



Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas
Programa de Pós-graduação em Ciências Moleculares

Eduardo de Moraes

Modelo teórico de nanotubos de óxido de zinco

Orientador: Prof. Dr. José Divino
dos Santos

Anápolis – GO

2008

Catálogo na Fonte
Biblioteca UnUCET – UEG
Jerusa da Silva Alves Guimarães – CRB 1/1938

543.23	Moraes , Eduardo de
M827m	Modelo teórico de nanotubos de óxido de zinco. / Eduardo de Moraes – Anápolis: Universidade Estadual de Goiás, Mestrado em Ciências Moleculares, 2008. 94p. il. ; 31 cm. – (Dissertação / Universidade Estadual de Goiás, Mestrado em Ciências Moleculares.) I. Moraes, Eduardo de II. Nanotubos ZnO, Método semi-empírico AM1, Algoritmo, Análise do Gap. III. Dissertação.

MODELO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE ZINCO

EDUARDO DE MORAES

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

Aprovada por:



Prof.Dr. José Divino dos Santos



Prof. Dr.Olacir Alves Araújo



Prof^a.Dr^a. Anna Paula Bechepeche

ANÁPOLIS, GO- BRASIL
AGOSTO 2008

...

Em memória de minha mãe Darci,
para Rosa Marlene, Denise e Bruno,
Waldete, Deborah e a pequena Ana
Paula.

E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.

Paulo (I Cr 13;2)

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. José Divino dos Santos, pela orientação e incentivo, sem a qual não teria feito este mestrado.
- Ao Prof. Dr. João Batista (UnB) pelo apoio, idéias sugeridas e contribuição a interpretação dos resultados.
- Ao Prof. Dr. Elson Longo (UNESP) pelas sugestões significativas da metodologia utilizada.
- Aos membros da banca, Prof. Dr. Olacir Alves Araujo (UEG) e a Prof. Dra. Ana Paula Bechepeche (UEG) por avaliarem este trabalho.
- A CAPES pelo financiamento com a qual concedeu a bolsa.
- A UEG por abrir a oportunidade deste mestrado.
- Aos colegas da UEG pelo incentivo e companhia.
- Aos meus familiares pela ajuda e incentivo.
- Aos irmãos da igreja Presbiteriana Pioneira pelas orações.
- A DEUS, pois todas as coisas começam nele e nele encontram seu propósito (Cl 1;16).

-

Curriculum vitae

Dados Pessoais

Nome Eduardo de Moraes

Filiação Darci de Moraes

Nascimento 21/02/1980 - Anápolis/GO

Endereço eletrônico

e-mail para contato : eduquimica2003@yahoo.com.br

e-mail alternativo : eduardo_pioneira@hotmail.com.br

Formação Acadêmica/Titulação

Mestrado em Ciências Moleculares pela Universidade Estadual de Goiás (UEG).

Ano: 2006-2008. Bolsista CAPES.

Graduação em Ciências, habilitação em Química pela Universidade Estadual de Goiás (UEG).

Ano: 2000-2004.

Atuação profissional

- Estágio Docência em Química experimental na Universidade Estadual de Goiás (UEG) para o curso de Química Industrial (2007).
- Professor pró-labore de Matemática, Química e Ciências no Colégio Estadual Arlindo Costa (2005-2006).
- Professor pró-labore de Matemática e Física no Colégio Estadual Cel. Achiles de Pina (2005-2006).
- Monitoria de Físico-química na Universidade Estadual de Goiás (UEG), no curso de Química Licenciatura e química industrial (2003)

Produção bibliográfica

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. MORAES, E., SANTOS, J. D., MARTINS, J B L, LONGO, E

Defeitos do tipo Frenkel em nanotubos de ZnO In: XIV Simpósio de química teórica, 2007, Poços de Caldas-MG-Brasil.

Palavras-chave: Nanotubos, ZnO, semi-empírico, defeitos

Áreas do conhecimento : Química Teórica

2. MORAES, E., SANTOS, J. D., MARTINS, J B L

Nanotubos de ZnO In: 30 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

Palavras-chave: semi-empírico, Nanotubos, ZnO

Áreas do conhecimento : Química Teórica

3. MORAES, E., SANTOS, J. D., MARTINS, J B L, TAFT, C. A., LONGO, E
Theoretical Study of ZnO nanotubes stability In: 6th Brazilian MRS Meeting
SBPMat, 2007, Natal-RN-Brazil.

VI Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais -SBPMat.
autor software, 2007. (Congresso,Apresentação oral de Trabalho)

Palavras-chave: ab-initio, Nanotubos, ZnO

Áreas do conhecimento : Química Teórica

RESUMO

Modelo teórico de nanotubos de óxido de zinco apresenta os nanotubos de ZnO de diferentes diâmetros e alturas usando-se os métodos da mecânica quântica semi-empírico am1 e ab-initio RHF com base 3-21G e 6-31G. as distâncias de ligação zinco e oxigênio encontradas são de 1,960 Å e 2,000 Å para diversos nanotubos com estruturas cadeira e zigzag. verificou-se que a variação de energia é mais estável para nanotubos de maiores diâmetros e alturas na estrutura cadeira. com relação as propriedades eletrônicas, constatou-se que nanotubos cadeira tem distribuição de carga uniforme, ou seja, a molécula é apolar e tem um gap de aproximadamente 9,000 eV. para a estrutura zigzag verificou-se que há uma distribuição de carga diferenciada nas extremidades, gerando uma molécula polar e um gap de aproximadamente 2,000 eV. estudou-se também a interação do nanotubo cadeira e zigzag com moléculas de H₂ e co no qual observou-se a adsorção das moléculas na superfície do nanotubo.

ABSTRACT

Theoretical model of the oxide of the zinc nanotube present the ZnO nanotubes of the diameter and heights different being used the quantum mechanics methods semiempirical am1 and ab-initio RHF with the bases 3-21G and 6-31G. the bond distance zinc and oxygen found are of the 1,960 Å and 2,000 Å for several nanotubes in the armchair and zigzag structure. it was verified that the binding energies is more stable for nanotubes of the diameter and heights larger in the armchair structure. with relationship electronics properties, it was verified that the armchair nanotubes have charges uniform distribution, or be, the molecule is nonpolar and have a gap of the approximately 9,000 eV. for zigzag structure it was verified that there be a differentiated charges distribution in the extremities, generating a polar molecule and a gap of the approximately 2,000 eV. it was also studied armchair and zigzag nanotubes interaction with H₂ and co molecules, in which was observed molecules adsorption in the nanotubes of the surface.

INDICE

1 – Introdução	1
2 – Os métodos	
2.1 – A Equação de Schrödinger	3
2.2 – O método aproximado de Hartree-Fock (HF)	4
2.3 – Conjuntos de funções de base	6
2.4 – A equação de Hartree-Fock-Roothaan	6
2.5 – Os métodos semi-empíricos MNDO e AM1	8
3 – Nanotubos de ZnO	
3.1 – Formas alotrópicas do ZnO	11
3.2 – Os nanotubos	13
3.3 – Características dos nanotubos	15
3.4 – Os nanotubos de ZnO	19
3.5 – A Nanotecnologia	21
4 – Metodologia	
4.1 – Ferramentas computacionais para a criação de nanotubos	24
4.2 – A construção de nanotubos cadeira	25
4.3 – A construção de nanotubos zigzag	26
4.4 – Otimização de nanotubos	27
5 – Resultados e discussões	
5.1 – Criação de um modelo de nanotubos de ZnO	
5.1.1 – Análise das alturas dos nanotubos de ZnO	31
5.1.2 – Análise dos diâmetros dos nanotubos de ZnO	32
5.1.3 – Análise das distâncias de ligação nos nanotubos de ZnO	34
5.1.4 – Estabilidade dos nanotubos de óxido de zinco	40
5.1.5 – Análise de propriedades eletrônicas dos nanotubos de	45
óxido de zinco	
5.1.6 – Análise do gap (HOMO-LUMO) dos nanotubos de ZnO	50
5.1.7 – Interpretação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO	54
5.1.8 – Conclusão	58
5.2 – Interação de nanotubos ZnO cadeira e zigzag com as moléculas	
de H ₂ e CO	
5.2.1 – Adsorção de H ₂ e CO em superfícies de cluster de ZnO	60
5.2.2 – Metodologia de interação das moléculas de H ₂ e CO com	61
os nanotubos ZnO	

5.2.3 - Distâncias de interação de nanotubos ZnO cadeia e zigzag com as moléculas de H ₂ e CO	62
5.2.4 - Energia de estabilidade e gap dos nanotubos ZnO cadeia e zigzag adsorvendo as moléculas H ₂ e CO	64
5.2.5 - Distribuição de carga entre os nanotubos ZnO cadeia e zigzag com as moléculas interagentes H ₂ e CO	66
5.2.6 - Conclusão	70
6 - Conclusão geral	71
7 - Perspectivas Futuras	73
8 - Referências Bibliográficas	74
Apêndice A - Programa de criação e otimização de nanotubos cadeia e zigzag	78
Apêndice B - Valor das distâncias de ligação ZnO otimizadas no cálculo semi-empírico AM1	93

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de Força atômica (Atomic Force Microscopic)
RHF	Hartree-Fock Restrito (Restricted Hartree Fock)
UHF	Hartree-Fock Não-restrito (Unrestricted Hartree Fock)
AM1	Austin Model 1
SCF	Campo autoconsistente (Self Consistent Field)
MNDO	Método Modificado do Desprezo das Sobreposições Diatômicas (Modified Neglect of Diatomic Overlap)
STO	Orbital tipo Slater (Slater type orbital)
SWNTs	Nanotubos de camada única (Single Walled Nanotubes)
MWNTs	Nanotubos de camadas múltiplas (Multi Walled Nanotubes)
STM	Microscopia de Varredura por Tunelamento (Scanning Tunneling Microscopic)
FE-SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura por campo de emissão (Field Emission Scanning Electronic Microscopic)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electronic Microscopic)
PEG	Polietileno glicol
XRD	Difração de raios-X (X-ray diffraction)
HOMO	Mais alto orbital molecular ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	Mais baixo orbital molecular desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MOPAC	Pacote de orbital molecular (Molecular orbital Package)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Momento de dipolo de nanotubo ZnO cadeira e zigzag calculados pelos métodos semi-empírico AM1 e ab-initio RHF/6-31G.	50
Tabela 2	Distâncias de interação entre a molécula de H ₂ e a superfície do nanotubo cadeira ZnO(8,8) ₈ e zigzag ZnO(8,0) ₈ e distâncias de ligação H-H otimizados pelo método semi-empírico AM1.	63
Tabela 3	Distâncias de interação entre o nanotubo cadeira ZnO(8,8) ₈ e zigzag ZnO(8,0) ₈ e a molécula de CO e a distância de ligação da molécula de C-O calculados no método semi-empírico AM1.	63
Tabela 4	Variação de energia (eV) e gap da interação entre o nanotubo cadeira ZnO(8,8) ₈ e zigzag ZnO(8,0) ₈ e a molécula de H ₂ calculados pelo método semi-empírico AM1.	65
Tabela 5	Variação de energia (eV) e gap de nanotubo cadeira ZnO(8,8) ₈ e zigzag ZnO(8,0) ₈ interagindo com a molécula de CO calculados pelo método semi-empírico AM1.	66
Tabela 6	Distribuição de carga da interação do nanotubo cadeira ZnO(8,8) ₈ e zigzag ZnO(8,0) ₈ e da molécula de H ₂ calculados pelo método semi-empírico AM1.	67
Tabela 7	Distribuição de carga no nanotubo cadeira ZnO(8,8) ₈ e zigzag ZnO(8,0) ₈ interagindo com a molécula de CO calculados pelo método semi-empírico AM1.	67
Tabela 8	Distâncias otimizadas pelo método semi-empírico AM1 para modelos cadeira ZnO(n,n).	93
Tabela 9	Distâncias otimizadas pelo método semi-empírico AM1 para modelos zigzag ZnO(n,0).	94

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Cristais de ZnO na forma wurtzita (TextosCientificos.com, 26/06/08). 12
- Figura 2 (a) imagem STM (Microscopia de varredura por tunelamento) de nanotubos de carbono (COHEN, M L, 2001, pp 1-11) (b) Imagem FE-SEM (Microscopia eletrônica de varredura por campo de emissão) de nanotubos ZnO lineares (LU, Y M, *et al*, 2005, pp doi:10.1016), (c) Imagem SEM de nanotubos ZnO não-lineares (XING, Y J, *et al*, 2004, pp 671-675). 15
- Figura 3 (a) Nanotubo de carbono de camada única e (b) nanotubo de carbono de camadas múltiplas. 15
- Figura 4 Uma folha de grafeno onde se determina os vetores de rede \vec{d}_1 e \vec{d}_2 bem como o vetor quiral para a formação dos nanotubos do tipo zigzag e cadeira. 17
- Figura 5 Nanotubos ZnO formados pelos planos contendo o vetor quiral cadeira (8,8) e zigzag (8,0). 18
- Figura 6 (a) Nanotubo ZnO de 1 nível e 10 unidades ZnO na estrutura cadeira. (b) Nanotubo ZnO de 2 níveis e 10 unidades ZnO na estrutura cadeira. 26
- Figura 7 (a) Nanotubo ZnO de 1 nível e 10 unidades ZnO na estrutura zigzag. (b) Nanotubo ZnO de dois níveis e 10 unidades ZnO na estrutura zigzag. 27
- Figura 8 Superfície de otimização de nanotubos ZnO zigzag com os vetores \vec{A}_i . 29
- Figura 9 Nanotubos ZnO cadeira mostrando diferentes alturas e mesmo diâmetro. 31
- Figura 10 Nanotubos ZnO zigzag mostrando diferentes alturas e mesmo diâmetro. 32
- Figura 11 Nanotubos de mesma altura (k=8) com diferentes diâmetros (n=4,6,8,10) para a estrutura cadeira. 33

Figura 12	Nanotubos de mesma altura ($k=8$) com diferentes diâmetros ($n=4,6,8,10$) para a estrutura zigzag.	34
Figura 13	Valor da distância d_a em função do número de átomos dos nanotubos ZnO cadeira.	35
Figura 14	Valor da distância d_b em função do número de átomos de nanotubos ZnO cadeira	36
Figura 15	Valor da distância d_c em função do número de átomos de nanotubos ZnO cadeira.	37
Figura 16	Valor da distância d_a em relação ao número de átomos dos nanotubos ZnO zigzag.	38
Figura 17	Valor das distâncias d_b em relação ao número de átomos para nanotubos ZnO zigzag.	39
Figura 18	Variação de energia (eV) de nanotubos cadeira e zigzag de diâmetros menores em relação ao número de níveis (k) pelo método semi-empírico AM1.	41
Figura 19	Variação de energia (eV) de nanotubos cadeira e zigzag de diâmetros maiores em relação ao número de níveis (k) pelo método semi-empírico AM1.	42
Figura 20	Variação de energia (eV) de nanotubos cadeira e zigzag em relação ao número de níveis (k) pelo método ab-initio RHF/3-21G.	43
Figura 21	Variação de energia (eV) de nanotubos cadeira e zigzag de diâmetros menores em relação ao número de níveis (k) pelo método ab-initio RHF/6-31G.	44
Figura 22	Variação de energia (eV) de nanotubos cadeira e zigzag de diâmetros maiores em relação ao número de níveis (k) pelo método ab-initio RHF/6-31G.	45
Figura 23	Distribuição de carga para os nanotubos (a) cadeira ZnO(8,8) ₈ e (b) zigzag ZnO(8,0) ₉ .	47
Figura 24	Distribuição de carga por nível de nanotubos cadeira ZnO(12,12) ₁₀ e zigzag ZnO(8,0) ₉ , calculados pelo método semi-empírico AM1.	48

- Figura 25 Distribuição de carga por nível de nanotubos cadeira $\text{ZnO}(6,6)_6$ e zigzag $\text{ZnO}(6,0)_6$, calculados pelo método ab-initio RHF/6-31G. 49
- Figura 26 Valor do Gap (HOMO-LUMO) em relação ao número de níveis (k) para nanotubos ZnO cadeira de $n=4,6,8,10,12$ calculados pelo método semi-empírico AM1. 51
- Figura 27 Valores de Gap (HOMO-LUMO) em relação ao número de níveis (k) dos nanotubos ZnO zigzag de $n=4,6,8,10$ calculados pelo método semi-empírico AM1. 52
- Figura 28 Valor do Gap (HOMO-LUMO) em relação ao número de níveis (k) para nanotubos ZnO cadeira de $n=4,6,8,10$ calculados pelo método ab-initio RHF/6-31G. 53
- Figura 29 Valores de Gap (HOMO-LUMO) em relação ao número de níveis (k) dos nanotubos ZnO zigzag de $n=4,6,8,10$ calculados pelo método ab-initio RHF/6-31G. 54
- Figura 30 Energia (eV) dos orbitais moleculares HOMO e LUMO de nanotubos cadeira e zigzag com 6 unidades ZnO em relação ao número de níveis. 55
- Figura 31 Representação dos orbitais HOMO nos nanotubos (a) cadeira e (b) zigzag. 56
- Figura 32 Orbitais atômicos S, P_x, P_y e P_z que contribuem para a formação do orbital molecular HOMO dos nanotubos (a) $\text{ZnO}(6,6)$ cadeira, (b) $\text{ZnO}(10,10)$ cadeira, (c) $\text{ZnO}(6,0)$ zigzag e (d) $\text{ZnO}(10,0)$ zigzag no plano xy do último nível do nanotubo. 57
- Figura 33 Pontos de interação das moléculas de CO e H₂ em nanotubo (a) cadeira $\text{ZnO}(8,8)_8$ e (b) zigzag $\text{ZnO}(8,0)_8$. 62
- Figura 34 Distribuição de carga por nível em nanotubos cadeira interagindo com as moléculas de H₂ e CO. 68
- Figura 35 Distribuição de carga por nível de nanotubos zigzag interagindo com as moléculas de H₂ e CO. 69

Capítulo 1

Introdução

A química teórica tem participado do desenvolvimento de explicações para os sistemas químicos mais diversos utilizando-se como ferramenta básica a mecânica quântica. A mecânica quântica consegue generalizar e compreender as partículas e estruturas microscópicas com a equação de Schrödinger, porém, devido a uma limitação matemática é necessário o uso de métodos aproximados como o método Hartree-Fock (SZABO, A e OSTLUND, N S, 1996, p 40-47).

Com o uso de métodos aproximados a ciência de materiais tem compreendido diversos materiais como o óxido de zinco. Este material é amplamente utilizado em aplicações tecnológicas devida as suas propriedades físicas e químicas peculiares (MARTINS, J B L, LONGO, E e ANDRÉS, J, 1993, pp 643-653).

Com o advento da nanociência e nanotecnologia, o óxido de zinco tem suas propriedades físicas e químicas dependentes não somente da natureza do material, mas também de sua forma e estrutura, o que amplia ainda mais as possibilidades de aplicação tecnológica (ZARBIN, A J G, 2007, pp 1469-1479).

Os nanotubos de óxido de zinco, a estrutura mais utilizada na nanociência e nanotecnologia, são largamente investigados experimentalmente e tem empolgado pesquisadores em todo mundo (XING, Y J, *et al*, 2004, pp 671-675).

Neste estudo teórico, um modelo de nanotubos de óxido de zinco é criado através de um algoritmo apropriado e analisado suas características estruturais com relação à altura, diâmetro, distância de ligação Zn e O bem como a quiralidade. Também é analisada a estabilidade, distribuição de cargas, polaridade e propriedades condutoras.

Analisou-se também sua interação com as moléculas diatômicas H₂ e CO na superfície externa dos nanotubos cadeia e zigzag devido a grande importância destas interações e adsorção destas moléculas na catálise heterogênea como também sua aplicação tecnológica como sensor (MARTINS, J B L *et al* , 1997, pp 457-466).

Capítulo 2

Os Métodos

2.1 – A Equação de Schrödinger

De acordo com a mecânica quântica, um sistema microscópico simples é explicado pela equação de Schrödinger independente do tempo e não-relativística (Equação 2.1), porém a solução exata da equação de Schrödinger não é factível para sistemas com mais de um elétron. Na Equação 2.1, verifica-se que ϕ corresponde a uma função de onda, E é o valor da energia do sistema e H é o operador hamiltoniano do sistema. Na Equação 2.2 é representado o operador Hamiltoniano molecular (SZABO, A e OSTLUND, N S, 1996, p 40-47).

$$H\phi = E\phi \quad (2.1)$$

$$H = - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{\mathcal{M}} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{A=1}^{\mathcal{M}} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^{\mathcal{M}} \sum_{B>A}^{\mathcal{M}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

Na Equação (2.2), o operador hamiltoniano é expresso pela combinação linear dos operadores tais como: energia cinética dos elétrons i e j no primeiro termo, energia cinética dos núcleos A e B no segundo, potencial de atração coulômbica entre os núcleos e os elétrons, potencial de repulsão dos elétrons, e finalmente, o quinto termo representa o operador de repulsão entre os dois núcleos. O operador laplaciano ∇_i^2 e ∇_A^2 no primeiro e segundo termo correspondem à diferenciação das respectivas coordenadas dos elétrons e núcleos (Equação 2.3).

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.3)$$

Os vetores r_{iA} , r_{ij} e R_{AB} são as distâncias entre o elétron i e o núcleo A, elétron i_1 e o elétron i_2 e núcleo A e núcleo B, respectivamente, descritos para \mathcal{N}

elétrons e M núcleos. M_A é a relação da massa do núcleo A e da massa dos elétrons, Z_A representa o número atômico do núcleo A , m_e é a massa e a carga do elétron, respectivamente, \hbar é a constante de Planck.

De modo que a solução da equação de Schrödinger não é resolvível algebricamente devido ao operador de repulsão eletrônica na Equação 2.2, portanto, usam-se métodos aproximados como o método Hartree-Fock. O método Hartree-Fock nas performances ab-initio e semi-empírico é bastante utilizado na criação de modelos teóricos.

2.2 – O Método aproximado de Hartree-Fock (HF)

Por não haver uma solução matemática para a equação de Schrödinger para sistemas polieletrônicos, (HARTREE, D R e HARTREE, W, 1935, pp A150), (FOCK, V, 1930, pp 126) e (SLATER, J C, 1930, pp 210) criaram um método para a descrição de sistemas mais complexos, denominado método Hartree-Fock (HF).

Segundo (SZABO, A e OSTLUND, N S, 1996, p 40-47) o método Hartree-Fock consiste em combinar o princípio variacional com a função de onda do sistema molecular representada por um determinante de Slater usando-se a aproximação de Born-Oppernheimer. Na aproximação de Born-Oppernheimer, os elétrons de uma molécula se movem em um campo de núcleos fixos (energia cinética dos núcleos é igual a zero).

O princípio variacional afirma que para uma função de onda normalizada, o valor esperado do operador Hamiltoniano é limite superior para a energia exata do estado fundamental, como mostra a Equação 2.4.

$$\langle \phi | H | \phi \rangle \geq E_{Exata} \quad (2.4)$$

De acordo com (CASTRO, E A S, 2007, 8-27f), pode-se obter um subconjunto de todas as funções elegíveis que representa a melhor aproximação

da função de onda a este subconjunto em particular. Uma função de onda é normalizada quando obedece a seguinte condição:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |c\psi^2| dv = 1 \quad (2.5)$$

Conforme (LEVINE, I N, 2001, p 10) na Equação 2.5, ψ^2 representa a densidade de probabilidade da posição de uma partícula.

Os determinantes de Slater consistem na expansão da função de onda na forma de funções determinantis devido à função de onda ser antissimétrica. As funções determinantis χ' s são funções das coordenadas espaciais e do spin de um único elétron em termos de $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, de modo que:

$$\chi_a(x_1) = \phi_p(r_1)\alpha(1) \quad (2.6)$$

$$\chi_a(x_1) = \phi_p(r_1)\beta(1) \quad (2.7)$$

onde α e β são, respectivamente, spin “para cima” e spin “para baixo” e os ϕ 's são funções que dependem apenas das coordenadas espaciais do elétron.

Conforme (CASTRO, E A S, 2007, 8-27f) uma função ϕ deve ser antissimétrica com relação à troca das coordenadas espaciais e de spin de quaisquer dois elétrons, como está descrito no princípio da exclusão de Pauli, conforme a Equação 2.8.

$$\phi(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) = -\phi(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) \quad (2.8)$$

Se nenhuma restrição for aplicada na função de onda, o método utilizado é denominado Hartree-Fock não restrito (UHF), conveniente para sistemas de camada aberta onde podem ser tratados elétrons desemparelhados. Para sistemas de camada fechada (número par de elétrons emparelhados) é feita uma restrição na função de onda para elétrons spin α e spin β , então, o método é chamado de Hartree Fock restrito (RHF).

Como os determinantes de Slater são funções grandes e de difícil resolução é utilizado no estudo teórico atuais conjuntos de funções de base.

2.3 – Conjuntos de funções de base

Para (CASTRO, M A e CANUTO, S, 2007, pp 1-27) a utilização de determinantes de Slater no método Hartree-Fock é viável apenas para átomos e moléculas pequenas. Desse modo, os orbitais moleculares são representados por funções de base conhecidas $\{\mathcal{G}_v(r)\}$ como está descrito na Equação 2.9, onde k é o número de funções do conjunto e os C_{vp} são coeficientes a serem determinados.

$$\phi_p(r) = \sum_{v=1}^k C_{vp} \mathcal{G}_v(r) \quad (2.9)$$

As funções de base mais utilizadas são as funções do tipo gaussianas devido à facilidade de se resolver integrais com este tipo de função. Uma função gaussiana escrita em coordenadas cartesianas é definida por:

$$\mathcal{G}(x, y, z) = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (2.10)$$

no qual l, m e n são números inteiros, N é a constante de normalização e $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

Uma vez compreendida a descrição dos orbitais moleculares da molécula estudada, o método Hartree-Fock é resolvido a partir de uma equação matricial de autovalor conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan.

2.4 – A equação de Hartree-Fock-Roothaan

De acordo com (SANTOS, J D, 2000, 24-32f), a equação de Hartree-Fock-Roothaan é expressa na forma matricial por

$$FC = SC\epsilon_i \quad (2.11)$$

onde ϵ é a matriz diagonal, no qual cada elemento ϵ_i é a energia de um elétron no orbital molecular χ_i . A matriz de Fock (F) representa o efeito médio do campo de todos os elétrons sobre o elétron num dado orbital. A matriz (S) é a matriz de recobrimento, no qual se indica o recobrimento dos orbitais.

A Equação 2.11 é uma equação matricial de autovalores onde F e S são operadores e C é uma autofunção que está associada aos valores de ϵ que é um autovalor.

De acordo com (CASTRO, M A e CANUTO, S, 2007, pp 1-27) o operador de Fock depende das soluções da equação dos $\phi_p(r)$ (spin-orbitais moleculares), no entanto, existe uma equação para cada orbital que depende dos outros orbitais. Portanto, as equações devem ser resolvidas de maneira acoplada, denominado de campo autoconsistente ou SCF (Self Consistent Field). Em resumo o procedimento SCF pode ser descrito por:

1. Especificar os parâmetros necessários para definir a molécula: as posições e números atômicos dos núcleos e o número de elétrons;
2. Escolher os conjuntos de funções de base;
3. A partir das funções de base calcula-se as matrizes S e H (Hamiltoniano) e as integrais de 2 elétrons;
4. O método estabelece uma matriz de densidade P que servirá como ponto de partida;
5. Obtém-se a matriz de Fock a partir das matrizes P e H ;
6. Resolve-se a equação de Hartree-Fock-Roothaan para se obter ϵ e C ;
7. Calcula-se novamente a matriz P a partir da matriz C ;
8. Verifica-se se o procedimento convergiu, ou seja, a última matriz P é igual à matriz P anterior dentro de um critério estabelecido. Se não tiver convergido retorna-se para o passo 4. Se o procedimento convergir, então, se aplica as integrais de 2 elétrons e as matrizes S , H , C , e F para calcular a energia eletrônica e outras propriedades de interesse.

