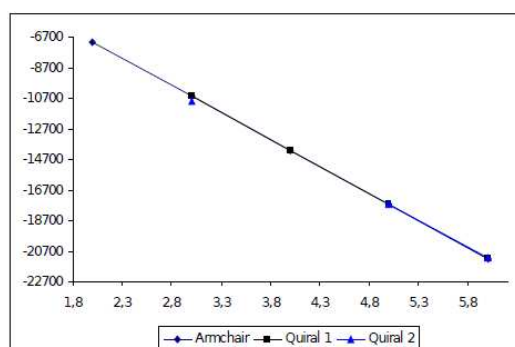


Figure 2. Energy vs levels in armchair and quiral nanotubes with 20 atoms in each level.

Table 1. Total Energies and |HOMO-LUMO| of ZnO nanotubes, armchair and quiral with 2, 3, 4, ..., 8 levels and 20 atoms in each level

| Level | Armchair     |          | Quiral 1     |         | Quiral 2     |         |
|-------|--------------|----------|--------------|---------|--------------|---------|
|       | Energy (eV)  | Gap      | Energy (eV)  | Gap     | Energy (eV)  | Gap     |
| 2     | -7057.66056  | 10.50237 | -7086.93849  | 3.78599 | -7059.89799  | 0.05869 |
| 3     | -10593.39349 | 10.48556 | -10587.62450 | 3.49185 | -10884.47987 | 0.07806 |
| 4     | -14129.86029 | 10.58065 | -14123.61886 | 3.22488 | -14110.37839 | 0.8890  |
| 5     | -17666.09373 | 10.60510 | -17660.43623 | 3.09982 | -17638.47316 | 0.78938 |
| 6     | -21202.53427 | 10.60341 | -21196.69895 | 2.88378 | -21172.99056 | 0.66287 |

[1] A. Yang, Z. Cui, Materials letters.(2006).

[2] H.D. Yu, Z.P. Zhang, M.Y. Han, X.T. Hao, F.R. Zhu, J. Am. Chem. Soc. 2378, 127 (2005).

[2] Y. J. Xing, Z. H. Xi, X. D. Zhang, J. H. Song, R. M. Wang, J. Xu, Z. Q. Xue, D. P. Yu, Solid State Communications. 671, 129 (2004).

E-mail address: jdsantos@cultura.com.br (J. D. Santos).

## Theoretical studies of fullerenes C70, C80 and C96

L. S. Ribeiro<sup>1</sup>, M. R. Vargas<sup>1</sup>, J. D. Santos<sup>1</sup>, E. Longo<sup>3</sup> and C. A. Taft<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Goiás, UnUCET, GO, Brazil

<sup>3</sup>Universidade Estadual Paulista, SP, Brazil

<sup>4</sup>Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, RJ, Brazil

In this work the interactions of fullerenes, C70, C80 and C96 have been studied by using semi empirical and abinitio methods (HartreeFock). We also analyzed the various excited states of oxidation and reduction, with the respective most stable excited states as a function of charge of +2 to 10 electrons in the system. For the species with even charges, comparisons are made with singlet and triplet states, and for the odd species they are compared with the duplet and quadruplet states. We also analyzed the variation of energy for conversion from one multiplicity state to another and from one species to another in the form:

$$C_X^n + me^- \rightarrow C_X^{n-m}, \quad E = E_{C_X^{n-m}} - E_{C_X^n}$$

$$C_X^n \rightarrow C_X^{n-m} + me^-, \quad E = E_{C_X^{n-m}} - E_{C_X^n}$$

Where  $x = 70, 80$  e  $96$ .

**Keywords:** fullerenes, oxidation, reduction, interaction

**Table1** Variation of energy for C<sub>70</sub>, C<sub>80</sub> and C<sub>96</sub>, of the singlet to triplet ( $E_{ST}^n$  (eV)) and doublet to quartet ( $E_{DQ}^n$  (eV)) with charges from +2 to -10.

|          | C <sub>70</sub> | C <sub>80</sub> | C <sub>96</sub> |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| n (even) | $E_{ST}^n$      | $E_{ST}^n$      | $E_{ST}^n$      |
| +2       | -0.28           | 0.01            | 0.07            |
| 0        | 2.28            | 0.66            | 1.51            |
| -2       | -0.03           | -0.12           | -0.34           |
| -4       | 6.04            | 0.16            | 0.04            |
| -6       | 0.35            | 2.12            | 1.24            |
| -8       | -0.20           | -2.10           | 0.08            |
| -10      | -0.08           | -1.97           | -0.10           |
| n (odd)  | $E_{DQ}^n$      | $E_{DQ}^n$      | $E_{DQ}^n$      |
| +1       | 1.84            | 0.74            | 1.44            |
| -1       | 2.52            | -2.18           | 0.98            |
| -3       | -1.09           | 0.02            | -0.36           |
| -5       | 0.50            | 2.18            | 1.47            |
| -7       | 0.76            | 2.10            | 1.23            |
| -9       | -0.11           | -1.97           | -0.07           |

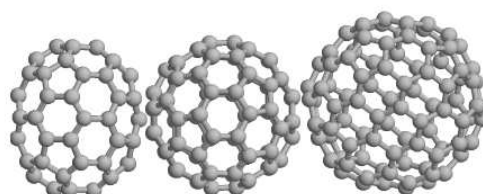


Figure 1. Representation in the way of the C<sub>70</sub>, C<sub>80</sub> and C<sub>96</sub> respectively.