Portanto, o quarto termo da Equação 2.2, $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$, é substituído por um operador monoelétrônico simples (operador de Fock F), onde a repulsão

elétron-elétron é considerada apenas uma média e o processo SCF encontra os “melhores” spins-orbitais χ para obter o arranjo mais estável (CASTRO, E A S, 2007, 8-27f).

Na performance ab-initio (primeiros princípios) utiliza-se o método Hartree-Fock com um conjunto de funções de base para representar os orbitais moleculares e a Equação de Hartree-Fock-Roothaan para se obter a energia de um sistema. Na performance semi-empírico é feita uma parametrização através de resultados experimentais e resultados de cálculos pré-definidos.

2.5 – Os métodos semi-empíricos MNDO e AM1

Segundo (SIMAS, A M e ROCHA, G B, 2007, pp 29-40) o método semi-empírico consiste em mesclar teoria com resultados experimentais para construir superfícies de energia potencial levando a importantes conceitos com a dinâmica de reações químicas.

O método MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) elaborado por (DEWAR, M J S e THIEL, W, 1977, pp 4899), usa como função de base STO (função tipo de Slater com orbitais s e três orbitais p para cada átomo, exceto o hidrogênio). Resolvendo a matriz de Fock e a matriz de densidade se obtém a energia total e, em seguida, o calor de formação usado como propriedade para a parametrização dos métodos baseados no MNDO.

$$\Delta H_f^{mol} = E_{total} + \sum_A (\Delta H_f^A - E_{el}^A) \quad (2.12)$$

Na Equação (2.12) é mostrado o cálculo do calor de formação em termos da energia total (E_{total}), calor de formação experimental em seus estados padrão (ΔH_f^A) e a energia eletrônica (E_{el}^A) do elemento A.

Para o método MNDO, as integrais monoatômicas de repulsão eletrônica são dados experimentais. Para cada átomo são utilizadas cinco destas integrais

que usa uma base mínima formada de orbitais s e p. Para integrais diatômicas de repulsão eletrônica são 22 tipos distintos de integrais para cada par de átomos pesados, sendo válido apenas para átomos contendo orbitais s e p. Cada uma destas integrais representa a energia correspondente a duas distribuições de densidades eletrônicas interagindo entre si. Estas densidades são produtos de dois orbitais que está centrada cada uma 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) (SIMAS, A M e ROCHA, G B, 2007, pp 29-40).

O método AM1 (Austin Model 1) criado por (DEWAR, M J S, *et al*, 1984, pp 3902-3909) para solucionar o problema do método MNDO de não reconhecer ligações fracas e superestimar as energias de ativação, teve como grande inovação a inclusão de gaussianas esféricas nas integrais de repulsão núcleo-núcleo, como mostra a Equação (2.13).

$$E_N(A, B) = E_N^{MNDO}(A, B) + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left(\sum_k \alpha k_A e^{-b k_A (R_{AB} - c k_A)^2} \sum_k \alpha i_B e^{-b i_B (R_{AB} - c i_B)^2} \right) \quad (2.13)$$

Na Equação 2.13, $E_N(A, B)$ é definido em termos da energia de repulsão núcleo-núcleo do método MNDO e das gaussianas esféricas no segundo termo da equação, onde Z_A e Z_B são os números atômicos dos núcleos A e B, R_{AB} é a distância entre os núcleos e as constantes α , b e c são coeficientes ajustáveis que definem a intensidade, largura e posição destas funções Gaussianas, respectivamente.

Os erros do método AM1 são menores que do método MNDO devido às funções gaussianas tornando-se possível descrever, entre outras coisas, ligações de hidrogênio. Apesar disso, havia erros remanescentes que poderiam ser atribuídos a uma parametrização incompleta. O problema das técnicas de

parametrização é que se busca um mínimo global em uma hipersuperfície de dezenas de dimensões e encontra-se apenas um mínimo local aceitável.

Capítulo 3

Nanotubos de ZnO

A ciência dos materiais estuda os diferentes compostos químicos e sua aplicação tecnológica. Destes compostos químicos têm-se os metais, semicondutores, supercondutores, polímeros, etc. A relação entre a aplicação tecnológica com um dado material está diretamente ligado as suas propriedades químicas e físicas deste material, entre estas, pode-se citar as propriedades elétricas e eletrônicas, refratárias, óticas, catalíticas, mecânicas, piezoelétricas e de sensores e varistores.

Na descrição dos materiais constituídos de ZnO, cita-se a estrutura cristalina do ZnO na forma wurtzita amplamente investigado pela ciência de materiais, a seguir, verifica-se a utilização do ZnO pela nanociência e nanotecnologia.

3.1 – Formas alotrópicas do ZnO

Conforme (COHEN, M L, 2001, pp 1-11) para o entendimento de superfícies de materiais, é introduzido o conceito de supercelas que representam uma distribuição de átomos que se repetem infinitamente nas direções x,y,z de um plano cartesiano ortogonal. Estas supercelas são formadas por diferentes materiais de diferentes arranjos da cela unitária. Na Figura 1 é representado a cela unitária do ZnO tipo wurtzita, de modo que seu parâmetro de cela e dado por $a=3,296 \text{ \AA}$ e $c=5,206 \text{ \AA}$.

Na ciência de materiais, um material é definido como sendo qualquer substância ou composto químico utilizado em alguma aplicação tecnológica. Um material pode conter centenas de milhares de moléculas do composto químico em escala nanométrica. Sendo assim, pode-se dizer que este é um material “nano estruturado”.

Na nanociência e nanotecnologia, os materiais são formados por moléculas em escala nanométrica e aplicados nesta mesma escala. Neste caso, pode-se dizer que são “nanomateriais”.

O ZnO era conhecido apenas como uma estrutura policristalina do tipo wurtzita como representado na Figura 1. Com o surgimento da nanociência e nanotecnologia, verificou-se uma enorme variedade de nanoestruturas ou nanomateriais como nanofios, nanobastões, nanofitas, nanocabos e nanotubos. Deste modo, pode-se dizer que o ZnO tem diferentes formas alotrópicas após o surgimento da nanociência e nanotecnologia.

Segundo (MARTINS, J B L, LONGO, E e ANDRÉS, J, 1993, pp 643-653), que estudou teoricamente o cristal do tipo wurtzita utilizando-se os métodos semi-empíricos MNDO e AM1, onde foi estudada a energia, gap, calor de formação, entre outras propriedades estruturais e eletrônicas existe uma grande coerência entre os dois métodos. Apresentando um gap de 3,370 eV e energia de ligação (60 meV) caracterizando-se como um material semiconductor. O óxido de zinco (cluster) é aplicado como células fotovoltaicas, varistor, como catalisador, em sensor de gás e como um semiconductor (BUENO, P R, *et al*, 2005, pp 2629-2631) e (LIU, C V, *et al*, 2006, pp 314-318).

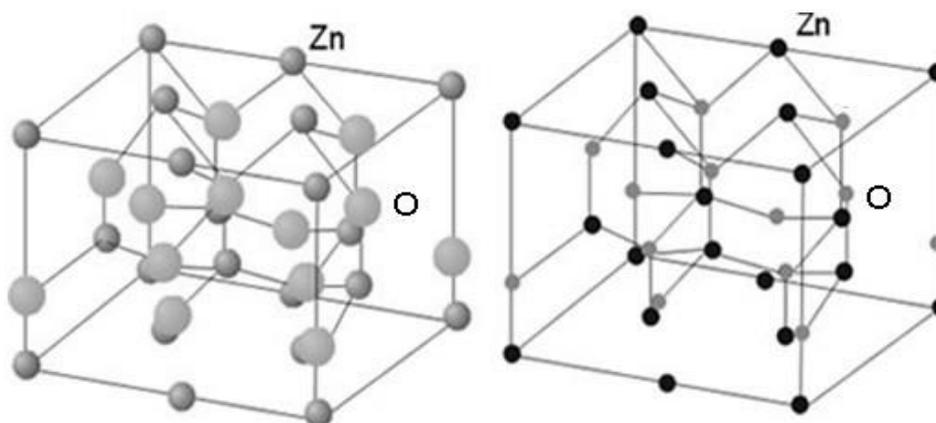


Figura 1 – Cristais de ZnO na forma wurtzita (TextosCientificos.com, 26/06/08).

A forma wurtzita do ZnO é amplamente aplicada pelas ciências dos materiais como um material formado por milhares de celas unitárias. Com o surgimento da nanociência e nanotecnologia tem-se diversos nanomateriais como os nanotubos, formando formas alotrópicas do ZnO.

3.2 – Os Nanotubos

Entre os nanomateriais, os nanotubos são considerados os mais representativos destes. Os nanotubos são moléculas com a forma de um tubo (cilíndrica linear ou não-linear) de modo que pode ser caracterizado estruturalmente pelo seu diâmetro, comprimento, número de camadas e sua quiralidade (arranjo dos átomos nas paredes do tubo) de acordo com a Figura 2(a).

Descoberto por (IIJIMA, S, 1991, pp 56-58) os nanotubos de carbono tem apresentado propriedades intrigantes, uma vez que possuem uma alta resistência a oxidação e a temperatura, podendo se diferenciar no que diz respeito ao transporte elétrico por apresentarem características metálicas, semicondutoras e supercondutoras dependendo de sua forma estrutural, diâmetro e quiralidade.

Conforme (ZARBIN, A J G, 2007, pp 1469-1479), a síntese de nanotubos de carbono é feita por vários métodos, no entanto, o principal deles é o método de decomposição catalítica de hidrocarbonetos, onde ocorre a pirólise de um precursor de carbono (metano, etano, etc) em atmosfera inerte e condições controladas de temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera. É utilizado também um catalisador que irá definir o diâmetro, o grau de pureza, a grafitação e o número de camadas dentre outras características.

Os nanotubos de carbono podem ser aplicados em emissores de elétrons para televisores, como sensores de gases e sensores biológicos, em pontas de AFM (Microscópio de Força Atômica), em compósitos com polímeros, em

dispositivos eletrônicos como diodos, transistores, em baterias de íon lítio, em células de combustíveis, em dispositivos fotovoltaicos, em memórias de computador, em lâmpadas, supercapacitores, em dispositivos para a armazenagem de hidrogênio, em novos dispositivos para medicina etc.

Existem muitos desafios à nanociência e nanotecnologia com relação aos nanotubos de carbono, no que se refere à síntese homogênea de mesmo diâmetro, contendo somente SWNTs (nanotubos de camada simples) ou MWNTs (nanotubos de camadas múltiplas), com alto controle de quiralidade e de alinhamento, com alto rendimento e baixo custo.

No entanto, o carbono não é o único elemento a formar nanotubos, pois é relatada a existência de nanotubos de diversos óxidos, como o óxido de zinco (ZnO) (XING, Y J, *et al*, 2004, pp 671-675), o óxido de titânio (TiO₂) (LIU, S M, *et al*, 2002, pp 1391-1397), bem como elementos como o silício (Si) (ZHANG, M, *et al*, 2003, pp 81-86), o germânio (Ge) (SINGH, A K, KUMAR, V e KAWAZOE, Y, 2004, pp 233406) e compostos como nitreto de boro (BN) (RUBIO, A, CORKILLI, J L e COHEN, M L, 1994, pp 5081-5084).

Os nanotubos de ZnO da Figura 2(b), nanotubos lineares, e 2(c), nanotubos não-lineares, são sintetizados através do método experimental de arraste em fase de vapor, onde o ZnO/Zn é evaporado, evapora-se os átomos de O a partir do O₂, oxigênio atômico e pressurizado dentro de uma câmara para o crescimento dos nanotubos sobre um substrato que pode ser alumina (WU, G S, *et al*, 2005, pp 485-489), silício (Si) (JIAN-FENG, Y, *et al*, 2005, pp 206-211), ouro (Au) (KONG, X, *et al*, 2003, pp 997-1001), Polietileno Glicol (PEG) (DUAN, J, HUANG, X T e WANG, E, 2006, pp 1918-1921), óxido de alumínio (Al₂O₃) (LIANG, H W, *et al*, 2006, pp 182-186), etc.

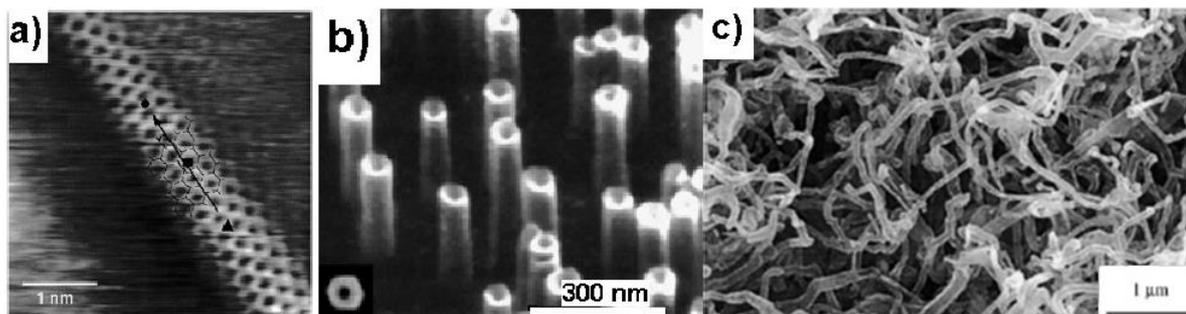


Figura 2 – (a) imagem STM (Microscopia de varredura por tunelamento) de nanotubos de carbono (COHEN, M L, 2001, pp 1-11) (b) Imagem FE-SEM (Microscopia eletrônica de varredura por campo de emissão) de nanotubos ZnO lineares (LU,Y M, *et al*, 2005, pp doi:10.1016), (c) Imagem SEM de nanotubos ZnO não-lineares (XING, Y J, *et al*, 2004, pp 671-675).

Desde a descoberta dos nanotubos, sua síntese e aplicações têm avançado bastante para diversos compostos e elementos químicos. Porém, os nanotubos têm várias características que os tornam tão importantes na nanociência e nanotecnologia.

3.3 – Características dos nanotubos

De acordo com (FILHO, A G S, 2007, pp 1695-1703) e (SILVA, L B, 2004, 8-15f) todo nanotubo de um modo geral, pode ser caracterizado por ter uma camada única (SWNTs) ou camadas múltiplas (MWNTs) como está representado na Figura 3.

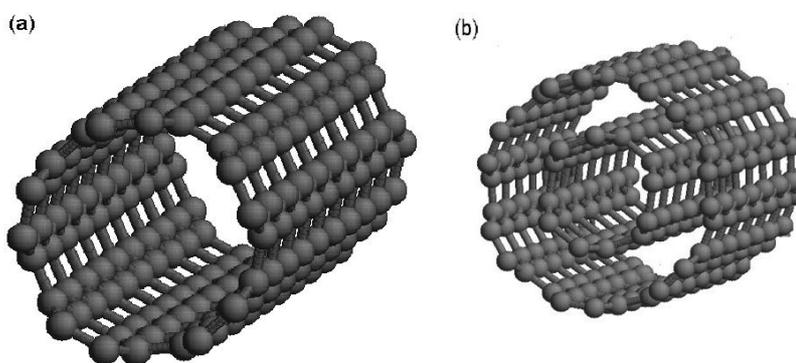


Figura 3 – (a) Nanotubo de carbono de camada única e (b) nanotubo de carbono de camadas múltiplas.

Entretanto, os nanotubos também são caracterizados pela sua formação com relação à quiralidade, pois os nanotubos podem ser considerados como sendo formados por uma ou mais folhas de grafeno enroladas numa estrutura cilíndrica.

Para que se compreenda a notação de nanotubos com relação à quiralidade, é necessário que se defina o ângulo quiral. O ângulo quiral é definido como sendo o menor ângulo entre o vetor quiral e os vetores de rede do grafeno, conforme a Figura 4. Os vetores de rede são os vetores característicos da estrutura hexagonal do grafeno. O vetor quiral (\vec{C}_b) é formado pela combinação linear dos vetores de rede do grafeno \vec{d}_1 e \vec{d}_2 conforme a Equação 3.1, onde n e m são valores inteiros (FILHO, A G S, 2007, pp 1695-1703).

O modo como esta folha de grafeno é enrolada gera um conjunto de configurações que depende do ângulo quiral. Desse modo, (FILHO, A G S, 2007, pp 1695-1703) e (SILVA, L B, 2004, 8-15f) relatam que dependendo do ângulo quiral e dos valores de n e m , podemos ter nanotubos do tipo zigzag (onde o ângulo quiral é igual a zero) descritos como $(n,0)$ e nanotubos do tipo cadeira (com um ângulo quiral de 30°) descritos com (n,m) , onde $n = m$, de acordo com a Figura 4.

$$\vec{C}_b = n \vec{d}_1 + m \vec{d}_2 \quad (3.1)$$

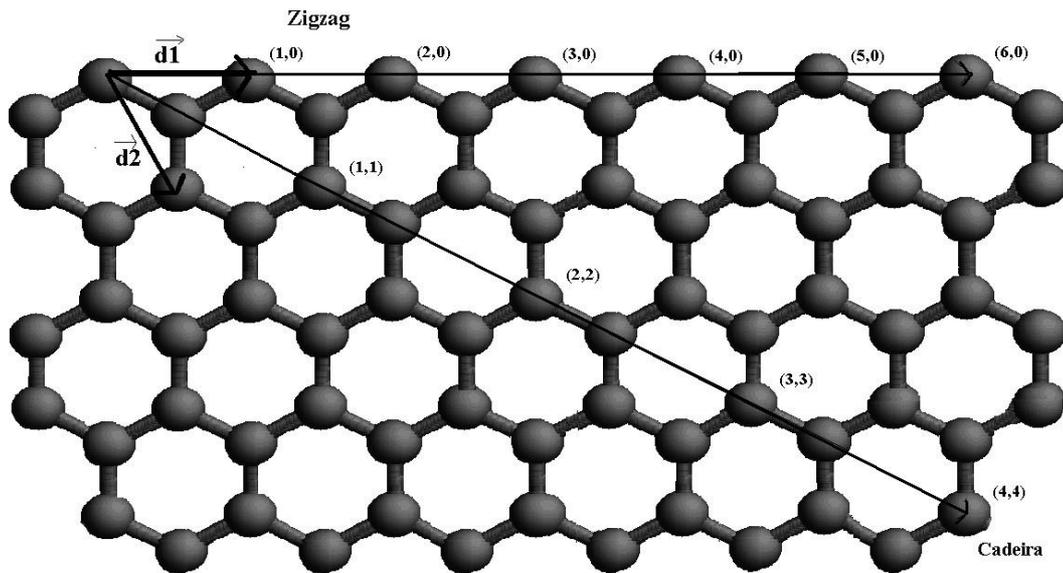


Figura 4 – Uma folha de grafeno onde se determina os vetores de rede \vec{d}_1 e \vec{d}_2 bem como o vetor quiral para a formação dos nanotubos do tipo zigzag e cadeira.

Na Figura 5 são representados os nanotubos cadeira (8,8) e zigzag (8,0), respectivamente, no qual se verifica o sentido em que o vetor quiral fica após o plano ser enrolado. Pode-se notar que a diferença dos nanotubos para cada configuração deve-se pelo fato da posição dos hexágonos, devido à diferença na posição dos hexágonos verifica-se a existência de extremidades diferenciadas.

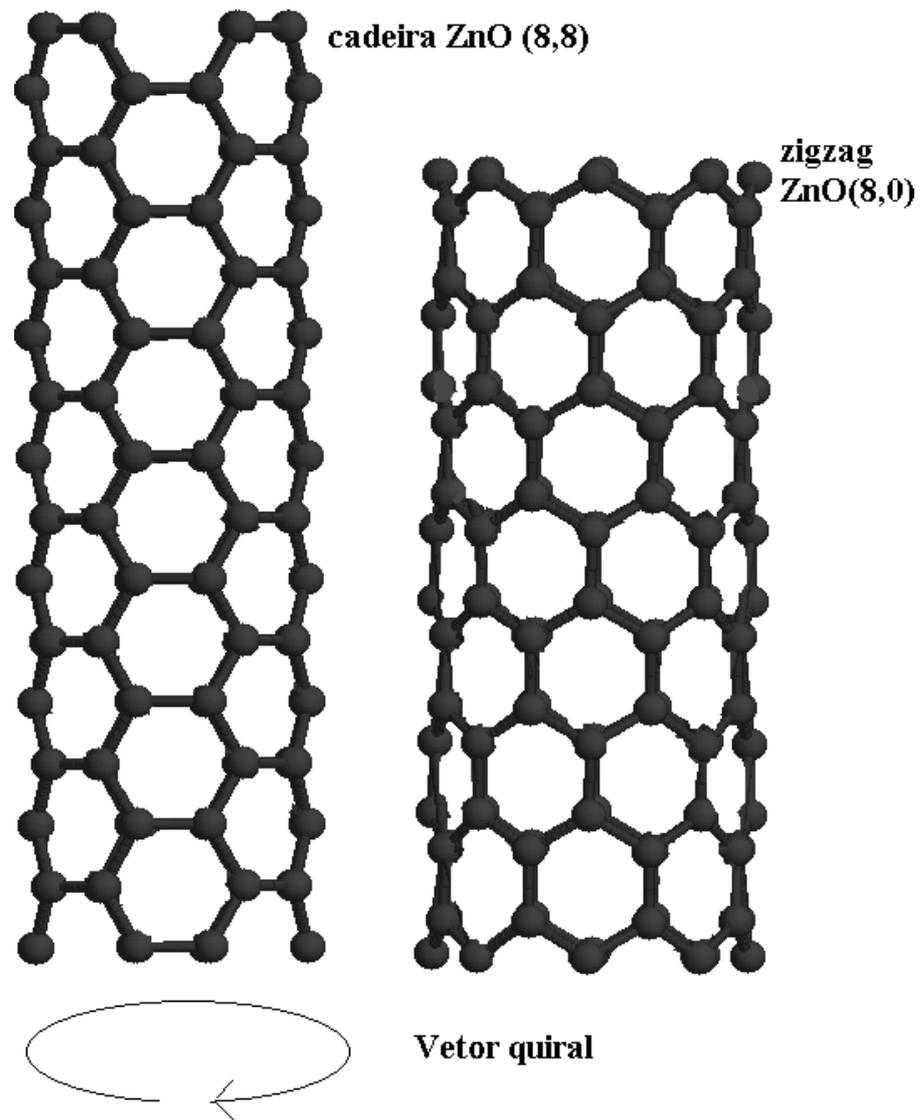


Figura 5 – Nanotubos ZnO formados pelos planos contendo o vetor quiral cadeira (8,8) e zigzag (8,0).

Deste modo, nanotubos podem ser denotados da forma (n,n) para a configuração cadeira e $(n,0)$ para a configuração zigzag.

Diversos estudos experimentais e teóricos de nanotubos de ZnO são amplamente relatados na literatura com relação as propriedades condutoras, estruturais e óticas deste nanomaterial.

3.4 – Os nanotubos de ZnO

As nanoestruturas de ZnO possuem propriedades semicondutoras, piezoelétricas, óticas e catalíticas, bem como de sensores de gás e varistores por causa de suas propriedades eletrônicas e estruturais. Na atualidade, numerosos estudos têm sido desenvolvidos para a síntese e caracterização dos nanotubos de ZnO pois estes podem exibir algumas propriedades físicas e químicas inexistentes para outras nanoestruturas (WUNDERLICH, W, OEKERMANN, T e MIAO, L, 2004, pp 343-354), (CHOI, H H, OLLINGER, M e SINGH, R K, 2003, pp 2494), (WANG, Z L, 2004, pp R829-R858) e (WU, J, *et al*, 2002, pp 1312-1314).

Conseqüentemente, não é surpreendente que o estudo destas nanoestruturas cresceu nos últimos anos e pesquisas importantes foram executadas na aplicação destes nanomateriais. Com um largo gap de semicondutor o ZnO é sem dúvida o material indicado para o desenvolvimento futuro de dispositivos ótico-eletrônicos à temperatura ambiente operando na região do azul e ultravioleta.

O crescimento de nanoestruturas de ZnO foi demonstrado recentemente e sua caracterização utilizando-se técnicas como XRD (Difração de Raios X) (SHEN, X, *et al*, 2005, pp 2039-2043), SEM (Micrografia Eletrônica de Varredura) e FE-SEM (Micrografia Eletrônica de Varredura por campo de emissão) (LIANG, H W, *et al*, 2006, pp 182-186) UV (CHEN, S J, LIU, Y C e LU, Y M, 2006, pp 55-58) e fotoluminescência (DAI, Y, ZHANG, Y e LI, Q K, 2002, pp 83) e (CAO, M H, GUO, C X e QI, Y J, 2004, pp 829).

Nanoestruturas de ZnO foram sintetizadas experimentalmente, obtendo-se estruturas com várias morfologias, com emissão de UV de 390 nm ou 3,180 eV (CHEN, S J, LIU, Y C e LU, Y M, 2006, pp 55-58). Esta propriedade medida é importante para a compreensão de características físicas como a condução

elétrica destes nanomateriais, podendo-se perceber um gap estreito característico de material semicondutor. Verifica-se no estudo da fotoluminescência de nanotubos ZnO uma intensidade de ~ 377 nm ou 3,290 eV, ou seja, um gap estreito (SUN, Y, *et al*, 2006, pp 352-357).

Nanotubos de ZnO são sintetizados por diversas técnicas, entre as quais o método de arraste em fase de vapor (CHEN, S J, LIU, Y C e LU, Y M, 2006, pp 55-58), método de crescimento catalítico (KONG, X, *et al*, 2003, pp 997-1001) e o método de crescimento hidrotermal (YANG, A L, CUI, Z L, 2006, pp 2403).

Segundo (YANG, A L, CUI, Z L, 2006, pp 2403) TiO₂ sobre um substrato de silício é usado como nucleante para ativar o crescimento dos nanotubos de ZnO conforme o mecanismo de crescimento proposto pelo autor.

O XRD revelou para nanoestruturas ZnO a bem conhecida estrutura hexagonal da wurtzita com parâmetros de cela $a=3,250$ Å e $c=5,206$ Å, onde é similar ao cristal de ZnO (ABRAHAMS, S C e BERNSTEIN, J L, 1969, pp 1233), no qual apresentava nanotubos de ZnO com diâmetros em média de 10-90 nm e altura de 50 nm no plano (002) (JIAN-FENG, Y, *et al*, 2005, pp 206-211) e (XING, Y J e WANG, R M, 2003, pp 1689-1691).

Conforme (JIAN-FENG, Y, *et al*, 2005, pp 206-211) os nanotubos sintetizados usando como substrato o Si (111) tem diferentes estabilidades termodinâmicas, podendo apresentar polaridade ou não-polaridade.

Diversas nanoestruturas de ZnO sensíveis ao hidrogênio, monóxido de carbono e etanol foram sintetizados e aplicados por (ROUT, C S; KRISHNA, S H e VIVEKCHANG, S R C, 2006, pp 586-590) no qual obteve-se, por exemplo, sensores de nanotubos de ZnO com sensibilidade de 1000 ppm de H₂ a 200 °C.

A interação de H₂ e CO como também H₂O, CO₂ e NH₃ com o cluster de ZnO foi amplamente estudada pelo método RHF com as performance ab-initio e

semi-empirico AM1 (MARTINS, J B L, *et al*, 2004, pp 481-486), (MARTINS, J B L, *et al*, 1997, pp 147) e (MARTINS, J B L, *et al*, 2000, pp 161).

Teoricamente, os nanotubos de ZnO passaram a ser estudados recentemente em duas diferentes configurações, cadeira e zigzag, usando o método semi-empírico AM1 para estrutura e propriedades eletrônicas do cadeira (4,4) e zigzag (4,0) (ERKOÇ, S e KÖKTEN, H, 2005, pp 162-170). Os aspectos de estabilidade e propriedades eletrônicas dos nanotubos de ZnO de estruturas do tipo cadeira e zigzag foram investigados pela teoria funcional de densidade (WANG, B, *et al*, 2007, pp 1-6) e (XU, H, *et al*, 2007, pp 1-6).

Os nanotubos de ZnO são potencialmente aplicados em campos como catálise, junções intermoleculares (engrenagens moleculares), no armazenamento e liberação de sistemas (manipulação de moléculas) (SHEN, X, *et al*, 2005, pp 2039-2043). Deste modo, sua aplicação envolve dispositivos de microeletrônica a vácuo, mostradores digitais, em fontes de raios-X, dispositivos de microondas, etc (WEI, A, *et al*, 2006, pp 213102-1:213102-3). Também é sugerido a aplicação de nanotubos de ZnO em células solares, dispositivos ótico-eletrônico, sensores e aplicados nas ciências biomédicas (WANG, B, *et al*, 2007, pp 1-6). É reportada a aplicação de nanotubos de ZnO em células solares com grande eficiência e sensibilidade (MARTINSON, A B F, *et al*, 2007, pp 2183-2187).

3.5 – A Nanotecnologia

Nanotecnologia é uma nova área da ciência que busca a aplicação tecnológica de materiais constituídos por moléculas em escala nanométrica (10^{-9} m).

Assim sendo, a nanotecnologia está despertando o interesse de grandes centros de pesquisa no mundo inteiro e de certa forma tem impressionado

Físicos, Químicos e Engenheiros que buscam novos materiais por causa de suas propriedades físicas, químicas e eletrônicas com diversas aplicações tecnológicas. Entre estas propriedades encontram-se propriedades semicondutoras, piezoelétricas, óticas, catalíticas, bem como sensores, varistores, refratárias e mecânicas.

De acordo com (ZARBIN, A J G, 2007, pp 1469-1479) este ramo do conhecimento baseia-se no fato de que as propriedades físicas dos nanomateriais dependem tanto do tamanho de suas partículas quanto de sua forma estrutural.

Isto significa que as propriedades de um material (óticas, elétricas, magnéticas, de transporte e catalíticas, etc) são afetadas quando as partículas desse material estão na escala nanométrica.

Sua forma também influencia em suas propriedades, por exemplo, um nanomaterial na forma de bastão tem propriedades diferenciadas de um nanomaterial de forma esférica.

Assim sendo, todas as classes de materiais (metais, semicondutores, supercondutores, polímeros, cerâmicas etc) podem ter suas propriedades moldadas somente pelo controle do tamanho e da forma das partículas sem se alterar a composição química e/ou estrutura tridimensional. Desta forma, a nanotecnologia trouxe um novo panorama para a obtenção de materiais de forma que a propriedade desejada pode ser obtida não somente pela composição química, mas também pela forma e tamanho das partículas do material.

O grande desafio da Nanotecnologia é preparar nanomateriais que sejam estáveis devido ao fato de que estruturas nanométricas são termodinamicamente instáveis e tendem a se agregarem tornando-se estruturas maiores.

O desenvolvimento da nanotecnologia se deve a dois fatores: o primeiro fator refere-se ao grande controle nos processos de síntese de nanomateriais,

podendo-se reproduzir amostras homogêneas. Já o segundo fator, refere-se às técnicas de caracterização no qual é possível observar moléculas utilizando-se técnicas como a microscopia de força atômica (AFM) com um grau de detalhamento inimaginável há 30 ou 40 anos atrás.

O desenvolvimento da nanotecnologia está relacionado com os altos investimentos que estão sendo feitos nesta área, onde produtos baseados em nanomateriais já se encontram no mercado e o investimento previsto para produtos contendo nanotecnologia para o ano de 2010 é de 11 trilhões de dólares. O investimento governamental em pesquisas em nanotecnologia no ano de 2005 foi de US\$ 1,080 bilhões de dólares pelos Estados Unidos, US\$ 1,050 bilhões pela Comunidade Européia, US\$ 950 milhões pelo Japão e cerca de US\$ 1 bilhão pelos outros países do mundo.

Este trabalho tem como objetivo a criação das estruturas dos nanotubos na forma de modelos teóricos para a execução dos métodos Hartree-Fock semi-empíricos e ab-initio. A seguir, descrevem-se como estes modelos foram criados e como se realizou o estudo teórico dos nanotubos.

Capítulo 4

Metodologia

Neste trabalho fez-se o estudo de modelos cadeira e zigzag de nanotubos ZnO com diferentes diâmetros e alturas. São no total 80 estruturas diferentes no qual se otimizou cada uma destas em função das distâncias de ligação Zn e O. Deste modo, teve-se 80 superfícies no qual se obteve seu mínimo de energia para cada superfície. No modelo cadeira são 40 superfícies $E(d_a, d_b, d_c)$ e no modelo zigzag são 40 superfícies $E(d_a, d_b)$.

Para a construção dos nanotubos ZnO nas configurações cadeira e zigzag de vários diâmetros e alturas seria necessário um grande e demorado trabalho fazendo-se uma por uma. Deste modo, optou-se por usar uma ferramenta de programação para criar um algoritmo de automação e facilitação da construção das estruturas de nanotubos de diferentes tamanhos e quiralidade.

4.1 – Ferramentas computacionais para a criação de nanotubos

Criou-se um modelo de nanotubos cadeira e um modelo de nanotubos zigzag através de um algoritmo que estabeleceu as coordenadas espaciais dos átomos de zinco e oxigênio de ambos os nanotubos. Escreveu-se este algoritmo através de uma linguagem de programação Bash do Linux, considerada simples e eficiente (FILHO, A S, 2004, pp 99-133) e (NEVES, J C, 2003, pp 20-100). Utilizaram-se também outros aplicativos como RASMOL para visualização das moléculas, GNUPLOT para visualização das superfícies e MOPAC (STEWART, J J P, 2007, p 060W) para o cálculo semi-empírico AM1.

Este algoritmo pode ser dividido em quatro etapas. Na primeira etapa (A) determinou-se as coordenadas espaciais dos átomos de zinco e oxigênio do nanotubo a partir do número de unidades ZnO (n) que define o diâmetro do

nanotubo, o número de níveis (k) que define a altura do nanotubo e as distâncias de ligação entre os átomos de zinco e oxigênio estabelecidas na estrutura.

Na segunda etapa (B) o algoritmo executa o programa de cálculo no método semi-empírico AM1 a partir das coordenadas dos átomos do nanotubo e coleta o valor da energia total da estrutura.

Repetiram-se as etapas (A) e (B) com diferentes configurações de distâncias de ligação dos átomos da estrutura. Na terceira etapa (C) analisam-se os valores de energia total coletados na etapa (B) através de um cálculo de gradiente da superfície para a otimização e determinação da configuração de distâncias de ligação mais estáveis (mínimo da superfície).

Na etapa (D) o algoritmo coleta as demais informações de interesse (HOMO, LUMO, distribuição de cargas, momento de dipolo, etc) da estrutura de menor energia do nanotubo em questão.

Das etapas descritas, as etapas (A) e (C) são as mais importantes e que consumiram mais linhas do programa criado, o qual pode-se verificar completo no Apêndice A. Na etapa (A) são estabelecidos formas lógicas para a geração da geometria correta dos modelos de nanotubos cadeira e zigzag.

4.2 – A construção de nanotubos cadeira

Desenvolveu-se estruturas dos nanotubos $ZnO(n,n)_k$ (cadeira), a partir da colocação de n átomos de Zn e O de modo a descrever uma circunferência de raio R . Nos nanotubos cadeira, as unidades ZnO são posicionadas de forma horizontal ao longo da circunferência com alturas intercaladas entre a altura dz_1 , conforme representado na Figura 6(a) e 6(b). Estabeleceram-se as distâncias de ligação conforme se convencionou como d_a (inclinada), d_b (horizontal) e d_c (inclinada entre os dois níveis). Para a construção de outros níveis foram feita a

translações dos átomos no eixo z através dos fatores dz1 (altura de um nível) e dz2 (altura entre os dois níveis).

Compreendendo-se a construção de cada nível e podendo-se fazer a translação destes níveis torna-se fácil determinar todas as posições dos átomos em função do número de unidades ZnO (n), número de níveis (k) e das distâncias d_a , d_b e d_c . Assim, pode-se criar nanotubos independentes do diâmetro e da altura.

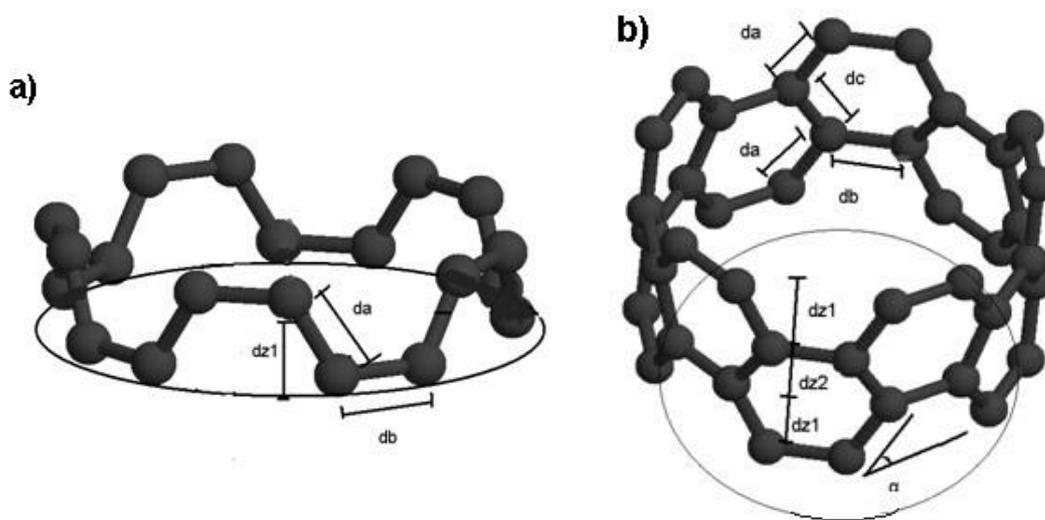


Figura 6 – (a) Nanotubo ZnO de 1 nível e 10 unidades ZnO na estrutura cadeia. (b) Nanotubo ZnO de 2 níveis e 10 unidades ZnO na estrutura cadeia.

4.3 – A construção de nanotubos zigzag

Para os modelos de nanotubos ZnO $(n,0)_k$ (zigzag), de mesmo modo que a estrutura cadeia, a estrutura zigzag é construída em função de n (número de unidades ZnO) e k (número de níveis). As unidades ZnO são dispostas inclinadas ao longo da circunferência com os átomos de oxigênio num plano inferior com relação aos átomos de zinco de modo que forma-se um ângulo de 30° entre o plano xy e o plano inclinado da unidade ZnO. No próximo nível estabelecido ocorre uma inversão desta inclinação das unidades ZnO, conforme

as Figuras 7(a) e 7(b). Estabeleceram-se as distâncias de ligação de modo que convencionou-se as distâncias d_a (inclinada) e d_b (vertical).

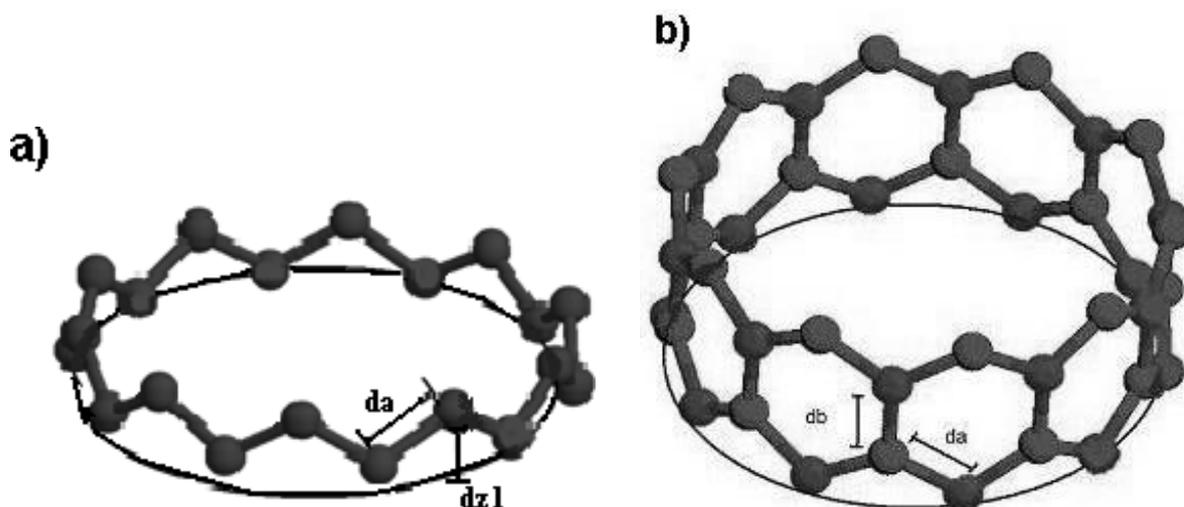


Figura 7 – (a) Nanotubo ZnO de 1 nível e 10 unidades ZnO na estrutura zigzag. (b) Nanotubo ZnO de dois níveis e 10 unidades ZnO na estrutura zigzag.

Verifica-se que na estrutura cadeia o diâmetro está em função das distâncias d_a e d_b sua altura está em função das distâncias d_a e d_c . Na estrutura zigzag o diâmetro depende da distância d_a e a altura depende da distância d_a e principalmente de d_b .

Uma vez compreendido a geometria dos modelos de nanotubos cadeia e zigzag no qual foram escritos no algoritmo na etapa (A), é necessário ainda verificar o método de otimização das estruturas a partir da análise da energia total dos modelos pelo cálculo de gradiente de energia descrita logicamente na etapa (C) do algoritmo criado.

4.4 – Otimização dos nanotubos

Calcularam-se as estruturas cadeia e zigzag usando o método semi-empírico AM1 de modo a obter a energia total do sistema com as posições dos átomos fixadas (etapa B). Para cada estrutura calculada foi estabelecido uma configuração de distâncias d_a , d_b e d_c e o algoritmo (etapa A) gerou várias

estruturas de mesmo tamanho (número de unidades ZnO e número de níveis) e de diferentes configurações de distâncias, de modo a obter-se a estrutura de menor energia (etapa C).

A análise da energia (etapa C) foi feita por comparações de gradientes de energia, onde se define gradiente de energia como a somatória de todos os vetores das derivadas direcionais nas direções estabelecidas entre as curvas de nível da superfície. Segundo (MAURER, W A, 1974, pp 153-156), o gradiente de uma superfície é dado por:

$$\text{grad } f = \frac{\partial f}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \vec{j} \quad (4.1)$$

Na Equação 4.1, o termo $\text{grad } f$ é o valor do gradiente entre duas curvas de nível da superfície da função f , $\frac{\partial f}{\partial x} \vec{i}$ é a derivada direcional em relação a direção \vec{i} e $\frac{\partial f}{\partial y} \vec{j}$ é a derivada direcional em relação a direção \vec{j} .

Para a análise e otimização dos nanotubos, considerou-se as derivadas direcionais definidas como vetores \vec{A}_i dispostos perpendicularmente em quatro direções diferentes para nanotubos zigzag e seis direções diferentes para os nanotubos cadeira, onde o vetor \vec{A}_i é representado na Equação 4.2.

$$\vec{A}_i = \frac{\Delta E_i}{\Delta d_i} \quad (4.2)$$

A variação de energia ΔE_i é dada pela diferença de energia entre dois pontos da superfície e a variação de distância Δd_i é dada pela diferença de distância entre dois pontos da superfície de modo que variou-se as distâncias como: $+d_a$, $-d_a$, $+d_b$, $-d_b$ $+d_c$ e $-d_c$.

Os vetores das derivadas direcionais \vec{A}_i sobre a superfície $E(d_a, d_b)$ de um modelo de nanotubo zigzag está representado na Figura 8. O gradiente de energia é obtido pela comparação dos vetores \vec{A}_i no qual pode-se determinar a

direção (ou o vetor) para onde ocorre a maior queda de energia e quando obtém-se apenas vetores positivos o algoritmo desenvolvido considera este ponto em questão como mínimo local aceitável da superfície. Considera-se como mínimo global apenas a estrutura em que se varia não somente a distância, mas também os ângulos de ligação e ângulos de torção da estrutura.

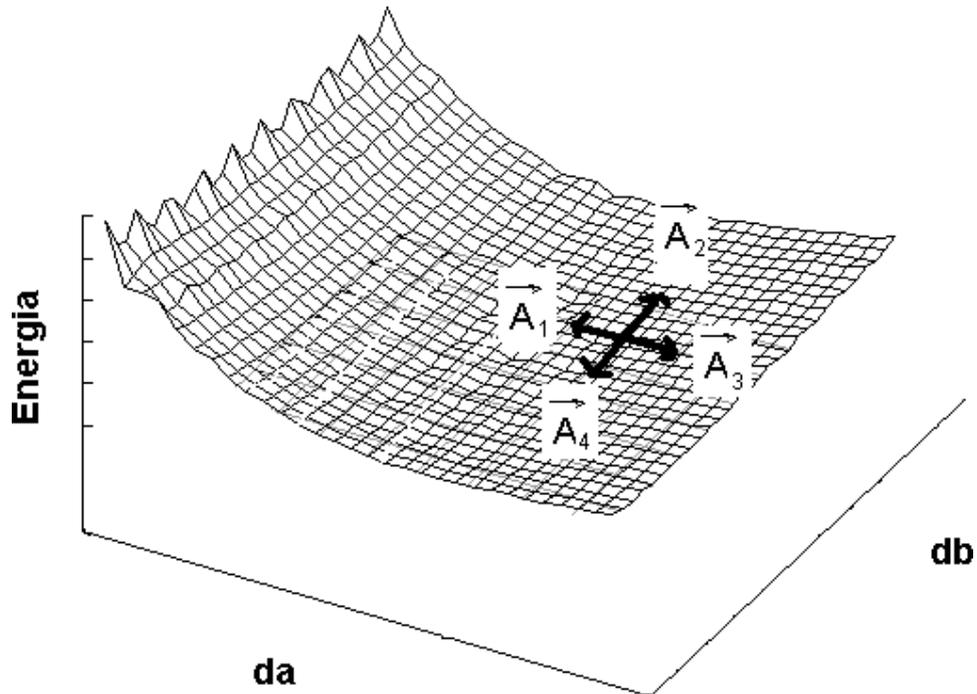


Figura 8 – Superfície de otimização de nanotubos ZnO zigzag com os vetores \vec{A}_i .

Capítulo 5

Resultados e discussões

O primeiro estudo é a criação de modelo teórico de nanotubos ZnO usando-se o algoritmo próprio para gerar as coordenadas de 80 estruturas de diferentes diâmetros e alturas e analisando-se estes modelos através de cálculos semi-empíricos AM1 e ab-initio RHF com bases 3-21G e 6-31G.

O segundo estudo é a interação perpendicular das moléculas diatômicas H_2 e CO com nanotubos ZnO cadeia e zigzag e suas adsorção na superfície externa dos nanotubos através da análise de cálculos semi-empíricos AM1.

5.1 – Criação de um modelo de nanotubos de ZnO

Na criação de um modelo, criaram-se diversos nanotubos de ZnO com alturas que variaram de um nível a dez níveis para as configurações cadeia e zigzag. A seguir, analisaram-se os diâmetros dos nanotubos cadeia e zigzag no qual variaram o número de unidades ZnO de quatro unidades a dez unidades. Adiante, discutiu-se a variação da distância de ligação das unidades ZnO dos nanotubos cadeia e zigzag onde, evidentemente, estão relacionadas com as alturas e diâmetros analisados anteriormente.

Após a análise de variação de distância, é feita uma discussão sobre a variação de energia dos cálculos semi-empíricos AM1 e ab-initio com as funções de base 3-21G e 6-31G. A seguir, é analisada a distribuição de carga nos nanotubos ZnO cadeia e zigzag, em seguida, as propriedades condutoras dos nanotubos ZnO cadeia e zigzag.

5.1.1 – Análise das alturas dos nanotubos de ZnO

Conforme o número de níveis (k) determinou-se a altura do nanotubo, e está por sua vez, depende também das distâncias de ligação ZnO otimizados pelo método semi-empírico AM1.

As alturas dos nanotubos cadeira são descritas por uma variação linear crescente onde a altura menor é de 8,596 Å para um nanotubo de três níveis e a altura maior é de 32,638 Å para um nanotubo de dez níveis.

A taxa de variação das alturas dos nanotubos cadeira é de aproximadamente 3,400 Å para todos os nanotubos analisados. Os valores das alturas dos nanotubos cadeira são descritos na Figura 9.

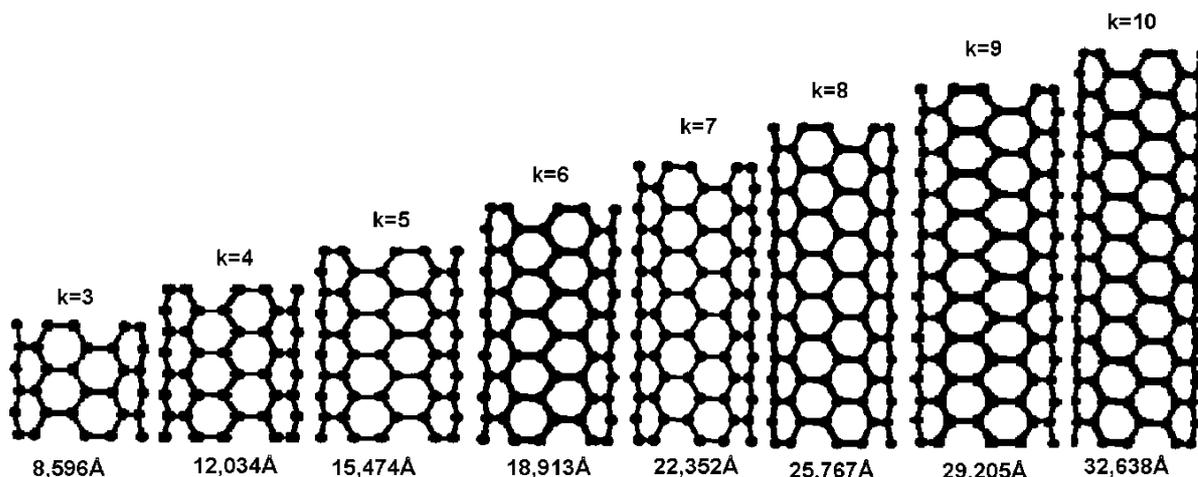


Figura 9 – Nanotubos ZnO cadeira mostrando diferentes alturas e mesmo diâmetro.

A altura dos nanotubos zigzag também representa-se por uma variação linear crescente com valor menor de 7,171 Å para nanotubo de três níveis e valor maior de 27,916 Å para nanotubo de dez níveis.

A taxa de variação da altura dos nanotubos zigzag é de aproximadamente 2,9 em média. Os valores das alturas dos nanotubos zigzag são descritos na Figura 10.

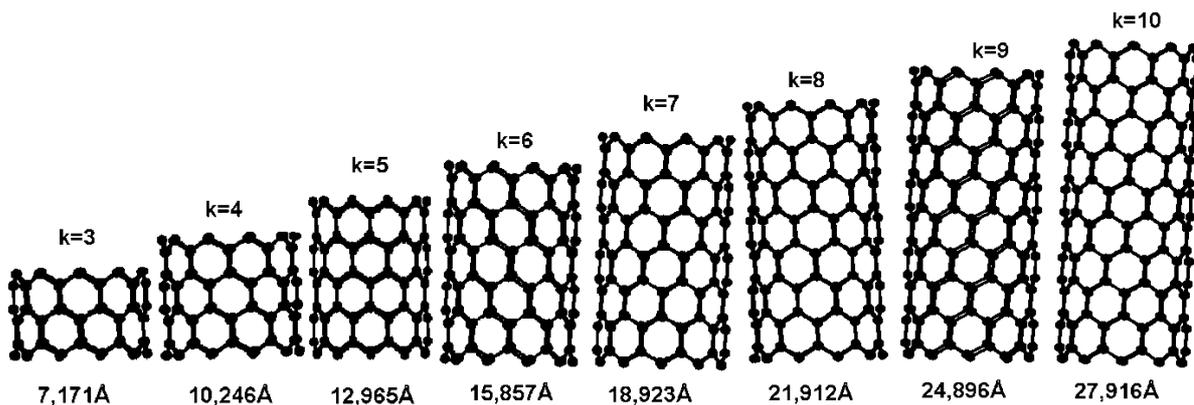


Figura 10 – Nanotubos ZnO zigzag mostrando diferentes alturas e mesmo diâmetro.

Comparando-se as duas configurações estudadas, os nanotubos cadeira têm alturas maiores e taxa de variação constante, sendo que as taxas de variação dos nanotubos zigzag não apresentam a mesma constância, além disso, apresenta-se uma inclinação menor que as alturas dos nanotubos cadeira.

Desse modo, compreende-se que os nanotubos cadeira têm uma regularidade na altura da estrutura maior com relação aos nanotubos zigzag por causa da constância das taxas de variação.

Depois de apresentado as alturas dos nanotubos, outra característica estrutural dos nanotubos é seu diâmetro, onde também está relacionado com as distâncias de ligação otimizadas no método semi-empírico AM1.

5.1.2 – Análise dos diâmetros dos nanotubos ZnO

De acordo com o número de unidades ZnO determinou-se o diâmetro dos nanotubos, e este, por sua vez, está diretamente relacionado com as distâncias de ligação entre as unidades ZnO.

Os diâmetros dos nanotubos cadeira variam linearmente com valor mínimo de 3,988 Å para o nanotubo de quatro unidades ZnO e valor máximo de 9,465 Å para nanotubo de dez unidades ZnO.

A taxa de variação dos diâmetros dos nanotubos cadeira é de 1,800 Å apresentando uma constância para nanotubos de diâmetros maiores (n=6,8,10). Os valores de todos os diâmetros são ilustrados na Figura 11.

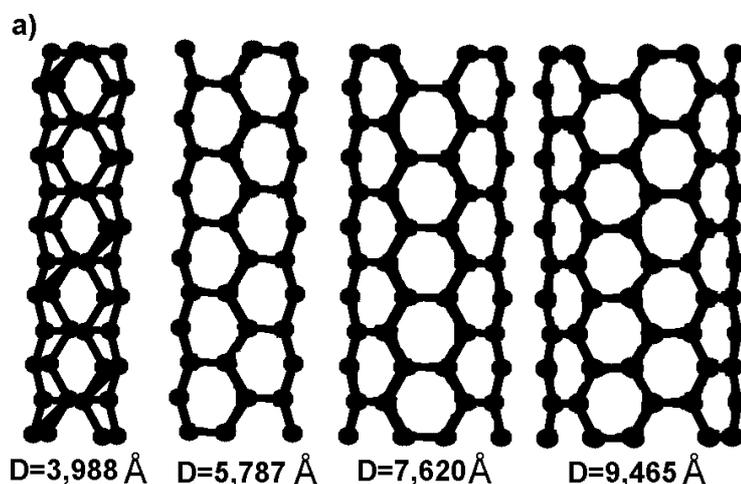


Figura 11 - Nanotubos de mesma altura (k=8) com diferentes diâmetros (n=4,6,8,10) para a estrutura cadeira.