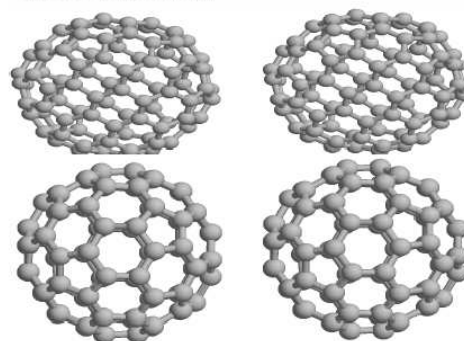


Figure 2. Interaction of two C<sub>96</sub> and C<sub>70</sub> respectively.

[1] S. Liu, D. Wang, Q. Zheng, M. Wang, Chem. Comm. 2007  
 [2] D. S. Deak, K. Porfyrakis, M. R. Castell, Chem. Comm. 2007.  
 E-mail address: leandro\_qui\_industrial@hotmail.com (L. S. Ribeiro).

## Theoretical studies of sodium and hydrogen atoms interaction with single wall carbon nanotubes

M. R. Vargas<sup>1</sup>, J. D. Santos<sup>1</sup>, J. B. Lopes<sup>2</sup>, E. Longo<sup>3</sup> and C. A. Taft<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Goiás, UnUCET, GO, Brazil

<sup>2</sup>Universidade de Brasília, DF, Brazil

<sup>3</sup>Universidade Estadual Paulista, SP, Brazil

<sup>4</sup>Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, RJ, Brazil

Many properties of carbon nanotubes have been investigated experimentally and theoretically such as the electronic structure, chemical reactivity and the mechanical properties<sup>(1)</sup>. The single wall carbon nanotubes (SWNTs) can interact with metals such as Ti, Pd, H, Li, Mn, Fe, Al, etc. Compounds formed with nanotubes in combination with other elements have yielded materials with uncommon properties introducing new scientific and technological possibilities<sup>(2)</sup>. In this work we simulated the interaction of the atoms Li and H with nanotubes. The interaction energies, variation of energy gaps  $|HOMOLUMO|$  and charge transfers of the systems were determined using the MNDO semiempirical method and abinitio. The interaction of atoms A (Li and H) and SWNTs results in curves that describe the variations of energies of these clusters for different positions of the atom A relative to the SWNT. Keywords: interaction, nanotubes, charge transfers.

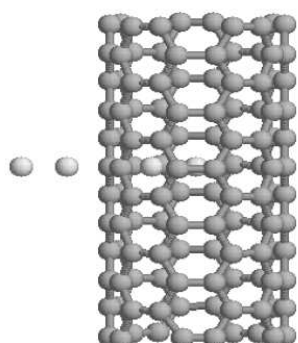


Figure 1. Interaction between the atom of hydrogen and a nanotube with 120 atoms.

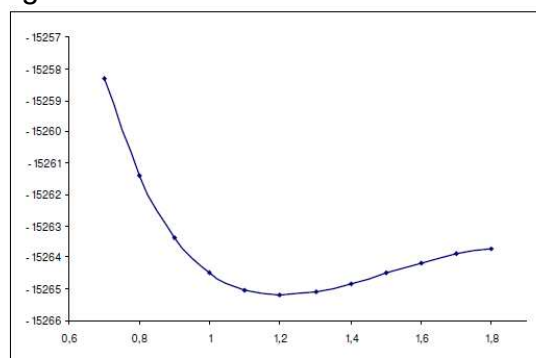


Figure 2. Interaction energy of the atom of hydrogen and a nanotube with 120 atoms.

Table 1. Energies in different distances hydrogen-nanotube.

| Distance (H – nanotube) | Energy (eV)  | Distance (H – nanotube) | Energy (eV)  |
|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| 2.00                    | -15263.79962 | 1.30                    | -15265.06861 |
| 1.90                    | -15263.69282 | 1.20                    | -15265.17460 |
| 1.80                    | -15263.72698 | 1.10                    | -15265.02505 |
| 1.70                    | -15263.90036 | 1.00                    | -15264.47705 |
| 1.60                    | -15264.17166 | 0.90                    | -15263.34674 |
| 1.50                    | -15264.49468 | 0.80                    | -15261.39807 |
| 1.40                    | -15264.81514 | 0.70                    | -15258.33644 |

[1] Jean-Marc Bonard, Thin Solid Films. 8, 501 (2006).

[2] R. Q. Zhang, S. T. Lee, Chi-Kin Law, Wai-Kee Li, Boon K. Teo, Chem. Phys. Lett. 251, 364 (2002).E-mail address: [marcosrv@yahoo.com.br](mailto:marcosrv@yahoo.com.br) (M. R. Vargas).

**Analysis of modifications of the HOMO-LUMO and structures, due to p-n doping of NANOTUBES which are homonuclear [(CC)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>, [(GeGe)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>, [(SiSi)<sub>n</sub>]<sub>m</sub> and of the ARMCHAIR and ZIGZAG conformations using the AM1, MNDO, HF and DFT Methods**

(1) M. R. Vargas<sup>(1)\*</sup>, E. Moraes<sup>(1)</sup>, J. D. Santos<sup>(1)</sup>, J. B. L. Martins<sup>(2)</sup>, E. Longo<sup>(3)</sup> and C. A. Taft<sup>(4)</sup>

(2) Department of Chemistry, Universidade Estadual de Goiás, e-mail: marcosrv@yahoo.com.br

(3) Department of Chemistry, Universidade de Brasília, Distrito Federal, Brazil

(4) LIEC, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, Brazil

(5) Department of Physics, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brazil

\* Corresponding author.

**Abstract** – The p-n junction in carbon nanotubes have been analyzed theoretically, indicating that the distance of 2,50 Å between doped nanotubes yields an increase of the Gap (HOMO-LUMO), suggesting that these structures can be used as diodes.

The p-n junctions are of fundamental importance for modern semiconductor devices. They are the basis for most of the optical transition devices. The carbon nanotubes of simple wall (SWNTs) are a class of materials with potential importance for transistor and optical devices. The single wall carbon nanotubes of carbon are a class of materials with potential use as electronic devices, such as transistors, memory devices, sensors through the formations of p-n type junctions, diodes. It has been shown experimentally that the doping of individual nanotubes to form a p-n junction could be done, yielding near ideal diode characteristics [1].

The models were constructed considering P as a n type dopant and B as a p type dopant in agreement with Figure 1. The distances were varied between the nanotubes, yielding in this manner the lowest energy among them (Figure 2), analyzing also the Gap (HOMO-LUMO) in relation to the interaction distance (Figure 3).

It was observed via analysis of Figures 2 and 3 that the distance of smallest energy between the nanotubes was 2,50 Å, with an increase of the Gap (HOMO-LUMO) to 12,91 eV. We do not observe in the carbon non-doped nanotubes these variations and these structures can be used as diodes.

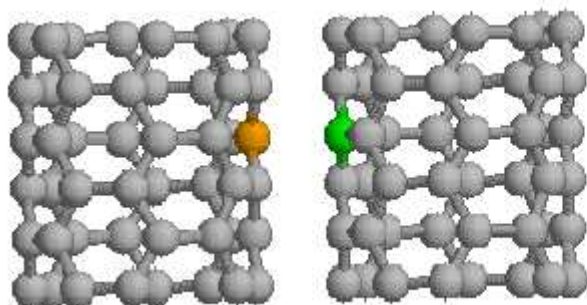


Figure 1. Interaction between carbon nanotubes with p type doping (B) and n type (P).

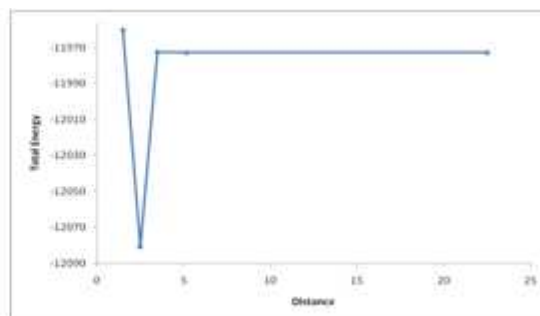


Figure 2. Relation between the nanotubes and Total Energy.

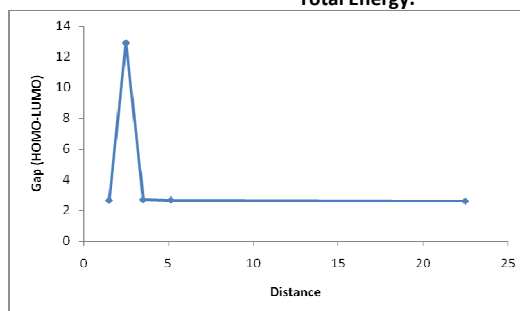


Figure 3. Relation between the Gap (HOMO-LUMO) and the interaction distance.

[1] J. U. Lee, P. P. Gipp and C. M. Heller, Appl. Phys. Lett. 85 (2004).



**Interactions of gases on the surface of carbon nanotubes of the armchair and zigzag type, using AM1, MNDO, HF and DFT methods with 3-21G, 6-31G and Huzinaga basis sets**

M. R. Vargas<sup>(1)\*</sup>, J. D. Santos<sup>(1)</sup>, J. B. L. Martins<sup>(2)</sup>, E. Longo<sup>(3)</sup> and C. A. Taft<sup>(4)</sup>

(1) Department of Chemistry, Universidade Estadual de Goiás, e-mail: marcosrv@yahoo.com.br

(2) Department of Chemistry, Universidade de Brasília, Distrito Federal, Brazil

(3) LIEC, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, Brazil

(4) Department of Physics, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brazil

\* Corresponding author.