O diâmetro de nanotubos zigzag, também, tem uma variação linear crescente com valor menor de 2,445 Å para nanotubo de quatro unidades ZnO e 5,543 Å para nanotubos com dez unidades ZnO.

A taxa de variação do diâmetro dos nanotubos zigzag é de um ângstrom para nanotubos de diâmetros maiores (n=6,8,10). Os valores dos diâmetros da estrutura zigzag é apresentado na Figura 12.

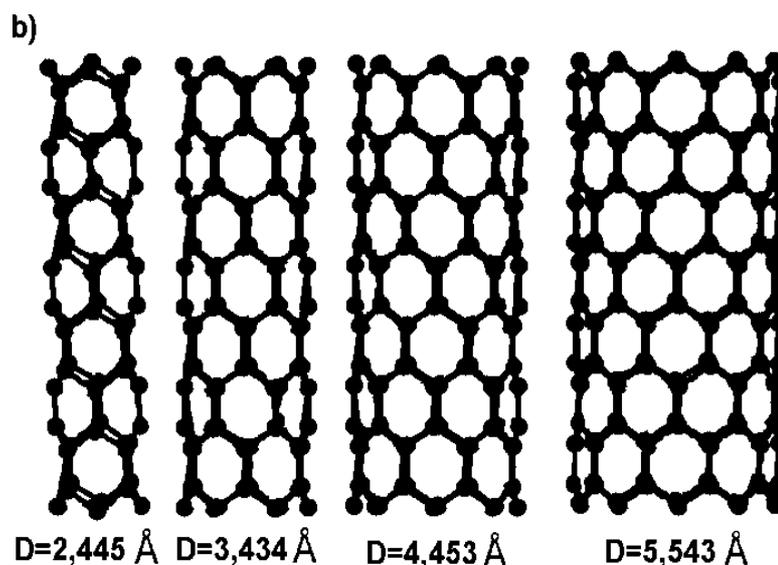


Figura 12 – Nanotubos de mesma altura ($k=8$) com diferentes diâmetros ($n=4,6,8,10$) para a estrutura zigzag.

Comparando-se as duas estruturas, cadeira e zigzag, nota-se que a estrutura cadeira tem diâmetros maiores e ambas apresentam uma regularidade no crescimento do diâmetro devido às taxas de variação não terem significativa alteração.

Pode-se perceber que tanto as alturas como os diâmetros apresentam uma variação linear com taxas constantes e grande regularidade de um modelo para outro. Tanto a altura como o diâmetro são diretamente relacionados com as distâncias de ligação entre os átomos de zinco e oxigênio.

5.13 – Análise das distâncias de ligação nos nanotubos de ZnO

De acordo com a notação $ZnO(n,n)$, onde n é o número de unidades ZnO, para o modelo cadeira, nota-se que diferentes valores de n está relacionado com diferentes diâmetros, como descrito anteriormente.

A distância de ligação d_a varia de um modelo para o outro em função do número de átomos como está representado na Figura 13. Nota-se que os nanotubos de tamanhos menores têm uma distância d_a menor em torno de 1,860 Å, no entanto, com o aumento do número de átomos do nanotubo cadeira a

distância aumenta para 1,920 Å para 1,960 Å para todos os diâmetros. Nota-se então uma convergência das curvas dos quatro diâmetros analisados.

A taxa de variação é de cerca de 7% dos nanotubos de tamanho menor (um a dois níveis) e de 0,20% para os tamanhos maiores (três a oito níveis) até não variar mais (taxa de variação 0%) nos nanotubos de nove e dez níveis.

Nota-se então que para nanotubos cadeia de alturas e diâmetros maiores aos estudados neste trabalho tendem para uma distância d_a de aproximadamente 1,960 Å.

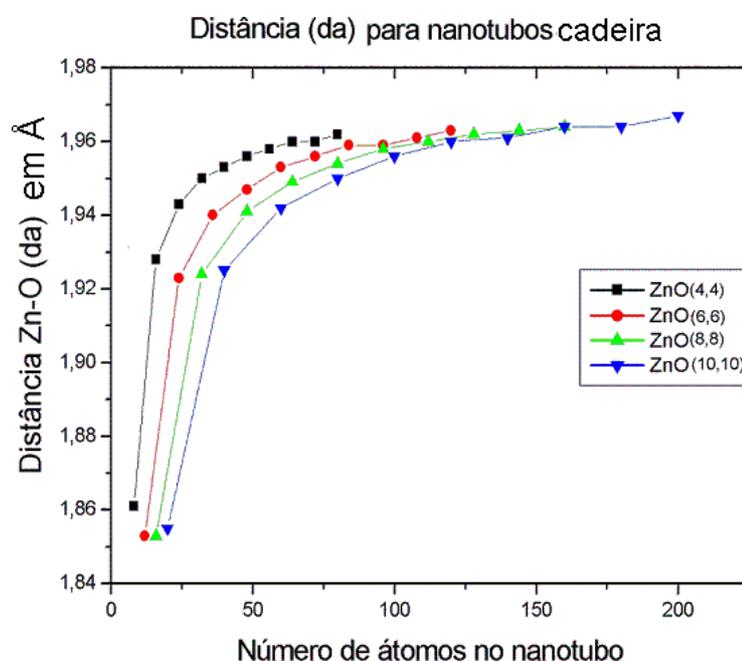


Figura 13 – Valor da distância d_a em função do número de átomos dos nanotubos ZnO cadeia.

Para a distância d_b dos nanotubos cadeia, verifica-se que tem comportamentos diferentes com relação ao diâmetro do nanotubo, como está representado na Figura 14. Para os nanotubos de menor diâmetro ZnO(4,4), o valor menor de distância é de 1,800 Å e para nanotubos de tamanho maiores a distância aumenta para o valor de 1,880 Å. Com diâmetro relacionado ao modelo ZnO(6,6), o valor menor é de 1,860 Å e seu valor maior é de 1,92 Å. Para os diâmetros maiores, ZnO(8,8) e ZnO(10,10), as curvas são mais próximas

e tem valor menor em torno de 1,880 Å e valor maior de 1,940 a 1,950 Å. As quatro curvas da Figura 14 tem a mesma tendência e convergem para valores próximos aos valores máximos de cada uma das curvas.

As taxas de variações são de 2,90% para o modelo ZnO(4,4) de tamanhos menores e decrescem para taxas de variação de 0,20% para modelos de tamanhos maiores. Os modelos ZnO(6,6), ZnO(8,8) e ZnO(10,10), as taxas de variação são de 2,40%, 2,10% e 2,00%, respectivamente, para os nanotubos de tamanhos menores e de 0,20% para tamanhos maiores.

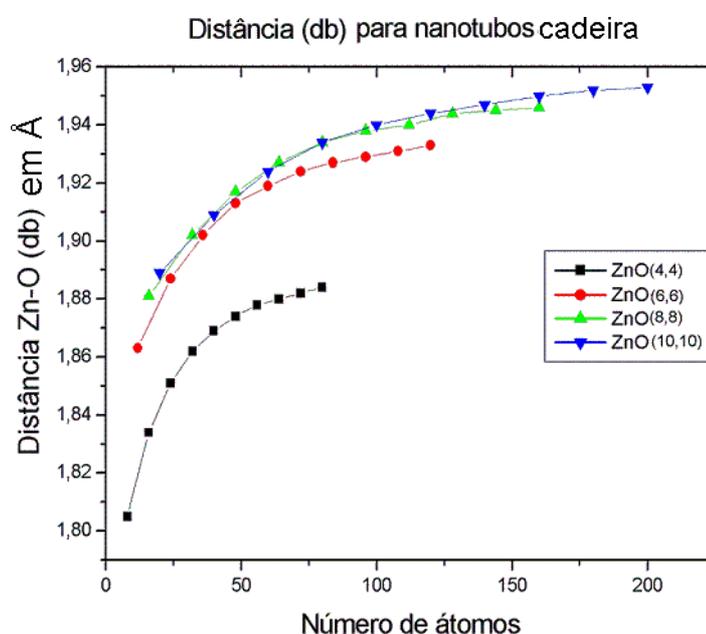


Figura 14 – Valor da distância d_b em função do número de átomos de nanotubos ZnO cadeira

Estas curvas da Figura 14 representam uma tendência do valor da distância d_b , para modelos maiores não estudados neste trabalho, de aproximadamente 1,880 Å para diâmetros menores e 1,940 a 1,960 Å para diâmetros maiores.

Na variação da distância d_c com relação ao número de átomos de nanotubos cadeira, verifica-se uma variação decrescente das quatro curvas da Figura 15, de modo que, para os quatro diâmetros analisados a distância d_c varia de 2,070 Å a 2 Å. Nota-se que os nanotubos menores têm uma distância entre níveis (d_c) maiores que os nanotubos grandes. Não é bem claro a convergência das curvas

da Figura 15, entretanto, a convergência é bem próxima da distância de 2 Å. Este fato é explicado pelas taxas de variação das curvas que são de -0,80% a -1,20% nos nanotubos menores e de -0,40% para os nanotubos maiores. Deste modo, percebe-se que as taxas estão se convergindo, portanto, as curvas tendem a convergirem para os nanotubos de tamanhos maiores aos mostrados neste trabalho.

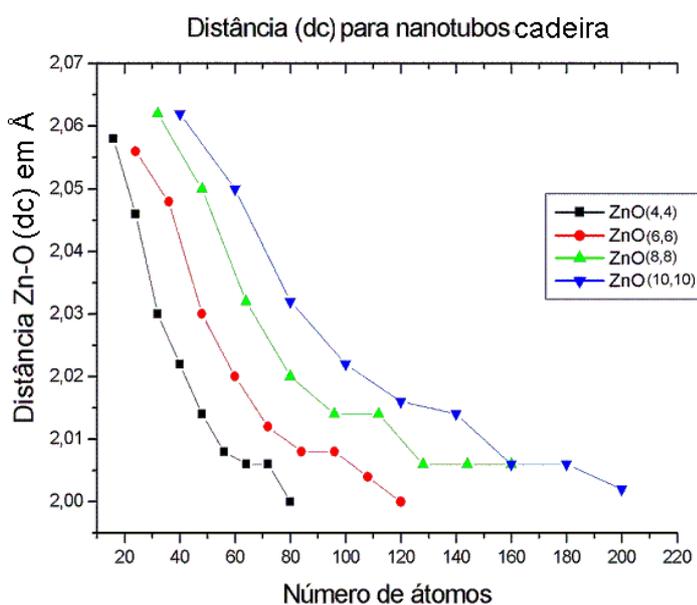


Figura 15 – Valor da distância d_c em função do número de átomos de nanotubos ZnO cadeira.

Para os nanotubos cadeira, a distância de ligação tende de modo geral para valores entre 1,920 Å a 2 Å, onde pode-se verificar uma convergência aceitável devido aos mínimos locais encontrados nas 40 superfícies estudadas. É importante ressaltar que estes valores de distância são relacionados com os diâmetros e alturas apresentadas anteriormente, e também, o mínimo local das superfícies encontrados pode ser considerado pelo fato da distância ter maior peso na estabilidade da molécula que os ângulos de ligação e ângulos de torção.

Nos nanotubos zigzag, e importante relembrar que a notação destes nanotubos é ZnO(n,0), onde n é o número de unidades ZnO e está relacionado com o diâmetro.

Nos nanotubos zigzag analisou-se as variações de distância com relação ao número de átomos, de modo que, para a distância d_a nos quatro diâmetros, crescem a partir dos valores entre 1,88 Å a 1,92 Å para os nanotubos de tamanhos menores e 1,980 Å a 2 Å para nanotubos de tamanhos maiores, como está ilustrado na Figura 16. Nota-se nas quatro curvas que a convergência não é evidente. As taxas de variação são em torno de 1,50% para os nanotubos menores, cerca de 4,00% em média para nanotubos de tamanho intermediário e aproximadamente a 0,70% em média para os nanotubos maiores. Deste modo, verifica-se que as taxas de variação também estão próximas de convergir, de modo que, embora as curvas não convergem para um valor estas tendem a convergirem para nanotubos com número de átomos maiores que estes analisados.

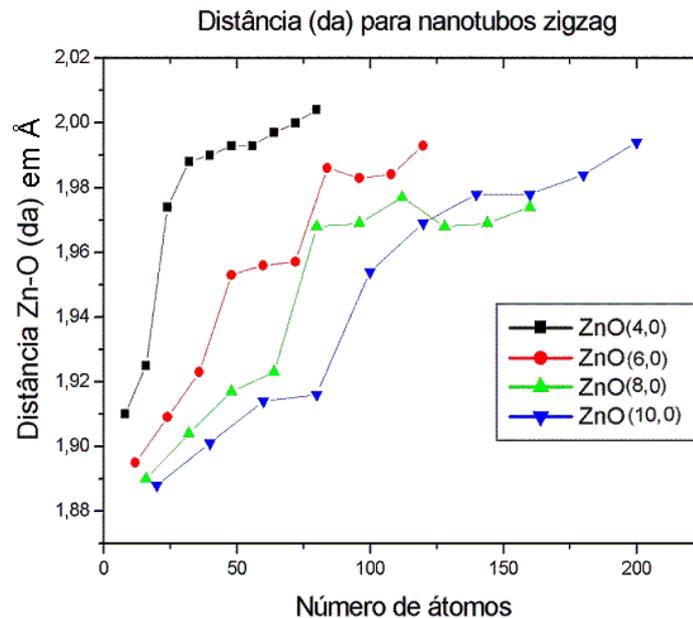


Figura 16 – Valor da distância d_a em relação ao número de átomos dos nanotubos ZnO zigzag.

Para a distância d_b de nanotubos zigzag, o valor desta distância é de 2,250 Å para nanotubos menores e as curvas decrescem para cerca de 2 Å em todos os diâmetros analisados, como é representado na Figura 17. Nota-se nas curvas que todos os diâmetros convergem para próximos de 2 Å. As taxas de variação para

o modelo ZnO(4,0), de menor diâmetro, é de -20,30% para os nanotubos menores e de -0,60% para os nanotubos maiores. Para os modelos ZnO(6,0), ZnO(8,0) e ZnO(10,0), as taxas de variação são de aproximadamente -8,80% para nanotubos menores, -11,30% em média para nanotubos de tamanho intermediário e 0,10% para nanotubos de tamanhos maiores.

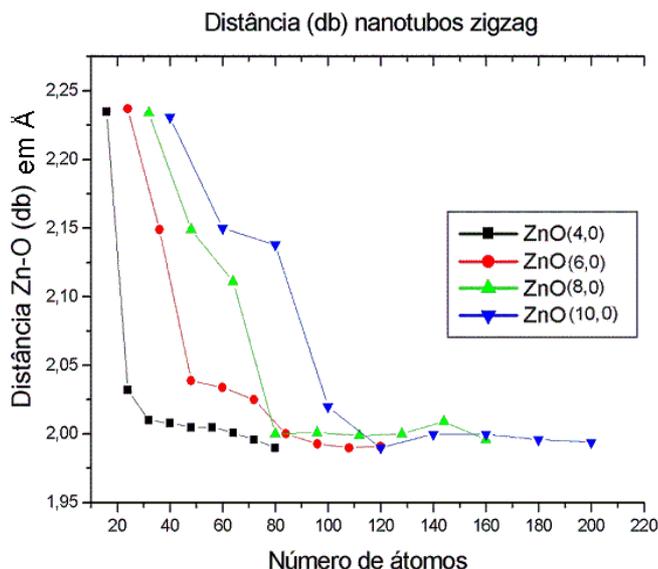


Figura 17 - Valor das distâncias d_b em relação ao número de átomos para nanotubos ZnO zigzag.

Para os nanotubos zigzag, pode-se verificar que as distâncias de ligação tenderam de modo geral para dois ângstrom nas 40 superfícies analisadas.

De modo geral, verifica-se que os nanotubos cadeira e zigzag tiveram distâncias de ligação bem próximas umas das outras, no qual os nanotubos cadeira tem distâncias menores que os nanotubos zigzag. Estes valores de distância são aproximadamente iguais aos valores experimentais dos nanotubos de ZnO (JIAN-FENG, Y, *et al*, 2005, pp 206-211) e (XING, Y J e WANG, R M, 2003, pp 1689-1691) que por sua vez possuem parâmetros de cela semelhantes ao cluster de ZnO (ABRAHAMS, S C e BERNSTEIN, J L, 1969, pp 1233).

Estes resultados apresentados anteriormente podem ser também verificados nas Tabelas 8 e 9, que se encontram no Apêndice B. Conforme estas tabelas,

para os nanotubos cadeia, os valores da distância d_a se encontram no intervalo de 1,923 Å a 1,973 Å, para a distância d_b no intervalo de 1,834 Å a 1,992 Å e d_c está no intervalo de 2,000 Å a 2,058 Å. Para a estrutura zigzag na Tabela 9, os valores das distâncias d_a e d_b se encontram nos intervalos de 1,901 Å a 2,004 Å e 1,990 Å a 2,237 Å, respectivamente.

Portanto, as distâncias de ligação dos nanotubos ZnO cadeia e zigzag são semelhantes e tendem a valores significativos aos valores constatados experimentalmente devido a convergência da maioria das curvas expostas anteriormente com diferentes tamanhos de nanotubos. Estes modelos analisados tem grande regularidade no diâmetro e nas alturas e são considerados bem estáveis por causa da análise de suas superfícies de otimização no qual obteve-se valores em mínimos bem aceitáveis.

Buscou-se também analisar esta estabilidade através de cálculos ab-initio com bases 3-21G e 6-31G. Realizou-se os cálculos ab-initio com as posições fixadas nas distâncias de ligação obtidos na análise semi-empírico AM1.

5.1.4 – Estabilidade dos nanotubos de óxido de zinco

Para a análise de estabilidade, submeteu-se os nanotubos de camada única (SWNTs) com as configurações cadeia (n,n) e zigzag (n,0), com valor de (n) variando de 4 a 10, em cálculos ab-initio utilizando o método RHF (Hartree-Fock restrito) com as bases 3-21G e 6-31G. Fixaram-se os átomos para os calculados com as distâncias Zn-O em valores próximos aos valores obtidos no cálculo anterior pelo método semi-empírico AM1.

Para análise da variação de energia utilizam-se as Equações 5.1 e 5.2, no qual a primeira é a variação de energia em relação à quantidade de níveis da estrutura cadeia, onde esta corresponde à energia necessária para formar o nanotubo $[ZnO(n,n)]_k$ através da combinação dos níveis separados (Equação

5.1). A segunda equação é a variação de energia em relação à quantidade de níveis para a estrutura zigzag (Equação 5.2).

$$\Delta E = E_{[ZnO(n,n)]_k} - k * E_{[ZnO(n,n)]_1} \text{ (cadeira)} \quad (5.1)$$

$$\Delta E = E_{[ZnO(n,0)]_k} - k * E_{[ZnO(n,0)]_1} \text{ (zigzag)} \quad (5.2)$$

Nas Equações 5.1 e 5.2, as variáveis $E_{[ZnO(n,n)]_k}$ e $E_{[ZnO(n,0)]_k}$ são as energias dos nanotubos, cadeira e zigzag respectivamente, com k níveis. Os termos $E_{[ZnO(n,n)]_1}$ e $E_{[ZnO(n,0)]_1}$ são as energias dos nanotubos de um nível, nas estruturas cadeira e zigzag respectivamente.

Nos resultados AM1, a variação de energia dos modelos cadeira ZnO(4,4) e ZnO(6,6) e zigzag ZnO(4,0) e ZnO(6,0) são representados por curvas decrescentes com comportamento linear, como é ilustrado na Figura 18. Notam-se que os nanotubos cadeira são mais estáveis que os nanotubos zigzag de mesmo número de unidades ZnO.

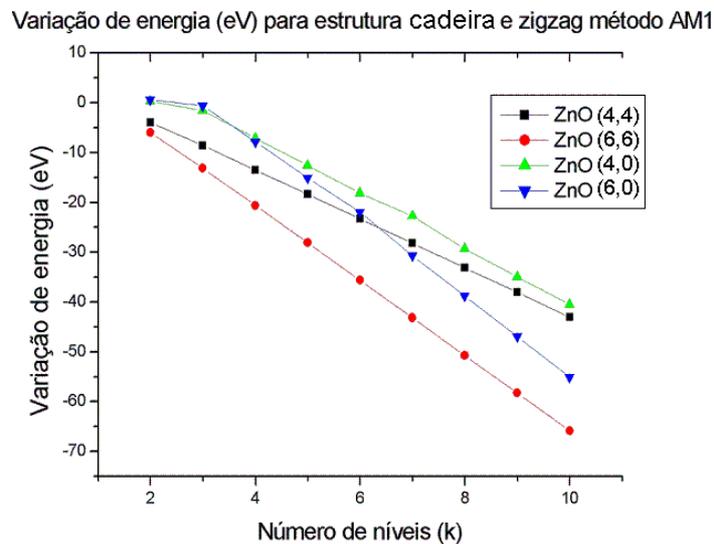


Figura 18 – Variação de energia (eV) de nanotubos cadeira e zigzag de diâmetros menores em relação ao número de níveis (k) pelo método semi-empírico AM1.

Ainda considerando o método semi-empírico AM1, os modelos cadeira ZnO(8,8) e ZnO(10,10) bem como os zigzag ZnO(8,0) e ZnO(10,0) têm suas

variações de energia também representadas por curvas decrescentes lineares onde a convergência não é evidente, como está ilustrado na Figura 19. Verifica-se que os nanotubos cadeira são mais estáveis que os nanotubos zigzag considerando-se o mesmo valor de n (número de unidades ZnO).

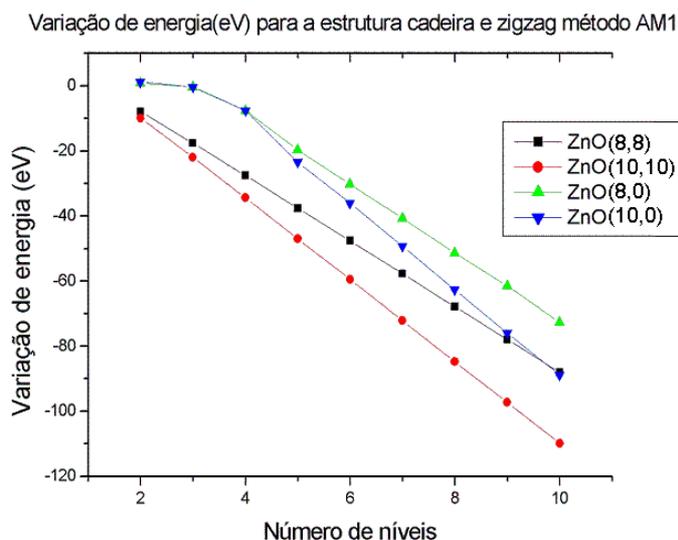


Figura 19 – Variação de energia (eV) de nanotubos cadeira e zigzag de diâmetros maiores em relação ao número de níveis (k) pelo método semi-empírico AM1.

Considerando-se os cálculos ab-initio RHF/3-21G, a variação de energia dos modelos cadeira ZnO(6,6) e ZnO(8,8) bem como os modelos zigzag ZnO(6,0) e ZnO(8,0), é notado um comportamento linear decrescente, de modo que não nota-se a convergência a um valor, como é representado na Figura 20. Os outros modelos ZnO(4,4), ZnO(10,10), ZnO(4,0) e ZnO(10,0) não são mostrados na Figura 20 devido a não convergência do método SCF aplicado neste cálculos, e portanto, a não obtenção destes resultados.

Verifica-se nestes resultados ab-initio RHF/3-21G que para nanotubos menores os modelos cadeira têm uma estabilidade próxima dos modelos zigzag. No entanto, para nanotubos com mais de quatro níveis nota-se que a estrutura zigzag é mais estável que a estrutura cadeira. Este resultado mostra uma divergência com relação aos cálculos semi-empíricos AM1. Entretanto, a base 3-

21G não apresenta uma grande precisão por ter um número limitado de gaussianas para expressar os orbitais moleculares, o qual é significativo na determinação da energia total do sistema.

Por causa disso, fez-se um novo calculo ab-initio com uma base maior, ou seja, apresenta um número maior de gaussianas para expressar os orbitais moleculares, embora também seja limitado, pois é inviável a utilização de uma base que seja completa.

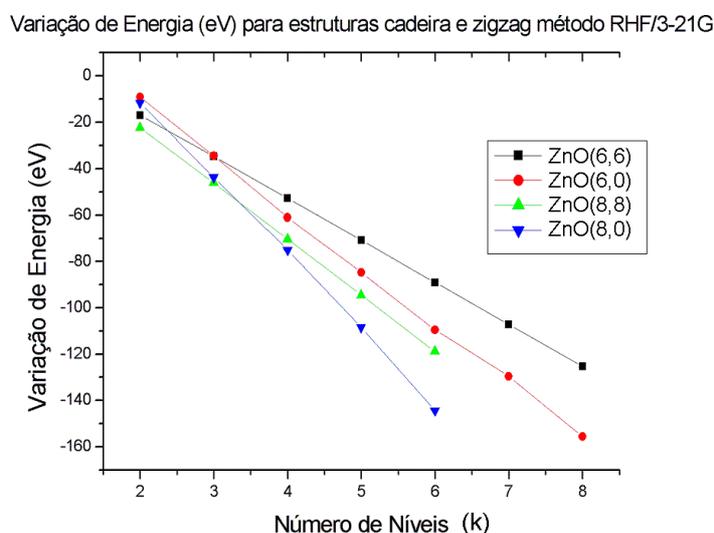


Figura 20 – Variação de energia (eV) de nanotubos cadeira e zigzag em relação ao número de níveis (k) pelo método ab-initio RHF/3-21G.

Na variação de energia obtida pelo método ab-initio RHF com base 6-31G, verifica-se na Figura 21 uma variação aproximadamente linear decrescente, sem haver pontos de convergência, onde os modelos zigzag ZnO(4,0) são mais estáveis, para os nanotubos de alturas maiores, que os nanotubos cadeira ZnO(4,4). Nos modelos cadeira ZnO(6,6) há uma estabilidade maior para nanotubos até seis níveis em relação aos modelos zigzag ZnO(6,0), e para nanotubos com mais de seis níveis as curvas se invertem no qual os modelos zigzag tornam-se mais estáveis.

Variação de energia (eV) para estruturas cadeira e zigzag no método RHF/6-31G

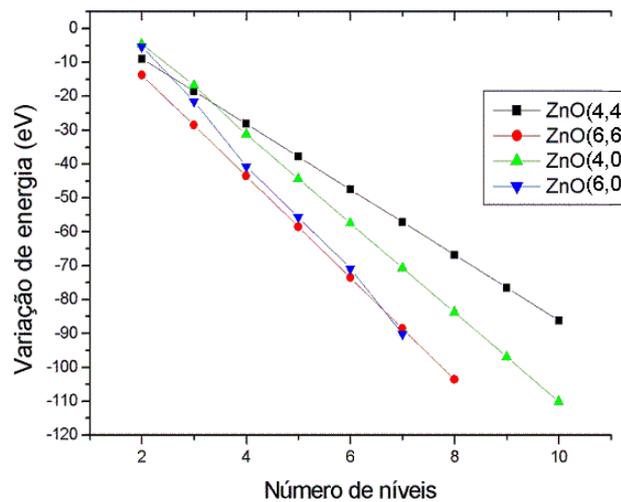


Figura 21 – Variação de energia (eV) de nanotubos cadeira e zigzag de diâmetros menores em relação ao número de níveis (k) pelo método ab-initio RHF/6-31G.