**Abstract** – We investigated the interaction of carbon nanotubes of Ge, Si, Al and B with gas CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on the internal as well as the external surface. In the manner it was observed that there occurs adsorption of these gases on the surface of the nanotubes with alteration of their electric properties showing in this manner the possibility of using these structures as sensors.

Gas sensors based on 'functional' nanotubes are frequently related to direct changes of their electric properties as a response to the interaction with molecules. This has been one of the forms of exploring the potential of these structures that indicate electronic and mechanical properties different from gas sensors based on 'functional' nanotubes which is frequently correlated to a direct change in their electric properties as a response to the interaction with molecules. This has been one of the ways of exploring the potential of these structures that indicate electronic and mechanical properties different from the 'non functional' nanotubes. The changes of these types of nanotubes have been made both theoretically and experimentally via adsorption of atoms and molecules on nanotubes with substitutional doping. Single wall carbon nanotubes (SWNTs) with their unidimensional structure are structures that possess the components necessary to be used as sensors due to the delocalized electronic structure. A high sensibility of the electronic properties of the SWNTs in the presence of various gases was observed such as H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> [1, 2].

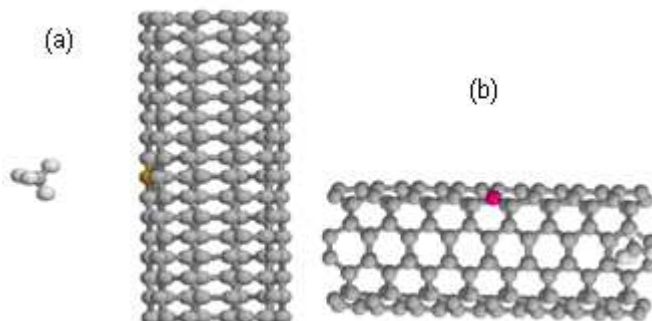
Via the optimized coordinates of the armchair and zigzag nanotubes doping was made with Ge, Si, Al, N e B in the middle of the structure as well as interactions with CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> on the external surface and on the internal surface of the nanotube as shown in Figure 1.

For the interaction of methane with the carbon nanotube we analyzed the interaction distances between H and the surface of the structure as well as the C-H Bond distances. It was observed that there occurs a physical interaction with the C-H Bond at a distance of 1.11 Å.

For the other gas molecules we also observed a physical adsorption with the modification of the electronic structures of the molecules such as Gap (HOMO-LUMO). This study has indicated that these species can be used as sensors. The stabilization energy was calculated as the energy differences according to equation 1 for the methane molecule.

$$\text{Nanotube} \cdots \text{CH}_4 \rightarrow \text{Nanotube-CH}_4 \quad \Delta E = E_2(\text{Nanotube} \cdots \text{CH}_4) - E_1(\text{Nanotube-CH}_4) \quad (1)$$

The left side of equation 1 represents the interaction of the methane molecule with the carbon nanotube at a distance of approximately 12 Å which yields an approximation term on the right hand side of the equation. The variation of energy was calculated via subtraction of energy of the interacting system from the non interacting system.



**Fig. 2. Model used for the interaction of gases with carbon nanotubes a)Ext. surface (b) Internal surface**

[1] A. G. Souza Filho and S. B. Fagan, Quim. Nova. 30 (2007).

[2] E. Bekyarova, M. Davis, T. Burch, M. E. Itkis, B. Zhao, S. Sunshine, and R. C. Haddon. J. Phys. Chem. B. 108 (2004).

**Interaction of BUCKYBALLS in (100) planes of FULLERITES [C<sub>60</sub>]<sub>5</sub>, [C<sub>70</sub>]<sub>5</sub>, [C<sub>80</sub>]<sub>5</sub> and [C<sub>96</sub>]<sub>5</sub>:  
Analysis of the HOMO-LUMO, charges, distances, dipoles, using the MNDO, HF and DFT  
methods with Huzinaga 6-31G basis set**

M. R. Vargas<sup>(1)\*</sup>, J. D. Santos<sup>(1)</sup>, J. B. L. Martins<sup>(2)</sup>, E. Longo<sup>(3)</sup> and C. A. Taft<sup>(4)</sup>

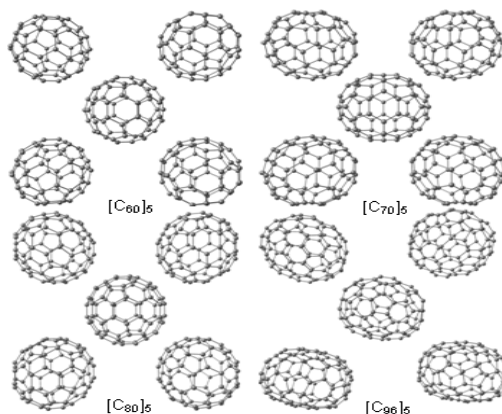
- (1) Department of Chemistry, Universidade Estadual de Goiás, e-mail: marcosrv@yahoo.com.br  
(2) Department of Chemistry, Universidade de Brasília, Distrito Federal, Brazil  
(3) LIEC, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, Brazil  
(4) Department of Applied Physics, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brazil  
\* Corresponding author.

**Abstract** – Since the discovery of fullerenes, the investigation of the electronic structure and the possible interactions between the molecules that crystallize in the cubic face centered form (fullerites) have been made. We have thus investigated in this work the (100) planes of the crystals of C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>80</sub> e C<sub>96</sub>. It has been observed that there is a stabilization of the structures when forming a plane and that there are no variations larger than the gap when the plane is formed. Using the MNDO method the largest variation between the molecule and the plane was de 0,2 eV for C<sub>80</sub>.

Since the discovery of the buckminsters in 1985 by KROTO et al, fullerenes of various sizes were detected. The C<sub>60</sub> is the most abundant followed by C<sub>70</sub>, as well as C<sub>80</sub> e C<sub>96</sub>. The crystals of these substances were detected in the cubic face centered form, called fullerites [1,2]. In this work we investigated the interaction of [C<sub>60</sub>]<sub>5</sub>, [C<sub>70</sub>]<sub>5</sub>, [C<sub>80</sub>]<sub>5</sub> e [C<sub>96</sub>]<sub>5</sub> in (100) planes of fullerites using the MNDO, HF and DFT methods with 6-31G e Huzinaga basis sets. The models used in the calculations are represented in Figure 1. The energy variation for the formation of the plane was calculated following the equation given below:

$$5C_n \rightarrow [C_n]_5; \Delta E = E_{[C_n]_5} - E_{C_n}; \text{ with } n = 60, 70, 80 \text{ or } 96$$

These variations of energy are calculated by the MNDO and Hartree-Fock methods. All these planes ([C<sub>n</sub>]<sub>5</sub>) indicate stable energies in relation to the (C<sub>n</sub>) fullerene molecule. For both methods the energy variation for the formation of the plane [C<sub>96</sub>]<sub>5</sub> in relation to [C<sub>80</sub>]<sub>5</sub> indicates a variation of less energy. Through the analysis of the energy Gap (HOMO-LUMO) indicated in Table 1, it is observed that the variation of the gap is small, when planar interactions are formed between the fullerenes, with a larger variation for the type tipo C<sub>80</sub>, which was 0,2 eV.



**Figura 3. Models of [C<sub>60</sub>]<sub>5</sub>, [C<sub>70</sub>]<sub>5</sub>, [C<sub>80</sub>]<sub>5</sub> e [C<sub>96</sub>]<sub>5</sub>, used in the calculations.**  
**Tabel 3. Gap values with MNDO method**

| Model                           | HOMO-LUMO – MNDO method |
|---------------------------------|-------------------------|
| C <sub>60</sub>                 | 6.56513                 |
| C <sub>70</sub>                 | 5.83214                 |
| C <sub>80</sub>                 | 3.92447                 |
| C <sub>96</sub>                 | 4.37741                 |
| [C <sub>60</sub> ] <sub>5</sub> | 6.51499                 |
| [C <sub>70</sub> ] <sub>5</sub> | 5.72331                 |
| [C <sub>80</sub> ] <sub>5</sub> | 3.74716                 |
| [C <sub>96</sub> ] <sub>5</sub> | 4.32311                 |

- [1] J. Geng, W. Zhou, P. Skelton, W. Yue, I. A. Kinloch, A. H. Windle and B. F. G. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 8 (2008) 101021.  
[2] R. W. Lof, M. A. Van Veenendaal, H. T. Jonkman and G. A. Sawatzky, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 94 (1995) 023085.

**Interaction between the Li planes (100) and FULLERITES of the form [C60]<sub>5</sub>, [C70]<sub>5</sub>, [C80]<sub>5</sub> e [C96]<sub>5</sub>, with analysis of the HOMO-LUMO, charges, distances, dipoles, using MNDO, HF and DFT methods**

M. R. Vargas<sup>(1)\*</sup>, J. D. Santos<sup>(1)</sup>, J. B. L. Martins<sup>(2)</sup>, E. Longo<sup>(3)</sup> and C. A. Taft<sup>(4)</sup>

- (1) Department of Chemistry, Universidade Estadual de Goiás, e-mail: marcosrv@yahoo.com.br
- (2) Department of Chemistry, Universidade de Brasília, Distrito Federal, Brazil
- (3) LIEC, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, Brazil
- (4) Department of Physics, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brazil