Na variação de energia ab-initio RHF/6-31G para modelos de diâmetros maiores, nota-se que os modelos cadeira ZnO(8,8) e ZnO(10,10) são mais estáveis que os modelos zigzag ZnO(8,0) e ZnO(10,0). As curvas que estão representadas na Figura 22 são aproximadamente lineares decrescentes e não convergentes.

Verifica-se que as variações de energia obtidas pelos cálculos ab-initio RHF/6-31G são mais coerentes ao resultado dos cálculos semi-empíricos AM1, no qual de modo geral, os nanotubos cadeira são mais estáveis que os nanotubos zigzag. Entretanto, em nenhum dos resultados obtidos pode-se notar uma convergência devido ao fato dos modelos utilizados não representarem diâmetros e alturas grandes o suficiente.

Deste modo, a tendência de nanotubos com alturas e diâmetros maiores é de ser estável como é constatado experimentalmente. No entanto, a simulação de estruturas de nanotubos com tamanhos maiores não é possível no presente momento devido à limitação computacional.

Com relação à divergência dos cálculos com as funções de bases 3-21G e 6-31G, considerando que estas funções representam os orbitais e estes estão diretamente relacionados com a energia após a convergência, a base 6-31G é mais complexa, embora nunca se determine o valor exato por não se ter uma função de base infinita.

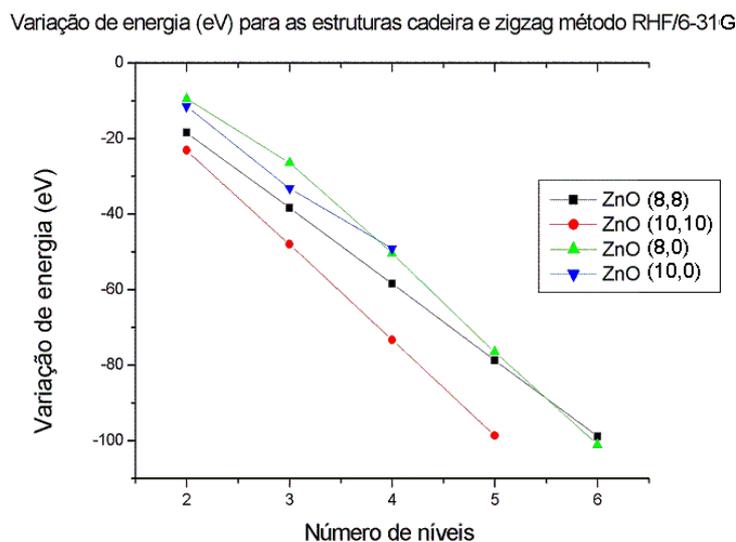


Figura 22 – Variação de energia (eV) de nanotubos cadeira e zigzag de diâmetros maiores em relação ao número de níveis (k) pelo método ab-initio RHF/6-31G.

Com esta análise de energia, pode-se verificar uma relação de estabilidade entre os modelos cadeira e zigzag, no qual os nanotubos cadeira têm uma estabilidade maior em relação aos nanotubos zigzag, bem como verificar a estabilização dos nanotubos com relação ao aumento de diâmetro e altura.

As propriedades físicas e químicas de um nanotubo podem ser melhor compreendidas pela análise das características eletrônicas da estrutura. Assim sendo, seguem-se como as características estruturais dos modelos cadeira e zigzag influenciam nas propriedades químicas e físicas deste nanomaterial.

5.1.5 – Análise de propriedades eletrônicas dos nanotubos de óxido de zinco

Para a análise das propriedades eletrônicas, observou-se a distribuição da carga e as características dos nanotubos em função desta distribuição. Pelas

características estruturais, a estrutura cadeira possui extremidades idênticas e distribuição simétrica dos átomos. Na estrutura zigzag, apesar da distribuição simétrica dos átomos, existe uma diferenciação nas extremidades sendo que uma termina em zinco e a outra em oxigênio para todos os diâmetros e alturas.

Na Figura 23 ilustra-se a distribuição de cargas nos nanotubos (a) cadeira e (b) zigzag calculados pelo método semi-empírico AM1. O nanotubo cadeira (a) tem uma extremidade apolar por isto apresenta uma densidade de carga uniformemente distribuída nos átomos de oxigênio com carga negativa (em azul) e os átomos de zinco com carga positiva (em vermelho). Pode-se verificar também que na estrutura cadeira os oxigênios tornam-se regiões de interação com espécies eletrofílicas. Observa-se nos átomos de zinco, regiões de interação com espécies nucleofílicas devido à carga positiva.

O nanotubo zigzag (b) apresenta-se com uma polaridade por causa de suas extremidades diferenciadas. Verifica-se que a carga negativa encontra-se numa das extremidades do nanotubo zigzag (em tons azulados) e nos oxigênios ao longo da estrutura (em azul). As cargas positivas são representadas em outra extremidade do nanotubo (tons amarelados) e nos átomos de zinco ao longo da estrutura (em vermelho) mostrando-se assim uma forte região de interação com espécies eletrofílicas na extremidade de oxigênio bem como uma forte região de interação nucleofílica na extremidade de zinco.

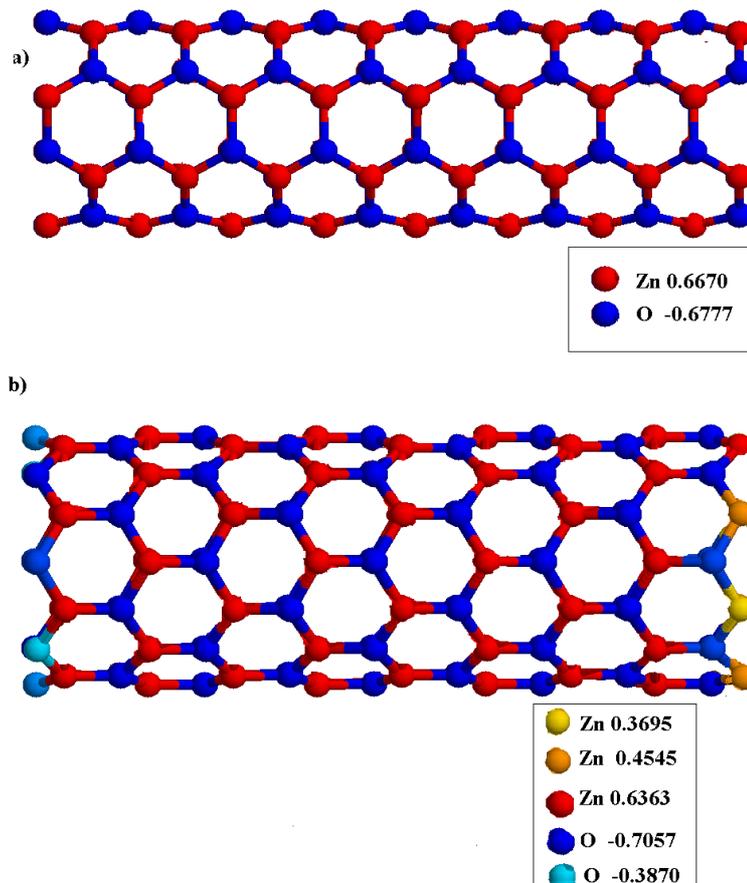


Figura 23 – Distribuição de carga para os nanotubos (a) cadeira ZnO(8,8)₈ e (b) zigzag ZnO(8,0)₉.

Verifica-se a distribuição de carga por nível calculados pelo método semi-empírico AM1 do nanotubo cadeira ZnO(12,12) onde este possui uma distribuição de carga por nível próxima de zero em torno de cada nível do nanotubo de modo que as cargas positivas(Zn) e negativas (O) se cancelam como está ilustrado na Figura 24. Para a estrutura zigzag ZnO(8,0), observa-se uma diferença de carga de 1,000 *me* no primeiro nível a -0,800 *me* no nono nível, constatando-se a diferente distribuição de carga devido às diferentes extremidades.

Obs: A unidade *me* é descrita como mili-elétron ou $(1,6 \cdot 10^{-21})$.

Distribuição de carga por nível de nanotubos $\text{ZnO}(12,12)_{10}$ e $\text{ZnO}(8,0)_9$

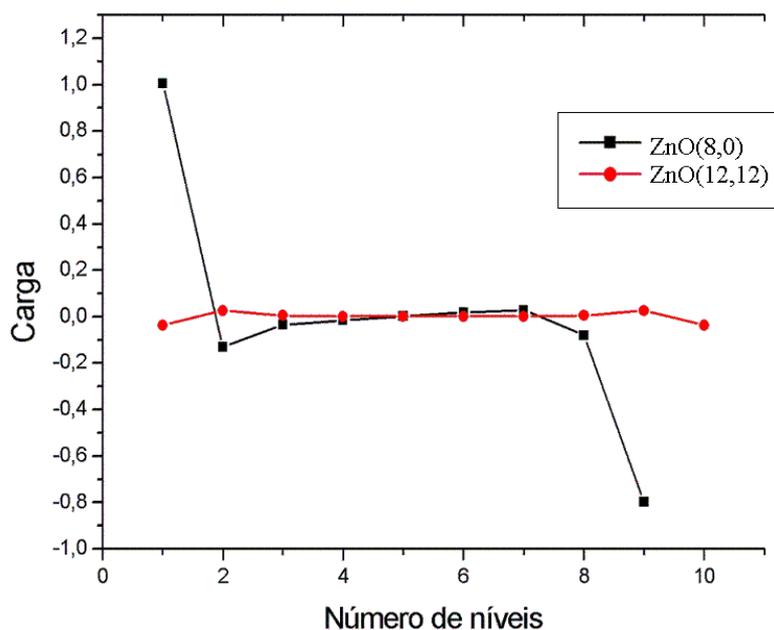


Figura 24 – Distribuição de carga por nível de nanotubos cadeia $\text{ZnO}(12,12)_{10}$ e zigzag $\text{ZnO}(8,0)_9$, calculados pelo método semi-empírico AM1.

Nos nanotubos ZnO calculados pelo método ab-initio RHF/6-31G, a distribuição de carga por nível é semelhante ao resultado AM1 para modelos cadeia $\text{ZnO}(6,6)_6$ e zigzag $\text{ZnO}(6,0)_6$ sendo que o modelo cadeia tem uma distribuição de carga próxima de zero em todos os níveis e o modelo zigzag tem uma distribuição de carga por nível diferenciada nas extremidades do nanotubo onde pode-se observar uma extremidade positiva de 5,000 *me* no primeiro nível e uma negativa -4,000 *me* no sexto nível, como é ilustrado na Figura 25.

Distribuição de carga por nível de nanotubos $\text{ZnO}(6,6)_6$ e $\text{ZnO}(6,0)_6$ no método ab-initio RHF/6-31G

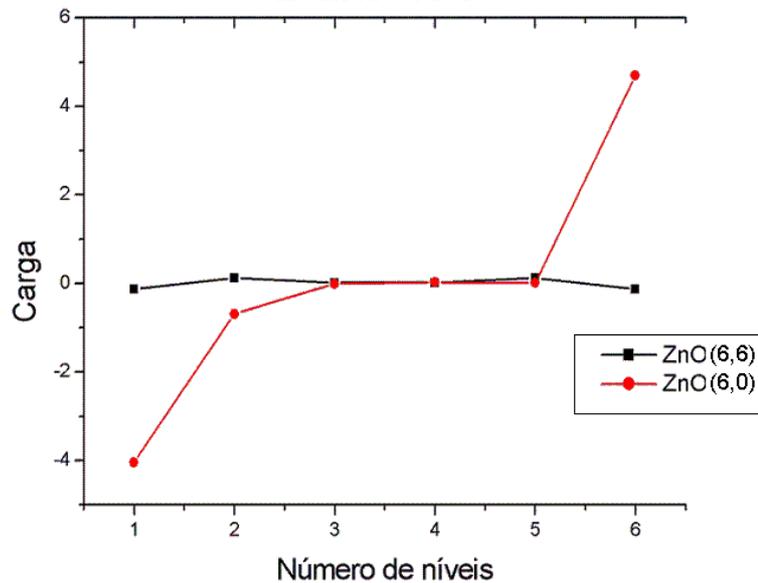


Figura 25 – Distribuição de carga por nível de nanotubos cadeia $\text{ZnO}(6,6)_6$ e zigzag $\text{ZnO}(6,0)_6$, calculados pelo método ab-initio RHF/6-31G.

Tanto para nanotubos da estrutura cadeia calculados no método semi-empírico AM1 quanto para nanotubos calculados pelo método ab-initio RHF/6-31G verificou-se um momento de dipolo total igual a zero, confirmando uma estrutura apolar. Para a estrutura zigzag, verificou-se um momento de dipolo total com valores diferentes de zero, conforme é mostrado na Tabela 1. Deste modo, constatou-se que a estrutura zigzag apresenta uma natureza polar. Esta diferença de polaridade também é mencionada por (JIAN-FENG, Y, *et al*, 2005, pp 206-211) em nanotubos sintetizados experimentalmente sobre substrato Si (111).

Deste modo, pode-se notar na Tabela 1 que os valores do momento de dipolo dos nanotubos cadeia $\text{ZnO}(12,12)_{10}$ e $\text{ZnO}(6,6)_6$ têm uma estrutura apolar por causa da sua distribuição de carga e seu momento de dipolo igual a zero. Os nanotubos zigzag $\text{ZnO}(8,0)_9$ e $\text{ZnO}(6,0)_6$ têm uma estrutura polar devido a

diferentes extremidades e por causa também de seu momento de dipolo ter valores de 140 Debye e 179 Debye.

Tabela 1 - Momento de dipolo de nanotubo ZnO cadeia e zigzag calculados pelos métodos semi-empírico AM1 e ab-initio RHF/6-31G.

Nanotubo	Método	Momento de dipolo (Debye)
ZnO(12,12) ₁₀	Semi-empírico AM1	0.000
ZnO(8,0) ₉	Semi-empírico AM1	140.227
ZnO(6,6) ₆	Ab-initio RHF/6-31G	0.000
ZnO(6,0) ₆	Ab-initio RHF/6-31G	179,143

5.1.6 - Análise do Gap (|HOMO-LUMO|) dos nanotubos ZnO

O gap (|HOMO-LUMO|) é uma propriedade interessante do sistema por estar relacionada com a condução elétrica. O orbital HOMO (ou banda de valência) é definido como sendo o orbital ocupado de mais alta energia. O orbital LUMO (banda de condução) é o orbital vazio de menor energia. Deste modo, gap é o intervalo entre a banda de valência e a banda de condução. Um material isolante apresenta a banda de valência totalmente preenchida e um gap largo, o que impede a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Em materiais semicondutores o gap é mais estreito facilitando a transferência de elétrons do orbital HOMO para o orbital LUMO (VALADRES, E C, CHAVES, A, ALVES, E G, 2005, pp 51-53).

Na análise do gap de nanotubos cadeia, de acordo com o método semi-empírico AM1, o mesmo tende a decrescer com o aumento do número de níveis e convergem para valores entre 8,500 eV e 9,500 eV para modelos ZnO(6,6), ZnO(8,8), ZnO(10,10) e ZnO(12,12), como está representado na Figura 26. Nos modelos ZnO(4,4) o valor do gap converge para 7,500 eV. Pode-se notar também que o gap aumenta com o aumento do diâmetro, pois o diâmetro depende do

valor de n (número de unidades ZnO). Estes valores de gap correspondem a de um nanomaterial com características isolantes. Pode se notar também na Figura 26 que com o aumento do diâmetro (valor de n) as curvas se aproximam uma da outra mostrando que a tendência do gap para nanotubos cadeia de diâmetros maiores se estabilizam entre 8,500 e 9,500 eV.

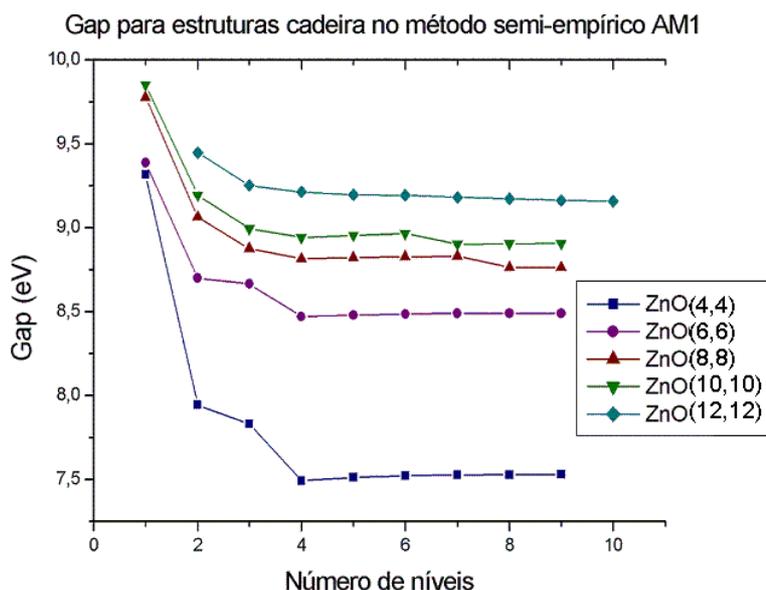


Figura 26 – Valor do Gap (HOMO-LUMO) em relação ao número de níveis (k) para nanotubos ZnO cadeia de $n=4,6,8,10,12$ calculados pelo método semi-empírico AM1.

Nos nanotubos ZnO zigzag calculados pelo método semi-empírico AM1, os valores de Gap são diferenciados aos valores de gap dos nanotubos ZnO cadeia. Conforme a Figura 27, os valores de gap decrescem a partir de 10 eV em nanotubos de alturas menores e convergem para valores de 1,000 eV a 3,000 eV para nanotubos de alturas maiores. Os modelos ZnO(8,0) e ZnO(10,0) convergem para aproximadamente 2,000 eV, de modo que os modelos ZnO(6,0) para 1,000 eV e ZnO(4,0) para 3,000 eV. Deste modo, os nanotubos zigzag podem ser considerados como sendo nanomateriais 7semicondutores.

Esta diferenciação de gap entre os nanotubos cadeia e zigzag representa uma importante característica do ZnO na nanociência, de modo que a condução

elétrica deste nanomaterial é totalmente dependente da quiralidade (cadeira ou zigzag) e também do diâmetro. Esta diferenciação de gap está relacionada com as diferentes extremidades discutidas no item 5.1.5 devido às diferentes distribuições de carga bem como as diferentes polaridades (momento de dipolo).

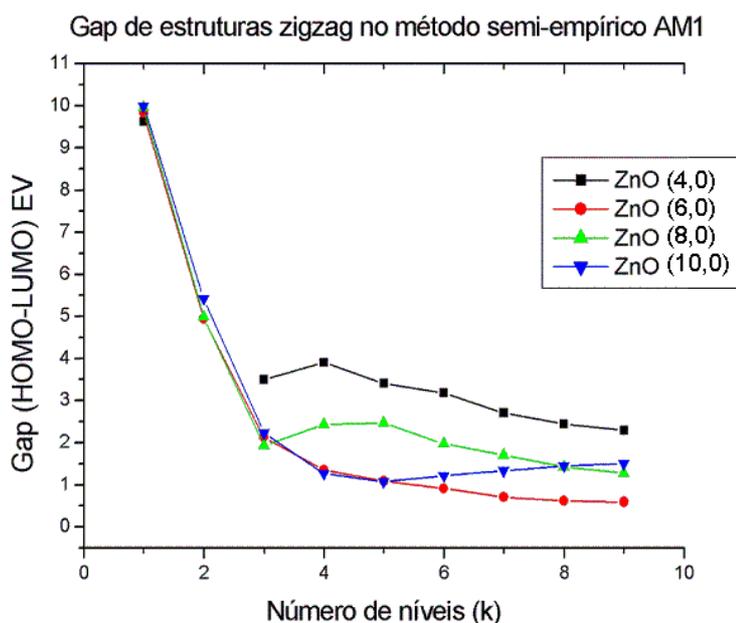


Figura 27 – Valores de Gap (HOMO-LUMO) em relação ao número de níveis (k) dos nanotubos ZnO zigzag de n=4,6,8,10 calculados pelo método semi-empírico AM1.

Nos cálculos ab-initio RHF/6-31G, os nanotubos cadeira tiveram resultados semelhante aos cálculos AM1. Os valores de gap decresceram a partir de 9,700 eV em nanotubos de alturas menores e convergiram para 8,900 eV no modelo ZnO(4,4), 9,300 eV no modelo ZnO(6,6), 9,400 eV para o modelo ZnO(8,8) e finalmente o modelo ZnO(10,10) convergiu para 9,500 eV considerando-se as alturas maiores. Estes valores são coincidentes aos valores AM1 entre 8,500 e 9,500 eV.

Assim sendo, os nanotubos cadeira ZnO calculados pelo método ab-initio também correspondem a nanomateriais isolantes por causa de um gap largo.

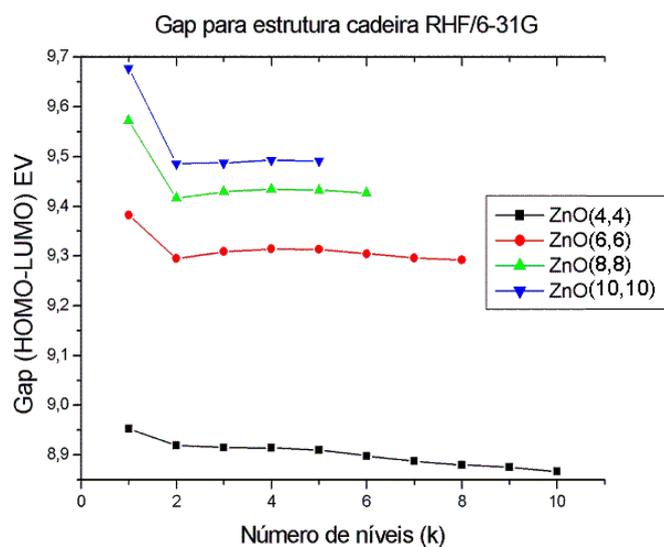


Figura 28 – Valor do Gap (HOMO-LUMO) em relação ao número de níveis (k) para nanotubos ZnO cadeira de n=4,6,8,10 calculados pelo método ab-initio RHF/6-31G.

Nos nanotubos ZnO zigzag calculados no método ab-initio RHF/6-31G, pode-se notar que os modelos ZnO(4,0) mostram uma tendência a convergir para um gap de 3,000 eV, no entanto, os outros modelos não mostraram esta mesma tendência devido a falha no processo de convergência do método SCF nos cálculos de nanotubos com alturas maiores. Deste modo, todas as curvas da Figura 29 decrescem em função do número de níveis (altura), mas nem todos mostram uma convergência. Os valores de gap para os modelos ZnO(6,0), ZnO(8,0) e ZnO(10,0) decrescem para valores de gap em torno de zero a dois eV.

Portanto, embora não haja convergência nas curvas da Figura 29, os valores encontrados são semelhantes aos valores calculados pelo método semi-empírico AM1 e também apresenta uma diferenciação aos valores dos nanotubos cadeira.

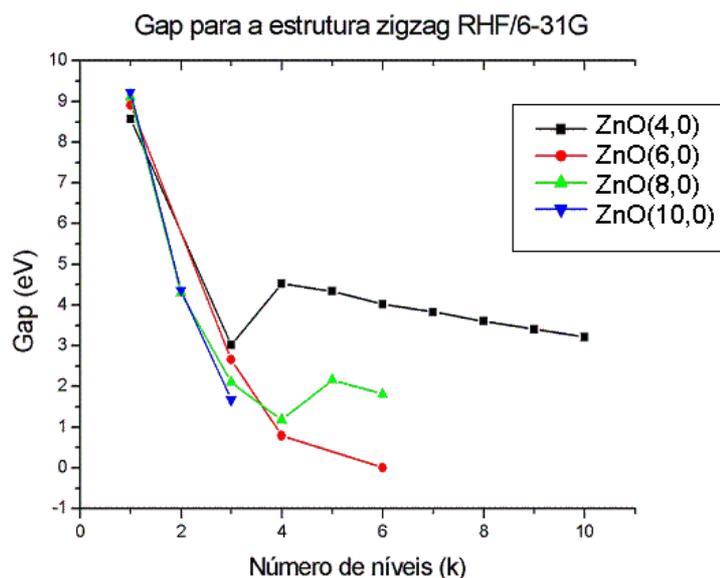


Figura 29 – Valores de Gap (HOMO-LUMO) em relação ao número de níveis (k) dos nanotubos ZnO zigzag de n=4,6,8,10 calculados pelo método ab-initio RHF/6-31G.

Deste modo, nota-se que nanotubos cadeia possuem um gap característico de um nanomaterial isolante enquanto que os nanotubos zigzag possuem características de um nanomaterial semiconductor. Verifica-se que estas características de condução estão em função da diferença de polaridade ou diferenças das extremidades. Como pode-se observar também estes valores de gap estão coerentes com os resultados experimentais de UV (CHEN, S J, LIU, Y C e LU, Y M, 2006, pp 55-58) e (DUAN, J, HUANG, X T e WANG, E, 2006, pp 1918-1921) de modo que sua banda de emissão UV é observada próximo a 380 nm ou 3,260 eV. Porém seu comportamento de adsorção é principalmente dependente do efeito da transferência do elétron do orbital HOMO para o orbital LUMO devido à energia recebida deste elétron.

5.1.7 – Interpretação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO

Realizou-se uma análise dos orbitais moleculares HOMO e LUMO para a compreensão da diferença de valor do gap entre os nanotubos cadeia e zigzag, no qual, verificou-se que para nanotubos de mesmo tamanho (número de

unidades ZnO e mesmo número de níveis) a energia do orbital molecular HOMO da estrutura cadeira e menor que a energia do orbital molecular HOMO da estrutura zigzag, como é representado na Figura 30. Para os orbitais moleculares LUMO, o orbital molecular LUMO da estrutura zigzag tem uma energia menor que a energia do orbital molecular LUMO da estrutura cadeira. Portanto, é necessária então a análise dos orbitais atômicos e a forma como estes tem seu recobrimento para a formação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO destes nanotubos.

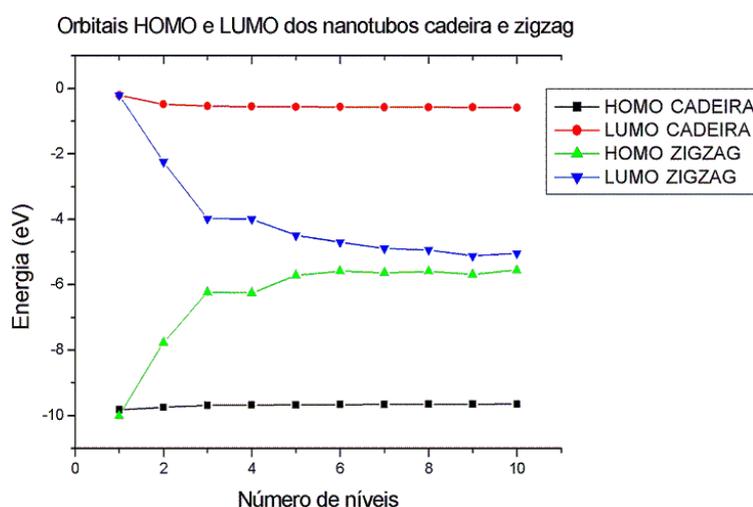


Figura 30 – Energia (eV) dos orbitais moleculares HOMO e LUMO de nanotubos cadeira e zigzag com 6 unidades ZnO em relação ao número de níveis.