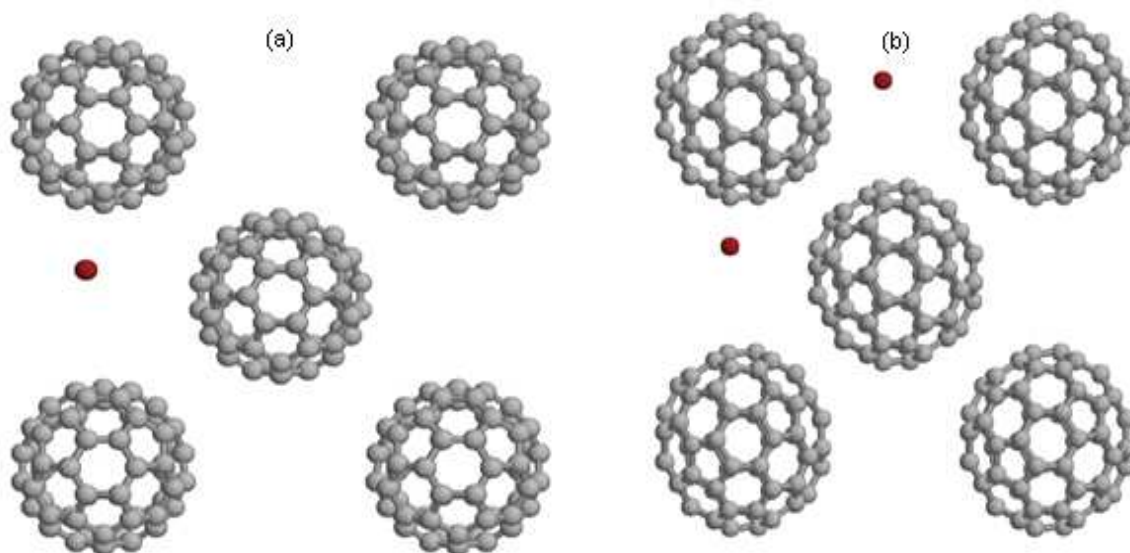
**Abstract** – We studied the interaction of the lithium atoms with (100) planes of fullerites of the form [C60]<sub>5</sub>, [C70]<sub>5</sub>, [C80]<sub>5</sub> and [C96]<sub>5</sub>. We observed a reduction of the energy gap (HOMO-LUMO) of the system as we added the lithium atoms. The charge distribution in the plane was also analyzed.

With the Discovery of fullerenes in 1985, considerable interest initiated regarding the physical chemical properties of these substances, including the superconductivity of doped species [1].

Many properties of the fullerenes have been investigated experimentally and theoretically, such as electronic structure, vibrational states and chemical reactivity of the atoms and molecules. Experiments with collision energies could insert atoms in the structure of the fullerenes. The formation of composites of the type M<sub>x</sub>C<sub>60</sub> with various alkaline metals (electron donors), where M = Li, Na, K, Rb, Cs, H. Solids formed by fullerenes in combination, with other elements indicate uncommon properties that may yield new scientific and technological possibilities [2].

Using the optimized coordinates of the (100) planes of fullerites of the form [C60]<sub>5</sub>, [C70]<sub>5</sub>, [C80]<sub>5</sub> e [C96]<sub>5</sub>. We investigated the interaction between the Li atoms and the buckballs, according to Figure 1. We added 1 to 4 atoms of Li.

It was observed that there is a reduction of the Gap (HOMO-LUMO) and the energy of system as we add Li atoms compared to the (100) planes of non-interacting fullerites. The distribution of charges of the system was also analyzed.



**Figure 4. Model used for the interaction of the Li atoms with (100) planes of fullerites. (a) One lithium atom (b) two lithium atoms**

[1] J. D. Santos; L. O S. Bulhões; E. Longo; J. A. Varela. J. Mol. Struct. 713 (2005).

[2] J. D. Santos; E. Longo; M. E. Banja; V. A. A. Espinoza; J. V. Flores, C. A. Taft. J. Mol. Struct. 335 (1995).

## An investigation of the effects of oxidation and reduction on the energy gap of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes

Santos, J.D.(1), Vargas, M.R.(1), Lopes, J.B.(2), Taft, C.A.(4), Paiva, G. S.(5) and Longo, E.(3)

(1)\* UEG – Universidade Estadual de Goiás, UnUCET – Química, mrv\_12qi@yahoo.com.br, jdsantos@ueg.br.

(2) UNB – Universidade de Brasília – Química – Lopes@unb.br.

(3) UNESP – Araraquara – Química – elson@ig.unesp.br.

(4) CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – catff@terra.com.br.

(5) CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – gersonspaiva@ufpe.br

The C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes exhibit non conventional optical and electrical properties with important potential technological applications. The transfer or withdrawal of electrons (oxidation, reduction) from the neutral C<sub>70</sub> results in a redistribution of the electronic level, |HOMO-LUMO|, such that the electronic properties related to the band gaps can be modified. The cause for the possible variety of oxidation and reduction numbers has been attributed to the large number of  $\pi$  electrons. We have used and compared both semi-empirical and ab initio methods in order to investigate the total energies, conformations, HOMO-LUMO gaps as a function of charge, multiplicity and number of occupied levels of the systems. Our results suggests that the HOMO-LUMO can be modified by reduction and oxidation of the C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes.