Nos nanotubos cadeira, observa-se que o orbital molecular HOMO é definido a partir dos orbitais atômicos Px, Py e Pz dos átomos de oxigênio que se localizam nas duas extremidades do nanotubo, como é representado na Figura 31(a). Os átomos de zinco não participam na formação do orbital molecular HOMO do nanotubo cadeira. No nanotubo zigzag, nota-se que o orbital molecular HOMO é formado a partir dos orbitais atômicos do tipo S dos átomos de zinco e orbitais do tipo Px, Py e Pz dos átomos de oxigênios, todos localizados na extremidade de oxigênio como é apresentado na Figura 31(b).

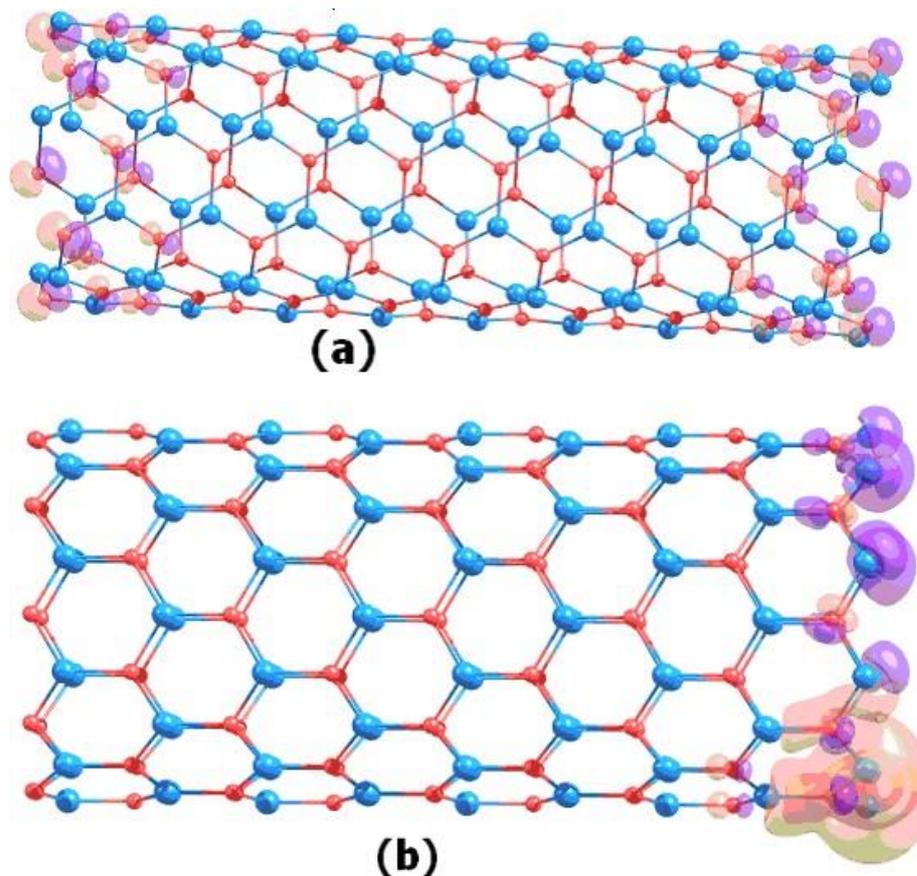


Figura 31 – Representação dos orbitais HOMO nos nanotubos (a) cadeira e (b) zigzag.

Um gap grande representa uma grande energia para que um elétron de valência seja excitado do orbital molecular HOMO para o orbital molecular LUMO. Nos nanotubos cadeira, os orbitais atômicos que mais contribuem para a formação do orbital molecular HOMO são de átomos de oxigênio mais eletronegativos, ou seja, o oxigênio tende a segurar mais seus elétrons sendo assim necessária uma energia maior (Gap) para que estes sejam excitados ou transferidos numa interação.

Um gap estreito representa uma energia menor para a excitação dos elétrons de valência do orbital molecular HOMO para o orbital molecular LUMO. Nos nanotubos zigzag, a maior contribuição para a formação do orbital molecular HOMO é dos átomos de zinco (menos eletronegativos) de orbitais atômicos do tipo S, como representado na Figura 32. A energia para se excitar

um elétron dos átomos de zinco em orbital tipo S e menor (Gap menor) pelo fato do átomo de zinco ser menos eletronegativo e estar em níveis de energia mais externos na distribuição eletrônica ($4s^2$).

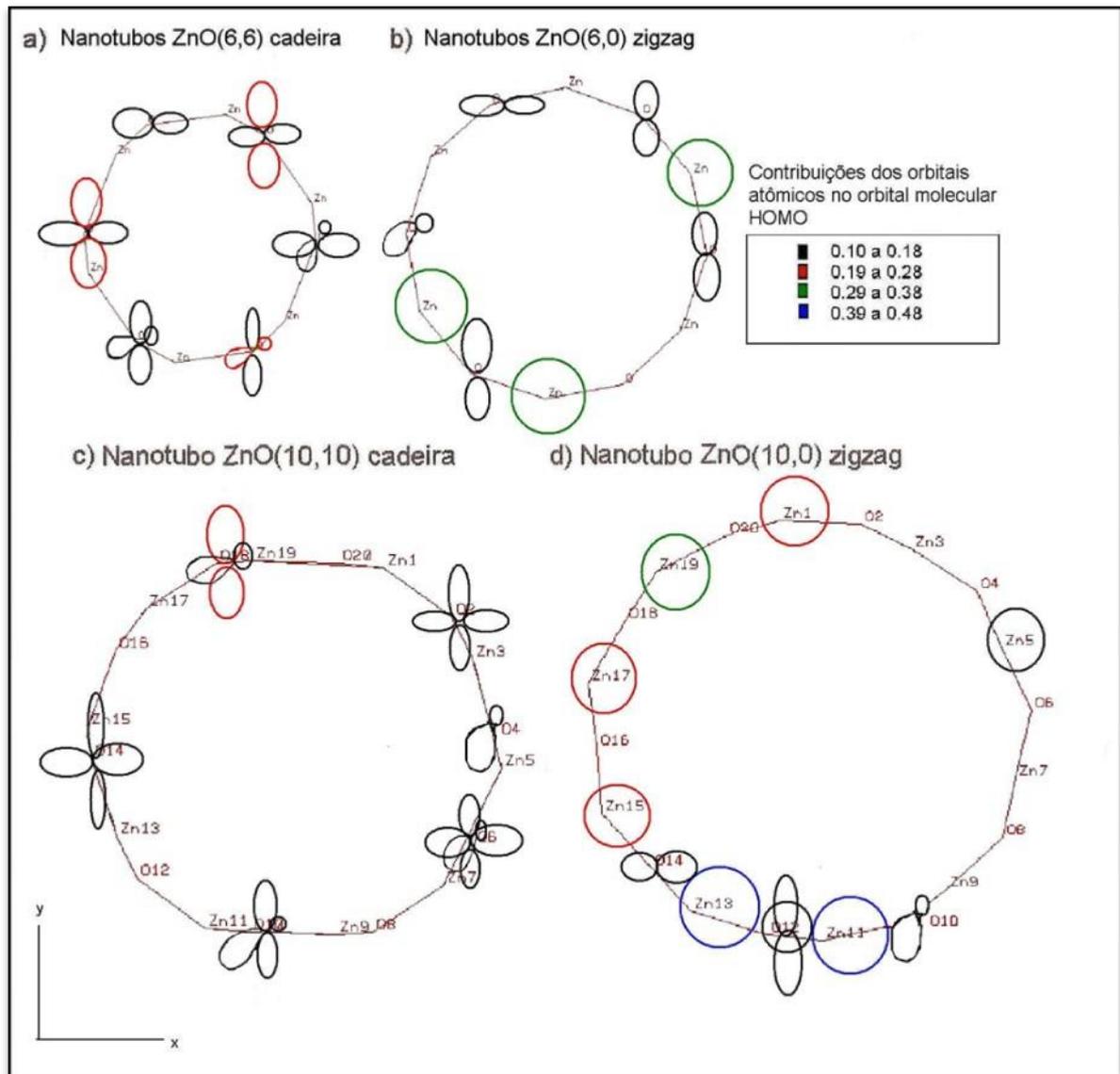


Figura 32 – Orbitais atômicos S, Px, Py e Pz que contribuem para a formação do orbital molecular HOMO dos nanotubos (a) ZnO(6,6) cadeia, (b) ZnO(10,10) cadeia, (c) ZnO(6,0) zigzag e (d) ZnO(10,0) zigzag no plano xy do último nível do nanotubo.

Na Figura 32, os orbitais estão representados sobre os átomos do último nível no plano xy, de modo que a contribuição de cada orbital é dada em função do módulo de intervalos diferenciados por cores. Nos nanotubos cadeia, as

contribuições nos átomos de oxigênio em orbitais do tipo P_x, P_y e P_z (em perspectiva) é em torno de 0.1 (de preto) e 0.2 (vermelho). Os nanotubos zigzag, os orbitais tipo S tem uma contribuição maior com relação aos orbitais P_x, P_y e P_z, em torno de aproximadamente 0.1 (preto), 0.2 (vermelho), 0.3 (verde) e 0.4 (azul).

Com relação à variação do gap com a variação do diâmetro, verifica-se que com o aumento do diâmetro ocorre uma variação na curvatura do nanotubo que afasta mais os orbitais atômicos diminuindo assim o recobrimento dos orbitais e alterando a sua contribuição para a formação do orbital molecular HOMO.

Portanto, a contribuição dos orbitais atômicos para a formação dos orbitais moleculares HOMO é decisiva na interpretação dos resultados de Gap que se diferenciaram com relação aos nanotubos cadeira e zigzag, como também com relação ao diâmetro.

5.1.8 – Conclusão

Para a análise dos nanotubos de ZnO de camada única (SWNTs) de configurações cadeira e zigzag calculados pelos métodos semi-empíricos AM1 e ab-initio RHF com bases 3-21G e 6-31G, pode-se verificar que:

- Constatou-se que aumentando o tamanho do nanotubo a distância de Zn-O tende a 1,960Å e 2,000Å para os nanotubos cadeira e zigzag, respectivamente. Este valor está próximo ao tamanho experimental de nanotubos ZnO.
- O programa criado mostrou-se bem eficiente e prático na criação dos nanotubos como também para a execução desta análise considerando-se o tempo e a facilidade da linguagem utilizada.

- Verificou-se que tanto para cálculos do tipo semi-empírico quanto ab-initio a estrutura cadeira encontra-se com uma estabilidade maior que a estrutura zigzag na maioria dos casos.
- Observou-se que tanto o momento de dipolo quanto a distribuição de cargas demonstraram que nanotubos cadeira são apolares e nanotubos zigzag são polares, este fato pode ser explicado pelas diferentes extremidades.
- Os nanotubos cadeira apresentaram um valor de gap largo correspondente de um nanomaterial isolante, no entanto, os nanotubos zigzag apresentaram um valor de gap estreito correspondente a um nanomaterial semiconductor.
- A diferença de gap entre os nanotubos cadeira e zigzag pode ser explicada pela contribuição dos orbitais atômicos para a formação do orbital molecular HOMO, de modo que os nanotubos cadeira têm maior contribuição nos átomos de oxigênio (mais eletronegativos) e os nanotubos zigzag têm uma contribuição maior sobre os átomos de zinco (menos eletronegativos).

5.2 – Interação de nanotubos ZnO cadeia e zigzag com as moléculas de H₂ e CO

No estudo da interação de moléculas diatômicas CO e H₂ com nanotubos ZnO cadeia e zigzag, é inicialmente descrito trabalhos com cluster de ZnO e sua interação com estas moléculas. Em seguida, fez-se a análise das distâncias de adsorção das moléculas na superfície, a análise da energia de estabilidade e gap e finalmente e analisou-se a distribuição de cargas do nanotubo e das moléculas.

5.2.1 – Adsorção de H₂ e CO em superfície de cluster de ZnO

Segundo (MARTINS, JBL *et al* , 1997, pp 457-466), a adsorção das moléculas de hidrogênio e monóxido de carbono na superfície de cluster de ZnO é importante de ser estudado devido a relação com catálise heterogênea deste material (ZnO), de modo que, por exemplo, esta interação é uma importante rota de síntese de metanol. Assim sendo, o cluster de ZnO adsorve moléculas de CO a uma distância de aproximadamente 2,300 Å e a molécula de hidrogênio a uma distâncias de 2,200 e 2,700 Å, aproximadamente. Estas interações descritas resultaram em valores de gap de 4,600 eV para todos os casos estudados pelo autor. A energia de estabilidade das estruturas são em torno de 2,500 eV, aproximadamente.

De acordo com (MARTINS, JBL *et al* , 1997, pp 457-466), ocorre uma transferência de carga entre as moléculas de H₂ e CO com o cluster de ZnO, no qual este material tem propriedades catalíticas e condutoras, que o tornam indicado para a aplicação como sensor.

Nos nanotubos de ZnO, (ROUT, C S; KRISHNA, S H e VIVEKCHANG, S R C, 2006, pp 586-590) analisaram experimentalmente a sensibilidade deste nanomaterial com hidrogênio, monóxido de carbono e etanol.

No processo de interação entre o nanotubo (sólido semiconductor) e um gás (como H₂ e CO), pode-se constatar que pode perder uma pequena parte de energia, é refletida inelasticamente ou também com a pequena perda de energia é ligada na superfície, com uma força de ligação que dependerá dos átomos, então a interação é dita adsorvida (SANTOS, JD, 1992, pp 5).

Portanto, analisou-se neste trabalho a interação de nanotubos de ZnO com moléculas de H₂ e CO para a compreensão da adsorção destas moléculas na superfície externa do nanotubo cadeira e zigzag através de uma aproximação das moléculas de modo perpendicular.

5.2.2 – Metodologia de interação das moléculas de H₂ e CO com os nanotubos ZnO

Para o estudo da interação de nanotubos com espécies diatômicas optou-se em utilizar o nanotubo cadeira e zigzag de 8 unidades ZnO(n) e 8 níveis(k). Utilizaram-se estes nanotubos porque o diâmetro e a altura são relativamente grandes, de acordo com o limite computacional, e realizaram-se os cálculos usando-se o método semi-empírico AM1.

Através das coordenadas do nanotubo otimizados usando-se as distâncias apresentadas anteriormente realizou-se a interação com a molécula de H₂ e CO. Verificou-se a interação otimizando-se a distância entre o átomo de Zn do nanotubo e o átomo de H da molécula de H₂ e o átomo de C da molécula de CO. Do mesmo modo, otimizou-se as distâncias de ligação H-H e C-O das espécies interagentes. As coordenadas dos átomos do nanotubo foram fixadas. Realizaram-se as interações, como está ilustrado na Figura 33, em sítios na

extremidade, (I) e (III), bem como no meio, (II) e (IV), dos nanotubos cadeira (a) e zigzag (b).

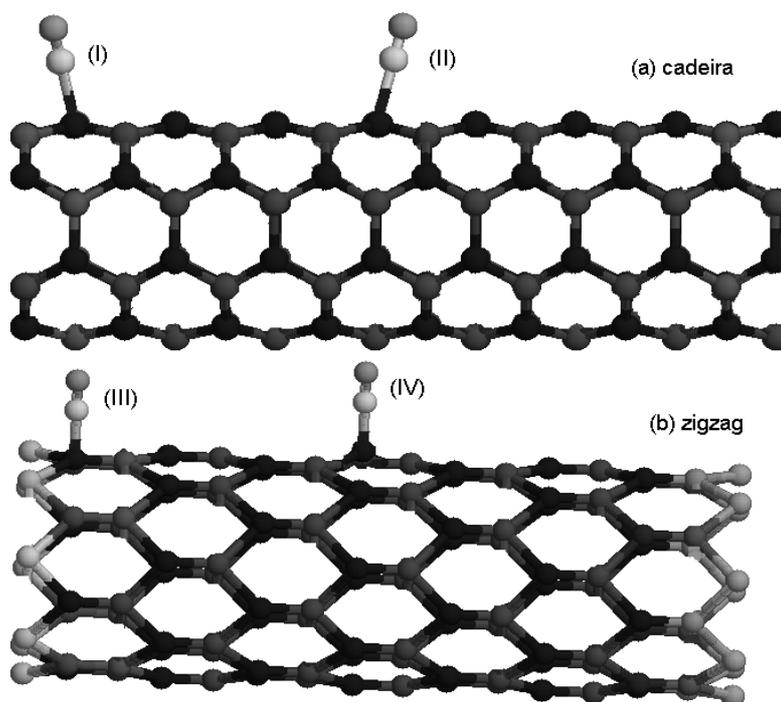


Figura 33 – Pontos de interação das moléculas de CO e H₂ em nanotubo (a) cadeira ZnO(8,8)₈ e (b) zigzag ZnO(8,0)₈.

5.2.3 – Distâncias de interação de nanotubos ZnO cadeira e zigzag com as moléculas de H₂ e CO

Para a molécula de hidrogênio verificou-se as distâncias de interação entre o H e a superfície do nanotubo e as distâncias de ligação H-H, conforme a Tabela 2. Pode-se notar que a distância de interação é de aproximadamente 1,839 Å e 1,911 Å, aproximadamente, para interação em nanotubo zigzag e cadeira, respectivamente. Pode-se notar que a interação no meio do nanotubo como na extremidade resultou na adsorção física da molécula em distâncias semelhantes. A distância de ligação H-H manteve-se em 0,680 Å, ou seja, a molécula de hidrogênio se manteve ligada e é adsorvida pelo nanotubo tanto no meio como na extremidade.

Tabela 2 – Distâncias de interação entre a molécula de H₂ e a superfície do nanotubo cadeira ZnO(8,8)₈ e zigzag ZnO(8,0)₈ e distâncias de ligação H-H otimizados pelo método semi-empírico AM1.

Sítio	Nanotubo	D(H-ZnO) Å	D(H-H) Å
I – Extremidade	ZnO(8,8) cadeira	1,90056	0,68039
II – Meio	ZnO(8,8) cadeira	1,91128	0,68108
III – Extremidade	ZnO(8,0) zigzag	1,85935	0,68274
IV – Meio	ZnO(8,0) zigzag	1,83967	0,68286

Para a molécula de monóxido de carbono, percebeu-se que as distâncias de interação entre o carbono e o zinco na superfície externa dos nanotubos são de 2,233 e 2,252 Å para nanotubos cadeira bem como 2,167 Å para nanotubos zigzag, conforme a Tabela 3. Observa-se também que a interação da molécula de CO resulta na adsorção tanto no meio como na extremidade dos nanotubos cadeira e zigzag. A molécula de monóxido de carbono manteve-se ligada a uma distância de 1,170 Å em todos os casos estudados, conforme a Tabela 3.

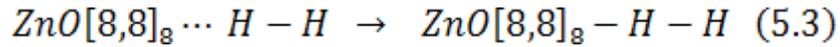
Tabela 3 – Distâncias de interação entre o nanotubo cadeira ZnO(8,8)₈ e zigzag ZnO(8,0)₈ e a molécula de CO e a distância de ligação da molécula de C-O calculados no método semi-empírico AM1.

Sítio	Nanotubo	D(C-ZnO) Å	D(C-O) Å
I – Extremidade	ZnO(8,8) cadeira	2,2331	1,1701
II – Meio	ZnO(8,8) cadeira	2,2525	1,1702
III – Extremidade	ZnO (8,0) zigzag	2,1674	1,1688
IV – Meio	ZnO(8,0) zigzag	2,1699	1,1684

Desse modo, verifica-se que houve uma adsorção física das moléculas de H₂ e CO na superfície dos nanotubos cadeira e zigzag bem como a permanência da ligação H-H e C-O após a adsorção das moléculas. Uma vez constatado a adsorção das moléculas na superfície externa dos nanotubos, analisou-se a estabilidade e o gap dos nanotubos após a interação com estas espécies.

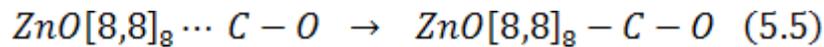
5.2.4 – Energia de estabilidade e gap dos nanotubos ZnO cadeira e zigzag adsorvendo as moléculas H₂ e CO

A variação de energia (ou energia de estabilidade) é calculada pela diferenças das energias conforme a interação expressa nas Equações 5.3 e 5.4 com a molécula de hidrogênio.



$$\Delta E = E_2(\text{ZnO}[8,8]_g - \text{H} - \text{H}) - E_1(\text{ZnO}[8,8]_g \cdots \text{H} - \text{H}) \quad (5.4)$$

Nas Equações 5.3 e 5.4, a primeira representa a interação entre a molécula de H₂ e o nanotubo ZnO cadeira no qual a molécula está afastada do nanotubo (aproximadamente 10 Å) no primeiro membro e é aproximada do nanotubo no segundo membro de acordo com a distância de interação representada na Tabela 2. A segunda equação representa o cálculo da variação de energia através da subtração da energia do sistema interagente pela energia do sistema não interagente. Fez-se o mesmo com o nanotubo zigzag e com a interação com a molécula de CO, como está ilustrado nas Equações 5.5 e 5.6.



$$\Delta E = E_2(\text{ZnO}[8,8]_g - \text{C} - \text{O}) - E_1(\text{ZnO}[8,8]_g \cdots \text{C} - \text{O}) \quad (5.6)$$

A variação de energia de estabilidade e o gap (|HOMO-LUMO|) são verificados na Tabela 4 para a adsorção da molécula de H₂. Observou-se que o nanotubo adsorvendo a molécula de hidrogênio é mais estável do que as moléculas separadas. O valor de gap dos nanotubos cadeira é diferenciado em relação ao gap dos nanotubos zigzag na interação com a molécula de H₂. Nos nanotubos cadeira, o gap encontra-se em torno de 9,000 eV com a interação da molécula de H₂. Deste modo, percebe-se a permanência das propriedades condutoras dos nanotubos ZnO cadeira de um nanomaterial isolante.

Nos nanotubos zigzag, verificou-se um gap de 3,301 eV, ou seja, uma variação de gap de 0,800 eV entre o nanotubo adsorvendo a molécula de

hidrogênio e o nanotubo isolado, no qual tem-se um gap de aproximadamente 2,500 eV, no entanto, o nanotubo se manteve como um nanomaterial semicondutor, conforme descrito anteriormente.

Tabela 4 – Variação de energia (eV) e gap da interação entre o nanotubo cadeira ZnO(8,8)₈ e zigzag ZnO(8,0)₈ e a molécula de H₂ calculados pelo método semi-empirico AM1.

Sítio	Nanotubo	Variação de Energia (eV)	Gap (eV)
III – Extremidade	ZnO(8,8) cadeira	-0,31909	9,07000
IV – Meio	ZnO(8,8) cadeira	-0,28498	9,13060
III – Extremidade	ZnO (8,0) zigzag	-1,69878	3,30183
IV – Meio	ZnO(8,0) zigzag	-1,74936	3,32371

Para a variação de energia em nanotubos ZnO cadeira e zigzag interagindo com a molécula de monóxido de carbono, tem-se em todos os casos estudados os nanotubos adsorvendo o CO é mais estável que os nanotubos isolados, como é representado na Tabela 5. Para os valores de gap, verifica-se que os nanotubos cadeira tem gap de aproximadamente 9,000 eV, ou seja, novamente os nanotubos ZnO cadeira tem um comportamento de isolante. Nos nanotubos zigzag, o gap se encontra entre 3,290 a 3,351 eV, ou seja, gap característico de um nanomaterial semicondutor.

Os nanotubos cadeira e zigzag, ao adsorver as moléculas de H₂ e CO, se torna mais estáveis como também permanece com suas propriedades condutoras dos nanotubos cadeira e zigzag, como nanomaterial isolante e semicondutor, respectivamente.

Tabela 5 – Variação de energia (eV) e gap de nanotubo cadeira ZnO(8,8)₈ e zigzag ZnO(8,0)₈ interagindo com a molécula de CO calculados pelo método semi-empírico AM1.

Sítio	Nanotubo	Variação de Energia (eV)	Gap (eV)
I – Extremidade	ZnO(8,8) cadeira	-0,58744	9,00510
II – Meio	ZnO(8,8) cadeira	-0,95513	9,12933
III – Extremidade	ZnO (8,0) zigzag	-0,87784	3,29083
IV – Meio	ZnO(8,0) zigzag	-0,91141	3,35126

Portanto, a quiralidade de nanotubos ZnO (cadeira ou zigzag) é um fator decisivo nas propriedades físicas deste nanomaterial, como constatou-se anteriormente no modelo de nanotubos de ZnO desenvolvido (item 5.1.6). A distribuição de carga entre o nanotubo e as moléculas interagentes também podem influenciar nas propriedades físicas deste nanomaterial, como a transferência de carga.

5.2.5 – Distribuição de carga entre os nanotubos ZnO cadeira e zigzag com as moléculas interagentes H₂ e CO

Com relação à distribuição de carga entre o nanotubo e a molécula de H₂ nota-se na Tabela 6 que o nanotubo tem uma densidade de carga negativa enquanto a molécula de H₂ tem uma densidade positiva mostrando-se assim que o H₂ transferiu uma densidade de carga para o nanotubo. Esta transferência de carga é aproximadamente de 0,098 e 0,113 *me*, para nanotubos cadeira e zigzag, respectivamente.

Tabela 6 – Distribuição de carga da interação do nanotubo cadeira ZnO(8,8)₈ e zigzag ZnO(8,0)₈ e da molécula de H₂ calculados pelo método semi-empírico AM1.

Sítio	Nanotubo	Carga ZnO (<i>me</i>)	Carga H ₂ (<i>me</i>)
I – Extremidade	ZnO(8,8) cadeira	-0,0976	0,0981
II – Meio	ZnO(8,8) cadeira	-0,0987	0,0990
III – Extremidade	ZnO (8,0) zigzag	-0,1128	0,1135
IV – Meio	ZnO(8,0) zigzag	-0,1239	0,1238

A distribuição de carga entre o nanotubo e a molécula de CO é dada na Tabela 7 onde constata-se que o nanotubo tem uma densidade de carga negativa e a molécula de CO possui uma densidade de carga positiva revelando-se deste modo uma transferência de carga da molécula de CO para o nanotubo em todos os sítios estudados. Esta transferência de carga é de aproximadamente 0,171 e 0,209 *me*⁻, para nanotubos cadeira e zigzag, respectivamente.

Tabela 7 – Distribuição de carga no nanotubo cadeira ZnO(8,8)₈ e zigzag ZnO(8,0)₈ interagindo com a molécula de CO calculados pelo método semi-empírico AM1.

Sítio	Nanotubo	Carga ZnO (<i>me</i>)	Carga CO(<i>me</i>)
I – Extremidade	ZnO(8,8) cadeira	-0,1718	0,1711
II – Meio	ZnO(8,8) cadeira	-0,1710	0,1710
III – Extremidade	ZnO (8,0) zigzag	-0,2097	0,2094
IV – Meio	ZnO(8,0) zigzag	-0,2118	0,2114

Na distribuição de carga por nível em nanotubos cadeira interagindo com moléculas de H₂ e CO, observou-se que os nanotubos com interação na extremidade tiveram uma alteração em sua carga nestes mesmos pontos de interação comparada aos outros níveis do nanotubo, conforme a Figura 34 (nas curvas cor preta e verde).

Distribuição de carga por nível de nanotubos ZnO cadeia interagindo com H₂ e CO

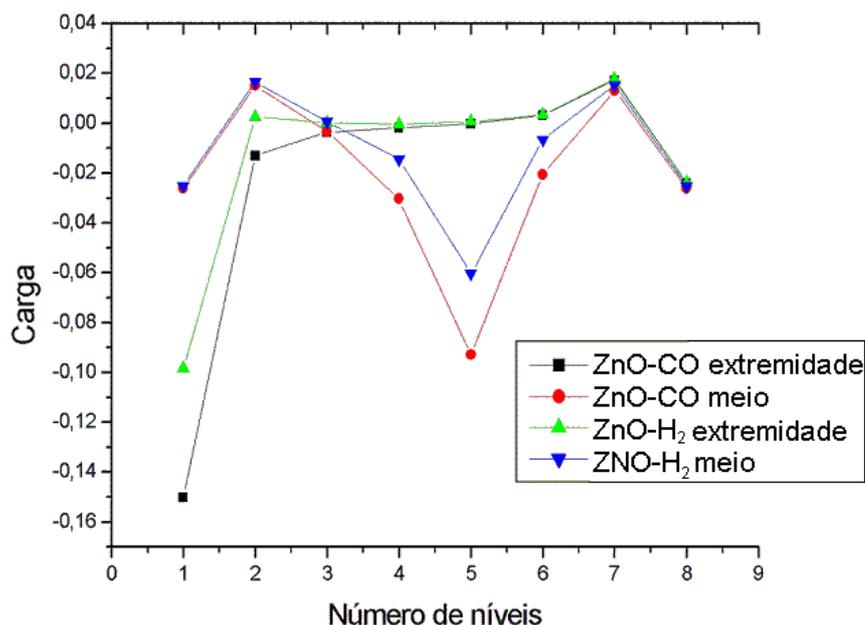


Figura 34 – Distribuição de carga por nível em nanotubos cadeia interagindo com as moléculas de H₂ e CO.

Nos nanotubos cadeia interagindo no meio com as moléculas de hidrogênio e monóxido de carbono, verificou-se que a variação de carga ocorre nos átomos localizados nos níveis intermediários do nanotubo (curvas de cor vermelha e azul da Figura 34). Assim sendo, a carga transferida das moléculas de H₂ e CO para o nanotubos cadeia são localizadas nos pontos de interação.

Na distribuição de carga por nível em nanotubos zigzag nota-se uma diferença de carga nas duas extremidades do nanotubo de mesmo modo que o nanotubo isolado, conforme a Figura 35. Neste caso, a carga transferida das moléculas de hidrogênio e monóxido de carbono é distribuída uniformemente ao longo dos níveis do nanotubo e diferenciada nas extremidades.

Distribuição de carga por nível de nanotubos ZnO zigzag interagindo com H₂ e CO

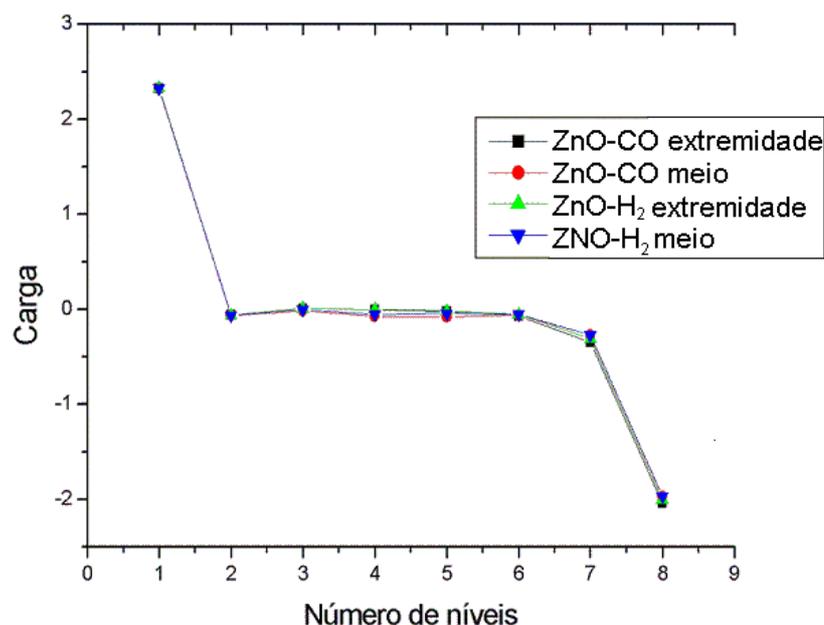


Figura 35 – Distribuição de carga por nível de nanotubos zigzag interagindo com as moléculas de H₂ e CO.

Portanto, a distribuição de carga dos nanotubos cadeira e zigzag na interação com as moléculas de hidrogênio e monóxido de carbono apresentam uma transferência de carga da espécie para o nanotubo. Esta interação não influencia muito na distribuição de carga nas estruturas zigzag, mas é localizável nos pontos de interação em nanotubos cadeira. Deste modo, verifica-se que a transferência de carga do CO para os nanotubos cadeira e zigzag é maior que a transferência de carga do H₂ para os nanotubos.

5.2.6 – Conclusão

Para a interação do nanotubo ZnO cadeia e zigzag camada única (SWNT) com as moléculas diatômicas H₂ e CO na superfície do nanotubo em sítios localizados no meio e na extremidade do nanotubo, tem-se as seguintes conclusões:

- Verifica-se a adsorção das moléculas de hidrogênio e monóxido de carbono, na superfície dos nanotubos, tanto no meio como na extremidade do nanotubo.
- As moléculas de hidrogênio e monóxido de carbono não se quebram ao ser adsorvida pelo nanotubo ZnO.
- O nanotubo de ZnO cadeia e zigzag torna-se mais estável ao adsorver as moléculas de hidrogênio e monóxido de carbono.
- O gap de nanotubos ZnO cadeia permanece sem alteração, de modo que se apresenta em torno de 9,000 eV, ou seja, possui características de um nanomaterial isolante.
- O gap de nanotubos ZnO zigzag tem uma pequena variação entre 0,400 eV e 0,800 eV na adsorção das moléculas de hidrogênio e monóxido de carbono, no entanto, o nanotubo ZnO zigzag permanece um nanomaterial semiconductor.
- A distribuição de carga é dada por uma densidade negativa sobre o nanotubo ZnO cadeia e zigzag e uma densidade positiva sobre moléculas de H₂ e CO absorvidas na superfície dos nanotubos, de modo que verificou-se uma transferência de carga maior na adsorção do CO que da molécula de H₂.

Capítulo 6

Conclusão geral

No desenvolvimento de um modelo de nanotubo de ZnO, determinou-se um algoritmo para gerar as coordenadas e otimizar às estruturas em relação da distâncias de ligação, de modo que este programa se mostrou bem eficaz e útil nesta determinação, de modo que verificou-se nanotubos de diferentes diâmetros e alturas com distâncias de ligação entre 1,960 Å e 2,000 Å para nanotubos cadeira e zigzag. Em relação a estabilidade dos nanotubos, os nanotubos cadeira apresentaram-se mais estáveis que os nanotubos zigzag. Revelou-se na análise da distribuição de carga que os nanotubos cadeira são apolares e os nanotubos zigzag são polares devido as diferentes extremidades. Este fato também verificou-se pela análise do momento de dipolo. Esta diferença de polaridade resultou em diferentes valores de gap ($|HOMO-LUMO|$), onde os nanotubos cadeira tem um gap de 9,000 eV e dos nanotubos zigzag em torno de 2,000 eV. Esta diferenciação do gap aponta para uma diferenciação nas propriedades condutoras dos modelos de nanotubos de modo que a estrutura cadeira tem características isolante e os nanotubos zigzag características semicondutoras.

A interação dos nanotubos cadeira e zigzag com as moléculas de H₂ e CO é importante de ser determinada por causa da relação do ZnO com diversas rotas de síntese em catálise heterogênea, como a aplicação em sensores e na armazenagem de H₂ e CO. Deste modo, verificou-se a adsorção do CO e do H₂ na superfície externa dos nanotubos cadeira e zigzag em pontos localizados no meio e na extremidade dos nanotubos. Com a adsorção das espécies interagentes, observou-se uma energia de estabilidade menor, ou seja, torna-se mais estável do que os nanotubos adsorvendo as espécies que os nanotubos isolados. No gap dos nanotubos cadeira, verificou-se uma permanência no valor

de modo que os nanotubos ZnO adsorvendo o H₂ e o CO apresentaram um gap de aproximadamente 9,000 eV, ou seja, um gap característico de uma material isolante. Para os nanotubos zigzag, não observou-se grande alteração do gap, o qual permaneceu com um gap característico de um semiconductor. Na distribuição de carga, verificou-se uma pequena transferência de carga das espécies para o nanotubo no qual não observou-se grande influência na distribuição de carga sobre os nanotubos cadeira e zigzag.

Perspectivas Futuras

Para os nanotubos de óxido de zinco, teoricamente, têm-se as seguintes perspectivas futuras:

- O estudo da interação de diferentes espécies, como O_2 , H_2O , NH_3 , CO_2 , etanol, CH_4 e outros hidrocarbonetos bem como polímeros com nanotubos cadeia e zigzag em diferentes regiões, ou seja, nas extremidades e no meio dos nanotubos.
- O estudo de interação de dois ou mais nanotubos paralelamente conforme a ilustração da Figura 2(b).
- Simulação de nanotubos não-simétricos, bifurcados, tronco forma cônica e curvos como ilustrado na Figura 2(c).
- Simulação de nanotubos multi-camadas.
- Dopagens dos nanotubos ZnO com metais.
- Criação de defeitos tipo Frenkel na superfície dos nanotubos de ZnO.
- Análise de carga e multiplicidades diferentes em nanotubos ZnO.

Referências Bibliográficas

1. SZABO, A e OSTLUND, N S. Modern Quantum Chemistry. Mineola, New York : Dover Publications, INC., 1996. p. 40:47.
2. MARTINS, J B L, LONGO, E e ANDRÉS, J. ZnO Clusters Models: An AM1 and MNDO Study. International Journal of Quantum Chemistry. Castelló, Spain, Vol. 27, pp. 643-653,1993.
3. ZARBIN, A J G. QUÍMICA DE NANOMATERIAIS. Química Nova. Curitiba-PR-Brazil, Vol. 30, 6, pp. 1469-1479, Novembro de 2007.
4. XING, Y J, et al. Nanotubular structure of zinc oxide. Solid State Commucations. Beijing, China, Vol. 129, pp. 671-675, 2004.
5. MARTINS, J B L, et al. Ab initio study of CO and H2 interaction on ZnO surface using a small cluster model. Journal of Molecular Structure (Theochem). Rio de Janeiro RJ, Brazil, Vol. 398, pp. 457-466, 1997.
6. HARTREE, D R e HARTREE, W. Proc. Roy. Soc. Vol. 9, pp. A150, 1935.7.
FOCK, V. Physik. Vol. 61, pp. 126, 1930.
8. SLATER, J C. Physics Review. Vol. 35, pp. 210, 1930.
9. CASTRO, E A S. Estudo Teórico da Adsorção em Aluminossilicatos. 2007. 8-27 f. s.l. : Tese (Doutorado em Química) Universidade de Brasilia, Brasilia-DF. 2007.
10. LEVINE, I N. Química Cuántica. Madrid-Spain : Pearson Educación. S.A., 2001. p. 10.
11. CASTRO, M A. e CANUTO, S. O Método Hartree-Fock. [A. do livro] MORGON, N H e COUTINHO, k. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. São Paulo, SP, Brasil : Editora Livraria da Física, 2007, pp. 1-27.
12. SANTOS, J D. A Química Quântica Aplicada ao Buckminsterfulereno C60. 2000. 24:32 f. s.l. : Tese (Doutorado em Ciência - Físico-Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2000.
13. SIMAS, A M e ROCHA, G B. Método Semi-empírico de Estrutura eletrônica em Química Quântica. [A. do livro] MORGON. N H e COUTINHO, K. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. São Paulo, SP, Brasil : Editor Livraria da Física, 2007, pp. 29-40.
14. DEWAR, M J S e THIEL, W. Journal American Chemical Society. Vol. 99, pp. 4899, 1977.
15. DEWAR, M J S, et al. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. Journal American Chemical Society. Austian, Texas, USA, Vol. 107, pp. 3902-3909, October 1984.

16. COHEN, M L. Nanotubes, Nanoscience and Nanotechnology. Material Science and Engineering. Berkeley, USA, Vol. 15, pp. 1-11, 2001.
17. BUENO, P. R., et al. A Comparative Study of Thermal Conductivity in ZnO- and SnO₂-Based Varistor Systems. Journal of the American Ceramic Society. Araraquara, SP, Brazil, Vol. 88, 9, pp. 2629-2631, September 2005.
18. LIU, C Y, et al. Temperature dependence of structural and optical properties of ZnO films grown on Si substrates by MOCVD. Journal Crystal Growth. Aoba-ku, Japan, Vol. 290, 2, pp. 314-318, May 2006.
19. TextosCientificos.com. Disponível em: www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-ionico/solidos-ionicos Acesso em: 26 de junho de 2008.
20. IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature. Tsukuba, Japan, Vol. 354, pp. 56-58, November 1991.
21. LIU, S M, et al. Synthesis of Single-Crystalline TiO₂ Nanotubes. Chemical Materials. Singapore, Vol. 14, pp. 1391-1397, 2002.
22. ZHANG, M, et al. Why silicon nanotubes stably exist in armchair structure? Chemical Physics Letters. Changchun, China, Vol. 379, pp. 81-86, 2003.
23. SINGH, A K, KUMAR, V e KAWAZOE, Y. Ferromagnetism and piezomagnetic behavior in Mn-doped germanium nanotubes. Physical Review. Aoba-ku, Japan, Vol. 69, pp. 233406, 2004.
24. RUBIO, A, CORKILLI, J L e COHEN, M L. Theory of graphitic boron nitrile nanotubes. Physical Review B. Berkeley, California, USA, Vol. 49, 7, pp. 5081-5084, February 1994.
25. WU, G S, et al. Controlled synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol-gel template process. Solid State Communications. Hefei, China, Vol. 134, pp. 485-489, 2005.
26. JIAN-FENG, Y, et al. Growth and properties of ZnO nanotubes grown on Si(1 1 1) substrate by plasma-assisted molecular beam epitaxy. Journal of Crystal Growth. Beijing, China, Vol. 280, pp. 206-211, April 2005.
27. KONG, X, et al. Catalytic growth of ZnO nanotubes. Materials Chemistry and Physics. Beijing, China, Vol. 82, pp. 997-1001, 2003.
28. DUAN, J, HUANG, X T e WANG, E. PEG-assisted synthesis of ZnO nanotubes. Materials Letters. Wahan, China, Vol. 60, pp. 1918-1921, 2006.
29. LIANG, H W, et al. Growth of vertically aligned single crystal ZnO nanotubes by plasma-molecular beam epitaxy. Solid State Communications. Hong Kong, China, Vol. 137, pp. 182- 186, 2006.
30. LU, Y M, et al. Excitation properties of vertically aligned ZnO nanotubes under high-density excitation. Journal of Luminescence. Changchun, China, pp. doi: 10.1016, 2005.

31. FILHO, A G S. Funcionalização de nanotubos de carbono. Química Nova. Fortaleza-CE, Brazil, Vol. 30, 7, pp. 1695-1703, 2007.
32. SILVA, L B. Estudo de primeiros princípios da interação de CO₂ com nanotubos de carbono semiconductor. 2004.8:15 f. Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. : s.n., 2004.
33. WUNDERLICH, W, OEKERMANN, T e MIAO, L. Electronic properties of Nano-porous TiO₂- and ZnO-Thin Films-comparison of simulations and experiments. Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 5, 4, pp. 343-354, 2004.
34. CHOI, H H, OLLINGER, M e SINGH, R K. Enhanced cathodoluminescent properties of ZnO encapsulated ZnS:Ag phosphors using an electrochemical deposition coating. Applied Physics Letters. Gainesville, Florida, USA, Vol. 82, 16, pp. 2494, April 2003.
35. WANG, Z L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. Journal of Physics: Condensed Matter. Atlanta, USA, Vol. 16, pp. R829-R858, 2004.
36. WU, J, et al. Heterostructures of ZnO-Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes. Applied Physics Letters. 7, Tainan, Taiwan, Vol. 81, pp. 1312-1314, June 2002.
37. SHEN, X, et al. Fabrication, characterization and field emission properties of large-scale uniform ZnO nanotubes arrays. Nanotechnology. Nanjing, China, Vol. 16, pp. 2039-2043, July 2005.
38. CHEN, S J, LIU, Y C e LU, Y M. Photoluminescence and Raman behaviors of ZnO nanostructures with different morphologies. Journal Crystal Growth. Changchun, China, Vol. 289, pp. 55-58, 2006.
39. DAI, Y, ZHANG, Y e LI, Q K. Chemical Physics Letter. Vol. 358, pp. 83, 2002.
40. CAO, M H, GUO, C X e QI, Y J. J. Nanosci. Nanotechnol. Vol. 4, pp. 829, 2004.
41. SUN, Y, et al. Synthesis and photoluminescence of ultra-thin ZnO nanowire/nanotube arrays formed by hydrothermal growth. Chemical Physics Letters. Bristol, UK, Vol. 431, pp. 352-357, 2006.
42. YANG, A L e CUI, Z L. ZnO layer and tubular structure synthesized by a simple chemical solution route. Materials Letter. Qingdao, China, Vol. 60, pp. 2403, 2006.
43. ABRAHAMS, S C, e BERNSTEIN, J L. Acta Cryst. Vol. 25, pp. 1233, 1969.
44. XING, Y J e WANG, R M. Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth. Applied Physics Letters. Beijing, China, Vol. 83, pp. 1689-1691, September 2003.
45. ROUT, C S, KRISHNA, S H e VIVEKCHAND, S R C. Hydrogen and ethanol sensors based on ZnO nanorods, nanowires and nanotubes. Chemical Physics Letters. Bangalore, India, Vol. 418, pp. 586-590, 2006.

46. MARTINS, J B L, et al. The interaction of H₂, CO, CO₂, H₂O and NH₃ on ZnO surfaces: an Oniom Study. *Chemical Physics Letters*. Brasilia DF, Brazil, Vol. 400, pp. 481-486, 2004.
47. MARTINS, J B L, et al. Ab initio and semiempirical MO studies using large cluster models of CO and H₂ adsorption and dissociation on ZnO surfaces with the formation of ZnH and OH species. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. Rio de Janeiro RJ, Brazil, Vol. 397, pp. 147, 1997.
48. MARTINS, J B L, et al. Lateral interaction of CO and H₂ molecules on ZnO surfaces: an AM1 study. *Journal Molecular Structure (Theochem)*. Rio de Janeiro RJ, Brazil, Vol. 528, pp. 161, 2000.
49. ERKOÇ, Ş. e KÖKTEN, H. Structure and electronic properties of single-wall ZnO nanotubes. *Physics E*. Ankara, Turkey, Vol. 28, pp. 162-170, May 2005.
50. WANG, B, et al. The stability and electronic structure of single-walled ZnO nanotubes by density functional theory. *Nanotechnology*. Myodaiji, Japan, Vol. 18, pp. 1-6, August 2007.
51. XU, H, et al. Structural and electronic properties of ZnO nanotubes from density functional calculations. *Nanotechnology*. Beijing, China, Vol. 18, pp. 1-6, September 2007.
52. WEI, A, et al. Stable field emission from hydrothermally grown ZnO nanotubes. *Applied Physics Letters*. Singapore, Vol. 88, pp. 213102-1-213102-3, May 2006.
53. MARTINSON, A B F, et al. ZnO nanotubes based dye-sensitized solar cells. *American Chemical Society*. Illinois, Vol. 7, pp. 2183-2187, 2007.
54. FILHO, A S. Domínio Linux, Do básico aos Servidores. Florianópolis-SC, Brasil : Visual Books, 2004. pp. 99-133.
55. NEVES, J C. Programação Shell Linux. Rio de Janeiro-RJ Brasil : Brasport, 2003. pp. 20-100.
56. STEWART, J J P., Stewart Computational Chemistry. MOPAC2007, Vol. Version 7, p. 060W.
57. MAURER, W A. Curso de CÁLCULO DIFERENCIAL E INTEGRAL, Funções de várias variáveis e aplicações. São Paulo-SP Brasil : EDITORA EDGARD BLUCHER LTDA, 1974. pp. 153-156. Vol. 3.
58. VALADRES, E C, CHAVES, A e ALVES, E G. Aplicações da física quântica: do transistor à nanotecnologia. São Paulo-SP Brasil : Editora Livraria da Física, 2005. pp. 51-53.
59. SANTOS, J D. Estudo teórico da adsorção do gás metano na superfície do dióxido de estanho e um modelo para o varistor à base de óxido de zinco e os mecanismos de degradação, 1992, 5f. s.l. : Dissertação (Mestrado em Físico-química) - Departamento de Química Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 1992.

Apêndice A – Programa de criação e otimização de nanotuboscadeira e zigzag

```
#!/bin/bash
#Mestrado em Ciências Moleculares - UEG
#Aluno: Eduardo de Moraes
#Orientação: Dr. José Divino dos Santos
#Data: 1v - 20/04/2007 6v - 07/11/2007 Rescrito - 07/04/2008

# Programa de Otimização de Nanotubos

function rodartubos
{
  # Fazer a criação e otimização semi-empírico dos nanotubos em varios diâmetros e
  comprimentos.(Rotina-mestre)
  # Atualizacao : 07/04/2008 rodartubos

  dmet=AM1 #metodo semi-empírico
  cg=0 #carga total do sistema
  multi=SINGLET #multiplicidade
  At1=Zn #Átomo 1 do nanotubo
  At2=O #Átomo 2 do nanotubo
  tipo=cadeira #tipo de nanotubo segundo a quiralidade
  n=6 #número de unidades ZnO por nivel
  k=2 #número de niveis
  ln=1 #número de vezes a variar o n(unidades ZnO)
  lk=1 #número de vezes a variar o k(niveis)
  typeotim=maior #caracteristica de refinamento (maior/menor)
  apagaquivos=NAO #para apagar os arquivos de saida de todos os pontos da otimização(exceção do
  mínimo)
  imprimirtela=SIM #para mostrar na tela todos os detalhes da otimização
  if [ "${At1}${At2}" = "ZnO" ]
  then
    da=1.973 #dados experimentais usados como chute inicial
    db=1.992
    dc=1.992
  fi
  contorno=3.000 #valor máximo para as distâncias
  test "${tipo}" = "zigzag" && ang=30 #ângulo caracteristico do nanotubo zigzag
  test "${tipo}" = "cadeira" && ang=60 #ângulo caracteristico do nanotubo cadeira
  min=`echo "NAO"` #status de otimização (SIM/NAO)
  ai=1
  ki=`echo ${k}` #Fixação do valor inicial de k
  echo "Relatorio de otimizacao" >> relatorio-${dmet}-${At1}${At2}-${tipo}.dat
  date >> relatorio-${dmet}-${At1}${At2}-${tipo}.out
  arquivo=n-${n}-${k}-${da}-${db}-${dc}-${ang}
  mkdir calculos 2> erros
  cd calculos
  mkdir nanotubos-otimizados 2> erros
```

```

cd ..
while [ ${ai} -le ${ln} ]
do
  aj=1
  while [ ${aj} -le ${lk} ]
  do
    if [ "${typeotim}" = "menor" ]
    then
      test "${tipo}" = "zigzag" && ldec=5 #número de teste
      if [ "${tipo}" = "cadeira" ]
      then
        test ${k} -gt 1 && ldec=7
      fi
      vdist=0.010 #variação de distância por teste
      imprimir=SIM #imprimi energia e dipolo no relatorio.out
      varriersup #Sub-rotina para buscar minimo
      min=`echo "NAO"`
    fi
    if [ "${typeotim}" = "maior" ]
    then
      test "${tipo}" = "zigzag" && ldec=5
      if [ "${tipo}" = "cadeira" ]
      then
        test ${k} -gt 1 && ldec=7
      fi
      vdist=0.010
      imprimir=NAO
      varriersup
      min=`echo "NAO"`
      test "${tipo}" = "zigzag" && ldec=11
      if [ "${tipo}" = "cadeira" ]
      then
        test ${k} -gt 1 && ldec=13
      fi
      vdist=0.002
      imprimir=SIM
      varriersup
      min=`echo "NAO"`
    fi
    min=`echo "NAO"`
    aj=`expr ${aj} + 1`
    k=`expr ${k} + 1`
  done
  k=`echo ${ki}`
  n=`expr ${n} + 2`
  ai=`expr ${ai} + 1`
done
}

function cadeira

```

```

{
# Atualizacao : 07/04/2008 cadeira
# Criação das coordenadas de nanotubos tipo cadeira.

angrad=`echo "scale=15;${ang}*${pi}/180"|bc -l`
#u=`echo "scale=0;${n}/2"|bc `
#n=`echo "2*${u}"|bc -l` #numero de carbono vezes quatro
te=`echo "scale=10;0.0000*(2*${pi}/${n})"|bc -l` #ângulo
incte=`echo "scale=10;0*(2*${pi}/${n})/3"|bc -l` #incremento do ângulo 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*${db}"|bc -l` # distancia basica do BARCO
ra=`echo "scale=10;(${dd})/(sqrt(2 - 2*c(2*${pi}/${n})))"|bc -l` #raio BARCO
curv=`echo "scale=10;1/${ra}"|bc -l` # curvatura BARCO
inc=0.00000
dz1=`echo "scale=10;${da}*s(${angrad})"|bc -l` # incremento em z1
dz2=`echo "scale=10;${da}*s(${angrad})+${dc}*s(${angrad})"|bc -l` # incremento em z2
tx=`echo "scale=10;-${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 "${dmet} SHIFT1000 DEBUG LET T=199999 + " > FOR005
echo "DUMP=250000 PULAY PREC OSCF XYZ" >> FOR005
echo "Nanotubo-${At1}${At2}-cadeira ${n} ${k} ${ra}" >> FOR005
echo " " >> FOR005

j=1
while [ ${j} -le ${k} ]
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} + ${inc})"|bc -l` #coord y2
echo "${At1} ${x1} 0 ${y1} 0 ${z1} 0 " >> FOR005
echo "${At2} ${x2} 0 ${y2} 0 ${z1} 0 " >> FOR005
te=`echo "scale=10;${te} + ${dte}"|bc -l`
z1=`echo "scale=10;${z1} + ((-1)^${i})*${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
mopac40 #rodar o mopac para converter coordenadas cartesianas em internas
linha=`grep -n "GEOMETRY IN MOPAC" FOR006|cut -d: -f1`
linha=`expr ${linha} + 4`