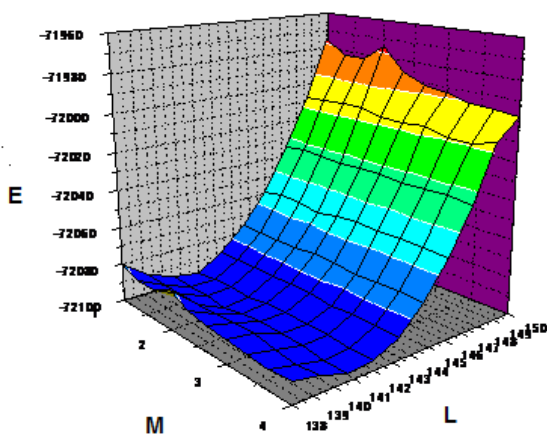


Fig. 1 Total energy as a function of multiplicity and levels

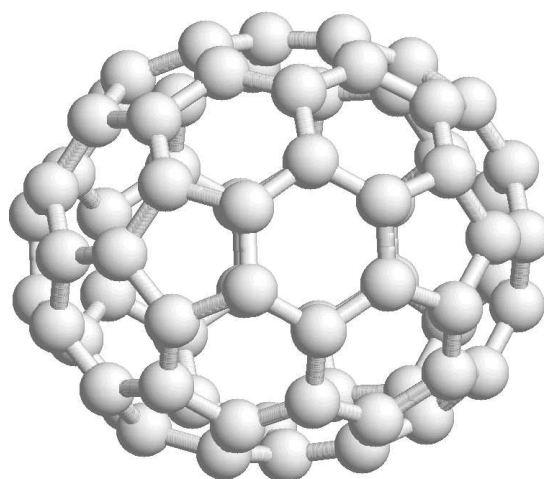


Fig. 2 C<sub>70</sub> fullerene

### References

- [1] J. D. Santos, E. Longo, C. A. Taft, Journal of Molecular Structure 538 (2001) 211.



## Study of the new structures of nanotubes [(XY)<sub>n</sub>]<sub>m</sub> with the armchair and CHIRAL forms, according to the folding of planes, using the quantum theoretical methods of AM1, MNDO, HF and DFT with the 3-21G, 6-31G and Huzinaga basis sets

M. R. Vargas(1)\*, R. Silva(1), J. D. Santos(1), J. B. L. Martins(2), E. Longo(3) and C. A. Taft(4)  
 (1) Department of Chemistry, Universidade Estadual de Goiás, e-mail: marcosrv@yahoo.com.br  
 (2) Department of Chemistry, Universidade de Brasília, Distrito Federal, Brazil  
 (3) LIEC, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, Brazil  
 (4) Department of Physics, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brazil  
 \* Corresponding author.

**Abstract** – The construction of carbon nanotubes can be made by folding sheets of graphite. From this knowledge, we constructed models of single and multiple wall nanotubes with the structures [(XY)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>, where X = Al, Si, Ge, C, B e Zn and Y = P, Si, Ge, N, S and C. From the optimized structures we analyzed the stabilization energies, charge distribution, energy Gap (HOMO-LUMO) as well as the HOMO and LUMO surfaces.

Carbon nanotubes are identified by their chiral indexes (n, m) or equivalently by the diameter and the chiral angles. These structures are well recognized by their potential application in electronic devices, and can be classified according to the number of layers in two forms: multilayer and simple nanotubes. The form used depends on the application [1, 2].

The construction of a carbon nanotube can be made by considering a sheet of graphite rolled in the cylindrical form as shown in Figure 1. Using this method it was possible to study the structures [(XY)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>, where X = Al, Si, Ge, C, B e Zn and Y = P, Si, Ge, N, S and C. We calculated the stabilization energy when the sheet is folded to give origin to the nanotube as shown in Equation 1.

$$\text{Sheet of atoms XY} \rightarrow \text{Nanotube } [(XY)_n]_m \quad \Delta E = E_{\text{Nanotube}} - E_{\text{Sheet}} \quad (1)$$

From the energy variation we observed that some species are stabilized, such as the nanotubes [(AlP)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>, [(SiSi)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>, [(CC)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>, [(GeGe)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>, [(SiSi)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>, [(BN)<sub>n</sub>]<sub>m</sub> and [(SiC)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>. From the optimized structures we analyzed the charge distribution, energy Gap (HOMO-LUMO) and the HOMO and LUMO surfaces. Using the same folding methodology we analyzed the formation of multiple wall nanotubes (Figure 2).

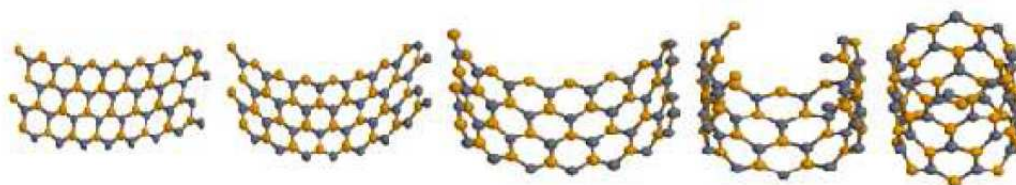


Figure 1. Model used for the construction of nanotubes [(XY)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>.



Figure 2. Folding the sheets of XY atoms to form multiple layer nanotubes.

[1] A. G. Souza Filho, S. B. Fagan, Quim. Nova. 30 (2007).

## Theoretical study of the composites CNTs/ polyaniline

M. R. Vargas<sup>(1)\*</sup>, E. Moraes<sup>(1)</sup>, J. D. Santos<sup>(1)</sup>, T. P. Ferreira<sup>(1)</sup>, O. A. Araújo<sup>(1)</sup>, E. Longo<sup>(2)</sup> and C. A. Taft<sup>(3)</sup>

(1) Department of Chemistry, Universidade Estadual de Goiás, e-mail: marcosrv@yahoo.com.br

(2) LIEC, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, Brazil

(3) Department of Applied Physics, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brazil

\* Corresponding author.

**Abstract** – An important application of conducting polymers and carbon nanotubes (CNTs) is their usage in electrical devices, such as sensors, circuits and capacitors. The combination of these materials in the formation of the composites, such as for example, the combination of polyaniline with carbon nanotubes (CNTs/polianiline) constitutes a material with important applications. In this work, a theoretical model was studied of the interaction between these structures, analyzing the stabilization energy, Gap (Homo-Lumo), charge distribution as well surfaces of HOMO and LUMO orbitals.

The conducting polymers, carbon nanotubes (CNTs) and fullerenes are among the principal components of this new class of advanced materials based on carbon. Among these compounds the combination of polymers and nanotubes have the potencial to be used in a variety of devices, such as low cost circuits, super-capacitors and sensors for solar cells. The formation of composites polymer/nanotubes is considered as a promising incorporation of nanotubes in devices with technological potential. Many polymers have been used as matrices in composites CNT/polymers for various applications, such as carbon nanotubes and polyanilines (PANI) with potential usage in photovoltaic devices. The PANI is one of the most important conducting polymers due to the relative facility in the processing, electrical conductivity and environmental stability [1, 2].

In this work we investigated the structure of polyaniline, of the CNTs and the composite CNT/polyaniline (Figure 1) using the HF and DFT methods with the 6-31G basis. The interaction energy was calculated using Equation 1.

$$\text{Polianiline} + \text{CNT} \rightarrow \text{CNT/Polianiline} \quad \Delta E = E_{\text{CNT/Polianiline}} - E_{\text{Polianiline}} - E_{\text{CNT}} \quad (1)$$

The polyanilines used in this interaction have 4 to 15 rings and the carbon nanotubes have zigzag and armchair configurations: (5,0); (5,5); (12,0) e (6,6). It was observed in the analysis the stabilization of the system with the lowering of the gap (HOMO-LUMO) in relation to the isolated structures, indicating in this form an improvement of the conductivity of the interacting system in relation to the two isolated structures. We also analyzed the charge distribution of the system such as the surfaces of the HOMO and LUMO orbitals.

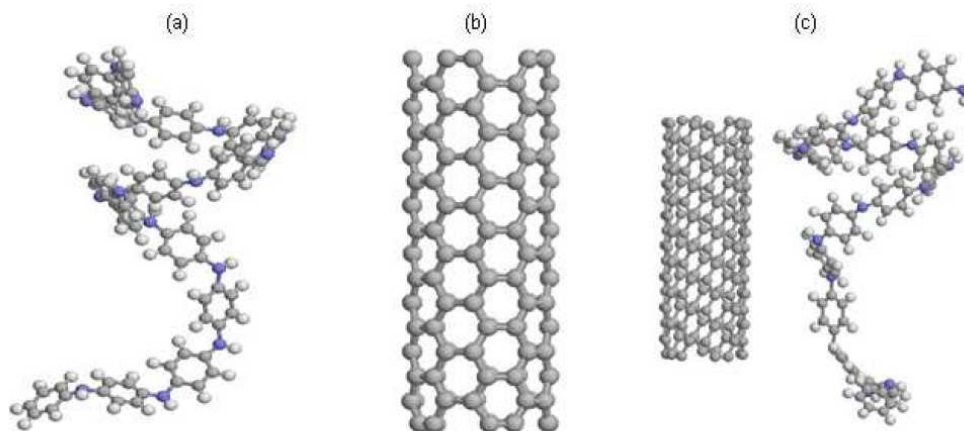


Figure 1. Models used in the study of the composites CNTs/polyaniline: (a) Polyaniline with 15 rings; (b) Carbon nanotube (5,5) with 8 levels (c) Interacting system CNT/polyaniline.

[1] M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, J. Y. Mevellec, and O. Chauvet, Chem. Mater. 15 (2003).

[2] W. Feng, X. D. Bai, Y. Q. Lian, J. Liang, X. G. wang and K. Yoshino, Carbon. 41 (2003).