```

```

total=` echo "2*${n}*${k}"|bc -l`
ler=` echo "scale=0;${total} + ${linha}"|bc -l`
cat FOR006|head -${ler}|tail -${total} > temp1.dat

echo "${dmet} SHIFT1000 PREC PULAY DEBUG LET T=199999 + " > temp2.dat
echo "${multi} CHARGE=${cg} DUMP=25000 GEO-OK" >> temp2.dat
echo "Nanotubo-${At1}${At2}-cadeira ${n} ${k} ${ra}" >> temp2.dat
echo " " >> temp2.dat
#ler o arquivo e redescrever as coordenadas
i=1
j=1
na=` echo "scale=0;2*${n}*${k}"|bc -l`
while [ ${j} -le ${na} ]
do
    #para ler as coordenadas:
    cat temp1.dat|head -${i}|tail -1|awk '{print $1 " " $2 " 0 " $4 " 0 " $6 " 0 " $8 " " $9 " "
$10}' >> temp3.dat
    i=`expr ${i} + 1`
    j=`expr ${j} + 1`
done
mv temp2.dat ${arquivo}.dat
cat temp3.dat >> ${arquivo}.dat
rm -f temp* FOR* SHU*
}

function zigzag
{
    # Atualizacao : 07/04/2008 zigzag
    # Criação as coordenadas de nanotubos tipo zigzag.

    angrad=` echo "scale=15;${ang}*${pi}/180"|bc -l`
    n0=` echo ${n}`
    n=` echo "2*${n0}"|bc -l`
    te=` echo "scale=10;(0.0000*2*${pi}/${n})"|bc -l` #angulo
    incte=` echo "scale=10;1.0000*(2*${pi}/${n})"|bc -l` #incremento do angulo de nivel
    dte=` echo "scale=10;(2*${pi}/${n})"|bc -l` #incremento do angulo
    dd=`echo "scale=10;${da}*c(${pi}/6)"|bc -l` # distancia basica do ZIG-ZAG
    ra=`echo "scale=10;(${dd})/(sqrt(2 - 2*c(2*${pi}/${n})))"|bc -l` #raio ZIG-ZAG
    curv=`echo "scale=10;1/${ra}"|bc -l` # distancia basica do ZIG-ZAG
    inc=0.00000
    dz1=`echo "scale=10;(${da}*s(${angrad}))"|bc -l` # incr dz1*fatdz1
    dz2=`echo "scale=10;(${db} + ${da}*s(${angrad}))"|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 0SCF SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " > FOR005
    echo " DUMP=250000 XYZ PULAY CHARGE=0 " >> FOR005
    echo " Nanotubo ${At1}${At2} zigzag ${n} ${k} ${ra}" >> FOR005
    echo " " >> FOR005
}

```

```

j=1
while [ ${j} -le ${k} ]
do
  i=1
  cont=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
    if [ ${cont} -eq 1 ]
    then
      echo "${At1} ${x1} 0 ${y1} 0 ${z1} 0 " >> FOR005
      cont=0
    else
      echo "${At2} ${x1} 0 ${y1} 0 ${z1} 0 " >> FOR005
      cont=1
    fi
    te=`echo "scale=10;${te} + ${dte}"|bc -l`
    z1=`echo "scale=10;${z1} + ((-1)^${i})*${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 ${j} + 1`
done
mopac40
linha=`grep -n "Z-MATRIX" FOR006|cut -d: -f1`
linha=`echo "${linha} + 4"|bc -l`
total=`echo "${n}*${k}"|bc -l`
ler=`echo "scale=0;${total} + ${linha}"|bc -l`
cat FOR006|head -${ler}|tail -${total} >> temp0
i=1
while [ ${i} -le ${total} ]
do
  cat temp0|head -${i}|tail -1|awk '{print $1 " " $2 " 0 " $4 " 0 " $6 " 0 " $8 " " $9 " " $10 " }' >>
temp1
  i=`expr ${i} + 1`
done
nvir=`echo "scale=0;${n}/2"|bc -l`
n=`echo ${nvir}`
echo "${dmet} SHIFT1000 PREC PULAY DEBUG LET T=1999999 + " > temp2
echo "${multi} CHARGE=${cg} DUMP=250000 GEO-OK " >> temp2
echo "Nanotubos ${At1}${At2} zigzag ${n} ${k} ${ra} " >> temp2
echo " " >> temp2
cat temp1 >> temp2
mv temp2 ${arquivo}.dat
rm temp* FOR* SHU*
}

```

```

function varriersup
{
  # Varre a superfície em busca do mínimo de energia
  # Atualizacao : 07/04/2008 varriersup
  while [ "${min}" = "NAO" ]
  do
    t=1 #contador dos calculos do ponto de teste
    vda=0 #variação da distância da
    vdb=0 #variação da distância db
    vdc=0 #variação da distância dc
    pic=0 #número de picos encontrados
    vang=0 #variação do ângulo alfa(que define o hexagono)
    sinalroda=1 #autorização para rodar o mopac - ponto desconhecido
    sentido[1]=inicio #localizador da superficie
    d1[${t}]=` echo ${da}`
    d2[${t}]=` echo ${db}`
    d3[${t}]=` echo ${dc}`
    ang[${t}]=` echo ${ang}`

    while [ ${t} -le ${ldec} ]
    do
      [ -f calculos/${arquivo}.out ]
      sinalroda=` echo $?`
      if [ ${sinalroda} -eq 1 ] #Se o arquivo não existe
      then
        if [ "${tipo}" = "cadeira" ]
        then
          cadeira
        fi
        if [ "${tipo}" = "zigzag" ]
        then
          zigzag
        fi
        mv ${arquivo}.dat FOR005
        mopac40
        mv FOR006 ${arquivo}.out
        mv FOR012 ${arquivo}.arc
        mv ${arquivo}.out calculos/
        mv ${arquivo}.arc calculos/
        cd calculos
        E[${t}]=` grep "TOTAL ENERGY" ${arquivo}.out|awk '{print $4}'`
        cd ..
      else
        cd calculos
        E[${t}]=` grep "TOTAL ENERGY" ${arquivo}.out|awk '{print $4}'`
        cd ..
      fi
      grad[${t}]=` echo "scale=6;(${E[${t}]}-(${E[1]}))/(${vdist})"|bc -l` #cálculo do gradiente
      #Para evitar picos fora da curva ou gráfico
      VE=` echo "${E[${t}]}-(${E[1]})"|bc -l` #cálculo da variação de energia
    done
  done
}

```

```

echo "${VE} -lt 5" > var.edu
myif
DEC=` cat var.edu|tail -1`
rm -f var.edu
if [ "${DEC}" = "TRUE" ]
then
    echo "${VE} -gt -5" > var.edu
    myif
    DEC=` cat var.edu|tail -1`
    rm -f var.edu
    if [ "${DEC}" = "FALSE" ]
    then
        grad[${t}]=0.001
        echo "DEU PICO" >> relatorio-${dmet}-${At1}${At2}-${tipo}.dat
        pic=` expr ${pic} + 1`
    fi
else
    grad[${t}]=0.001
    echo "DEU PICO" >> relatorio-${dmet}-${At1}${At2}-${tipo}.dat
    pic=` expr ${pic} + 1`
fi
vai=` echo "${t}-1"|bc -l` #contador para ajustar o indice do sentido
test ${t} -eq 1 && vai=1
echo "${n} ${k} ${d1[${t}]} ${d2[${t}]} ${d3[${t}]} ${ang[${t}]} ${E[${t}]} ${grad[${t}]}
${VE} ${sentido[${vai}]}" >> relatorio-${dmet}-${At1}${At2}-${tipo}.dat
test "${imprimirtela}" = "SIM" && echo "${n} ${k} ${d1[${t}]} ${d2[${t}]} ${d3[${t}]}
${ang[${t}]} ${E[${t}]} ${grad[${t}]} ${VE} ${sentido[${vai}]}"
varia-distancia #sub-rotina que redefini as variações de distância e ângulo
da=` echo "scale=3;${da} + ${vda}"|bc -l`
db=` echo "scale=3;${db} + ${vdb}"|bc -l`
dc=` echo "scale=3;${dc} + ${vdc}"|bc -l`
ang=` echo "scale=2;${ang} + ${vang}"|bc -l`
#Para verificar se está dentro da região de contorno
echo "${da} -gt ${contorno}" > var.edu
myif
DEC=` cat var.edu|tail -1`
rm -f var.edu
if [ "${DEC}" = "TRUE" ]
then
    da=` echo "scale=3;${contorno}-1.5"|bc -l`
fi
echo "${db} -gt ${contorno}" > var.edu
myif
DEC=` cat var.edu|tail -1`
rm -f var.edu
if [ "${DEC}" = "TRUE" ]
then
    db=` echo "scale=3;${contorno}-1.5"|bc -l`
fi
echo "${dc} -gt ${contorno}" > var.edu

```

```

myif
DEC=`cat var.edu|tail -1`
rm -f var.edu
if [ "${DEC}" = "TRUE" ]
then
    dc=`echo "scale=3;${contorno}-1.5"|bc -l`
fi
t=`expr ${t} + 1`
if [ ${pic} -gt 2 ]
then
    t=1
    da=`echo "scale=3;${da} + 0.030"|bc -l`
    db=`echo "scale=3;${db} + 0.030"|bc -l`
    dc=`echo "scale=3;${dc} + 0.030"|bc -l`
    pic=0
fi
d1[${t}]=`echo ${da}`
d2[${t}]=`echo ${db}`
d3[${t}]=`echo ${dc}`
ang[${t}]=`echo ${ang}`
arquivo=n-${n}-${k}-${da}-${db}-${dc}-${ang}
done
analisar-otimizacao #sub-rotina de verificação se é minimo ou não
done
}

function varia-distancia
{
    # Atualizacao : 07/04/2008 varia-distancia
    # Sub-rotina para ajustar a variação de distância e ângulo durante o processo de otimização
    # vet e a variacao no plano da/db para posicionar os pontos de
    #teste na direcao diagonal (angulo 45 graus)

    vet=`echo "scale=3;s(${pi}/4)*${vdist}"|bc -l`
    #teste para superficies E=E(da,db) na direcao reta
    test ${t} -eq 1 && vda=`echo ${vdist}` vdb=0 sentido[${t}]=N
    test ${t} -eq 2 && vda=`echo "${vdist}*(-1)"|bc -l` vdb=`echo ${vdist}` sentido[${t}]=O
    test ${t} -eq 3 && vda=`echo "${vdist}*(-1)"|bc -l` vdb=`echo "${vdist}*(-1)"|bc -l`
    sentido[${t}]=S
    test ${t} -eq 4 && vda=`echo ${vdist}` vdb=`echo "${vdist}*(-1)"|bc -l` sentido[${t}]=L
    #teste para superficies E=E(dc) na direcao reta não-refinado
    if [ ${ldec} -eq 7 ]
    then
        if [ "${tipo}" = "cadeira" -a ${k} -gt 1 ]
        then
            test ${t} -eq 5 && vda=0 vdb=`echo ${vdist}` vdc=`echo ${vdist}` sentido[${t}]=A
            test ${t} -eq 6 && vda=0 vdb=0 vdc=`echo "2*${vdist}*(-1)"|bc -l` sentido[${t}]=B
        fi
    fi
    if [ ${ldec} -ge 11 ]
}

```

```

then
  #teste para superficie E=E(da,db) refinado
  test ${t} -eq 5 && vda=`echo ${vet}` vdb=`echo "${vdist}-${vet}"|bc -l` sentido[${t}]=NL
  test ${t} -eq 6 && vda=0 vdb=`echo "2*${vet}"|bc -l` sentido[${t}]=NO
  test ${t} -eq 7 && vda=`echo "-2*${vet}"|bc -l` vdb=0 sentido[${t}]=SO
  test ${t} -eq 8 && vda=0 vdb=`echo "-2*${vet}"|bc -l` sentido[${t}]=SL
  if [ "${tipo}" = "zigzag" ]
  then
    #teste para superficie E=E(ang) refinado
    test ${t} -eq 9 && vda=`echo "-${vet}"|bc -l` vdb=`echo "-${vet}"|bc -l` vang=0.005
    sentido[${t}]=Est
    test ${t} -eq 10 && vda=0 vdb=0 vang=-0.010 sentido[${t}]=Ach
  else
    #teste para superficie E=E(dc) refinado
    test ${t} -eq 9 && vda=`echo "${vdist}-${vet}"|bc -l` vdb=`echo "${vdist}-${vet}"|bc -l`
    vdc=`echo ${vdist}` sentido[${t}]=A
    test ${t} -eq 10 && vda=0 vdb=0 vdc=`echo "2*${vdist}*(-1)"|bc -l` sentido[${t}]=B
    #teste para superficie E=E(ang) refinado
    test ${t} -eq 11 && vda=0 vdb=0 vdc=`echo ${vdist}` vang=0.005 sentido[${t}]=Est
    test ${t} -eq 12 && vda=0 vdb=0 vdc=0 vang=-0.010 sentido[${t}]=Ach
  fi
fi
}

function analisar-otimizacao
{
  # analisar-otimizacao => analise do gradiente de energia para tomada de decisao da sub-rotina
  varriersup.
  # Atualizacao : 07/04/2004 analisar-otimizacao

  j=1
  p=1 #p representa o ponteiro da energia testada, seu valor indica a menor energia do grupo, se for 1
  então a energia e mínima.
  while [ ${j} -le ${ldec} ] #ldec numero de pontos testados.
  do
    if [ ${j} -gt 1 ]
    then
      echo "${grad[${j}]} -lt ${grad[${p}]}" > var.edu
      myif
      DEC=`cat var.edu|tail -1`
      rm -f var.edu
      if [ "${DEC}" = "TRUE" ]
      then
        p=`echo "${j}"`
      fi
    fi
    j=`expr ${j} + 1`
  done
  da=`echo ${d1[${p}]}`
  db=`echo ${d2[${p}]}`
}

```

```

dc=` echo ${d3[${p}]} `
ang=` echo ${ang[${p}]} `
sentido[1]=` echo ${sentido[${p}]} `
arquivo=n-{$n}-{$k}-{$da}-{$db}-{$dc}-{$ang}
if [ ${p} -eq 1 ]
then
  min=` echo "SIM" `
  if [ "${imprimir}" = "SIM" ]
  then
    cd calculos
    Energia=` grep "TOTAL ENERGY" ${arquivo}.out|awk '{print $4}' `
    Dipolox=` grep "SUM" ${arquivo}.out|awk '{print $2}' `
    Dipoloy=` grep "SUM" ${arquivo}.out|awk '{print $3}' `
    Dipoloz=` grep "SUM" ${arquivo}.out|awk '{print $4}' `
    Dipolototal=` grep "SUM" ${arquivo}.out|awk '{print $5}' `
    achagap #sub-rotina para coletar homo, lumo e gap
    mv ${arquivo}.out nanotubos-otimizados
    mv ${arquivo}.arc nanotubos-otimizados
    test "${apagaquivos}" = "SIM" && rm -f *.out *.arc
    cd ..
    rm -f SHU* FOR*
    echo "Descricao n=${n} k=${k} m=${multi} c=${cg}" >> relatorio-{$dmet}-{$At1}{$At2}-
    {$tipo}.out
    echo "Otimizacao da=${da} db=${db} dc=${dc} ang=${ang}" >> relatorio-{$dmet}-
    {$At1}{$At2}-{$tipo}.out
    echo "Resultados " >> relatorio-{$dmet}-{$At1}{$At2}-{$tipo}.out
    echo "Energia = ${Energia}" >> relatorio-{$dmet}-{$At1}{$At2}-{$tipo}.out
    echo "Dipolo ${Dipolox} ${Dipoloy} ${Dipoloz} ${Dipolototal}" >> relatorio-{$dmet}-
    {$At1}{$At2}-{$tipo}.out
    echo "Gap=${Gap} Homo=${Homo} Lumo=${Lumo}" >> relatorio-{$dmet}-{$At1}{$At2}-
    {$tipo}.out
    date >> relatorio-{$dmet}-{$At1}{$At2}-{$tipo}.out
  fi
fi
}

function myif
{
  # myif => para comparar dois numeros decimais entre -gt (maior que) e -lt (menor que).
  # Programa de estrutura de decisao if para qualquer número decimal
  # Atualizacao : 23/06/2007 myif

  cat var.edu|awk '{print $1}' > var1.edu
  sed 's/-/n/' var1.edu > var11.edu
  Si1=` cat var11.edu|awk '{print $1}' `
  if [ "${Si1}" = "n" ]
  then
    sed 's/n /0/' var11.edu > var111.edu
    intVA1=` cat var111.edu|cut -d. -f1 `

```

```

    decVA1=`cat var111.edu|cut -d. -f2`
else
    Si1=`echo "p"`
    VA1=`cat var11.edu`
    echo "0${VA1}" > var111.edu
    intVA1=`cat var111.edu|cut -d. -f1`
    decVA1=`cat var111.edu|cut -d. -f2`
fi
cat var.edu|awk '{print $3}' > var2.edu
sed 's/-/n /' var2.edu > var22.edu
Si2=`cat var22.edu|awk '{print $1}`
if [ "${Si2}" = "n" ]
then
    sed 's/n /0/' var22.edu > var222.edu
    intVA2=`cat var222.edu|cut -d. -f1`
    decVA2=`cat var222.edu|cut -d. -f2`
else
    Si2=`echo "p"`
    VA2=`cat var22.edu`
    echo "0${VA2}" > var222.edu
    intVA2=`cat var222.edu|cut -d. -f1`
    decVA2=`cat var222.edu|cut -d. -f2`
fi
rm -f var1* var2*

COD=`cat var.edu|head -1|awk '{print $2}`

if [ "${COD}" = "-lt" ]
then
    if [ "${Si1}" = "${Si2}" -a "${Si1}" = "p" ]
    then
        if [ ${intVA1} -lt ${intVA2} ]
        then
            DECISAO=`echo "TRUE"`
            echo "${DECISAO}" >> var.edu
        else
            if [ ${intVA1} -eq ${intVA2} ]
            then
                if [ ${decVA1} -lt ${decVA2} ]
                then
                    DECISAO=`echo "TRUE"`
                    echo "${DECISAO}" >> var.edu
                else
                    DECISAO="FALSE"
                    echo "${DECISAO}" >> var.edu
                fi
            else
                DECISAO="FALSE"
                echo "${DECISAO}" >> var.edu
            fi
        fi
    fi

```

```

        fi
    fi
    if [ "${Si1}" = "${Si2}" -a "${Si1}" = "n" ]
then
    if [ ${intVA1} -gt ${intVA2} ]
    then
        DECISAO=` echo "TRUE"`
        echo "${DECISAO}" >> var.edu
    else
        if [ ${intVA1} -eq ${intVA2} ]
        then
            if [ ${decVA1} -gt ${decVA2} ]
            then
                DECISAO=` echo "TRUE"`
                echo "${DECISAO}" >> var.edu
            else
                DECISAO="FALSE"
                echo "${DECISAO}" >> var.edu
            fi
        else
            DECISAO="FALSE"
            echo "${DECISAO}" >> var.edu
        fi
    fi
fi
fi
if [ "${Si1}" = "p" -a "${Si2}" = "n" ]
then
    DECISAO="FALSE"
    echo "${DECISAO}" >> var.edu
fi
if [ "${Si1}" = "n" -a "${Si2}" = "p" ]
then
    DECISAO="TRUE"
    echo "${DECISAO}" >> var.edu
fi
fi
if [ "${COD}" = "-gt" ]
then
    if [ "${Si1}" = "${Si2}" -a "${Si1}" = "p" ]
    then
        if [ ${intVA1} -gt ${intVA2} ]
        then
            DECISAO=` echo "TRUE"`
            echo "${DECISAO}" >> var.edu
        else
            if [ ${intVA1} -eq ${intVA2} ]
            then
                if [ ${decVA1} -gt ${decVA2} ]
                then
                    DECISAO=` echo "TRUE"`

```

```

        echo "${DECISAO}" >> var.edu
    else
        DECISAO="FALSE"
        echo "${DECISAO}" >> var.edu
    fi
else
    DECISAO="FALSE"
    echo "${DECISAO}" >> var.edu
fi
fi
fi
if [ "${Si1}" = "${Si2}" -a "${Si1}" = "n" ]
then
    if [ ${intVA1} -lt ${intVA2} ]
    then
        DECISAO=` echo "TRUE"`
        echo "${DECISAO}" >> var.edu
    else
        if [ ${intVA1} -eq ${intVA2} ]
        then
            if [ ${decVA1} -lt ${decVA2} ]
            then
                DECISAO=` echo "TRUE"`
                echo "${DECISAO}" >> var.edu
            else
                DECISAO="FALSE"
                echo "${DECISAO}" >> var.edu
            fi
        else
            DECISAO="FALSE"
            echo "${DECISAO}" >> var.edu
        fi
    fi
fi
fi
if [ "${Si1}" = "n" -a "${Si2}" = "p" ]
then
    DECISAO="FALSE"
    echo "${DECISAO}" >> var.edu
fi
if [ "${Si1}" = "p" -a "${Si2}" = "n" ]
then
    DECISAO="TRUE"
    echo "${DECISAO}" >> var.edu
fi
fi
}

function achagap
{
    # achagap => calcula o valor do band-gap (homo-lumo) dos nanotubos calculados para semi-empirico.

```

```

# Coleta os valores do HOMO, LUMO e o GAP - v0.01 - 15/06/2007
# Prof. Dr. JDSantos e Mestrandos: Marcos e Eduardo; Marcio
# Atualizacao : 05/07/2007 achagap

#inicio da matris de auto-valores
li=`grep -n "EIGENVALUES" ${arquivo}.out|cut -d: -f1`
li=`expr ${li} + 2 `

# final da matris de auto-valores
lf=`grep -n "NET ATOMIC" ${arquivo}.out|cut -d: -f1`
lf=`expr ${lf} - 3 `

#numero de eletrons por atomo
test "${At1}" = "Zn" && eAt1=2
test "${At2}" = "O" && eAt2=6
test "${At1}" = "C" && eAt1=4
test "${At2}" = "C" && eAt2=4

#numero de orbitais fechados
#numero de orbitais abertos (semi-preenchidos)
if [ "${multi}" = "SINGLET" ]
then
  nnab=0
  nnfe=`echo "scale=0;(${n}*${k}*${eAt1} + ${n}*${k}*${eAt2})/2"|bc -l`
fi
#total do numero de orbitais (preenchidos e semi-preenchidos)
nn=` expr ${nnfe} + ${nnab} `

# num de linhas do eigenvalues
nl=` expr ${lf} - ${li} + 1 `

#coleta a matriz eigenvalues
cat ${arquivo}.out|head -${lf}|tail -${nl} > gap-${arquivo}

#linha onde esta o homo
if [ "${multi}" = "SINGLET" ]
then
  linhahomo=`echo "scale=0;${nn}/8"|bc -l|cut -d. -f1`
fi
#orbitais preenchidos nas li0nhas anteriores a linha do homo
orbantes=`echo "scale=0;(${linhahomo}-1)*8"|bc -l`

#coluna do homo no vetor de 8 elementos na linha do homo
colunahomo=`echo "scale=0;${nn}-${orbantes}-1"|bc -l`

#vetor de 8 elementos onde esta o homo
homo=( `cat gap-${arquivo}|head -${linhahomo}|tail -1`)

#linha do lumo mesma da linha do homo se o homo nao ta na ultima coluna
#senao a linha do lumo e a proxima

```

```

test ${colunahomo} -eq 7 && linhalumo=` echo "${linhahomo}+1"|bc -l`
test ${colunahomo} -lt 7 && linhalumo=` echo "${linhahomo}"`

#vetor lumo de 8 elementos
lumo=(` cat gap-${arquivo}|head -${linhalumo}|tail -1`)

#coluna do lumo no vetor de 8 elementos
test ${colunahomo} -eq 7 && colunalumo=0
test ${colunahomo} -lt 7 && colunalumo=`echo "${colunahomo}+1"|bc -l`

#Calculo do Gap
Gap=` echo "scale=6;${lumo[${colunalumo}]}-${homo[${colunahomo}]}"|bc -l`

Homo=${homo[${colunahomo}]}
Lumo=${lumo[${colunalumo}]}
rm -f gap-*
}
pi=` echo "scale=15;4*a(1)"|bc -l`
rodartubos

```

Apêndice B – Valor das distâncias de ligação ZnO otimizadas no cálculo semi-empírico AM1

Tabela 8 – Distâncias otimizadas pelo método semi-empírico AM1 para modelos cadeira ZnO(n,n).

Nanotubo	d_a (Å)	d_b (Å)	d_c (Å)
ZnO[4,4] ₂	1,928	1,834	2,058
ZnO[4,4] ₃	1,943	1,851	2,046
ZnO[4,4] ₄	1,950	1,862	2,030
ZnO[4,4] ₅	1,953	1,869	2,022
ZnO[4,4] ₆	1,956	1,874	2,014
ZnO[4,4] ₇	1,958	1,878	2,008
ZnO[4,4] ₈	1,960	1,880	2,006
ZnO[4,4] ₉	1,960	1,882	2,006
ZnO[4,4] ₁₀	1,962	1,884	2,000
ZnO[6,6] ₂	1,923	1,887	2,056
ZnO[6,6] ₃	1,940	1,902	2,048
ZnO[6,6] ₄	1,947	1,913	2,030
ZnO[6,6] ₅	1,953	1,919	2,020
ZnO[6,6] ₆	1,956	1,924	2,012
ZnO[6,6] ₇	1,959	1,927	2,008
ZnO[6,6] ₈	1,959	1,929	2,008
ZnO[6,6] ₉	1,961	1,931	2,004
ZnO[6,6] ₁₀	1,963	1,933	2,000
ZnO[8,8] ₂	1,924	1,902	2,062
ZnO[8,8] ₃	1,941	1,917	2,050
ZnO[8,8] ₄	1,949	1,927	2,032
ZnO[8,8] ₅	1,954	1,934	2,020
ZnO[8,8] ₆	1,958	1,938	2,014
ZnO[8,8] ₇	1,960	1,940	2,014
ZnO[8,8] ₈	1,962	1,944	2,006
ZnO[8,8] ₉	1,963	1,945	2,006
ZnO[8,8] ₁₀	1,964	1,946	2,006
ZnO[10,10] ₂	1,925	1,909	2,062
ZnO[10,10] ₃	1,942	1,924	2,050
ZnO[10,10] ₄	1,950	1,934	2,032
ZnO[10,10] ₅	1,956	1,940	2,022
ZnO[10,10] ₆	1,960	1,944	2,016
ZnO[10,10] ₇	1,961	1,947	2,014
ZnO[10,10] ₈	1,964	1,950	2,006
ZnO[10,10] ₉	1,964	1,952	2,006
ZnO[10,10] ₁₀	1,967	1,953	2,002
Experimental	1,973	1,992	

Tabela 9 – Distâncias otimizadas pelo método semi-empírico AM1 para modelos zigzag ZnO(n,0).

Nanotubo	$d_a(\text{Å})$	$d_b(\text{Å})$
ZnO[4,0] ₂	1,925	2,235
ZnO[4,0] ₃	1,974	2,032
ZnO[4,0] ₄	1,988	2,010
ZnO[4,0] ₅	1,990	2,008
ZnO[4,0] ₆	1,993	2,005
ZnO[4,0] ₇	1,993	2,005
ZnO[4,0] ₈	1,997	2,001
ZnO[4,0] ₉	2,000	1,996
ZnO[4,0] ₁₀	2,004	1,990
ZnO[6,0] ₂	1,909	2,237
ZnO[6,0] ₃	1,923	2,149
ZnO[6,0] ₄	1,953	2,039
ZnO[6,0] ₅	1,956	2,034
ZnO[6,0] ₆	1,957	2,025
ZnO[6,0] ₇	1,986	2,000
ZnO[6,0] ₈	1,983	1,993
ZnO[6,0] ₉	1,984	1,990
ZnO[6,0] ₁₀	1,993	1,991
ZnO[8,0] ₂	1,904	2,234
ZnO[8,0] ₃	1,917	2,149
ZnO[8,0] ₄	1,923	2,111
ZnO[8,0] ₅	1,968	2,000
ZnO[8,0] ₆	1,969	2,001
ZnO[8,0] ₇	1,977	1,999
ZnO[8,0] ₈	1,968	2,000
ZnO[8,0] ₉	1,969	2,009
ZnO[8,0] ₁₀	1,974	1,996
ZnO[10,0] ₂	1,901	2,231
ZnO[10,0] ₃	1,914	2,150
ZnO[10,0] ₄	1,916	2,138
ZnO[10,0] ₅	1,954	2,020
ZnO[10,0] ₆	1,969	1,990
ZnO[10,0] ₇	1,978	2,000
ZnO[10,0] ₈	1,978	2,000
ZnO[10,0] ₉	1,984	1,996
ZnO[10,0] ₁₀	1,994	1,994
Experimental	1,973	1,992