

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós Graduação em Química
Doutorado em Química

Antônio Marques da Silva Júnior

OXIDAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM MEIO ÁCIDO: UM ESTUDO TEÓRICO

Juiz de Fora
2013

Antônio Marques da Silva Júnior

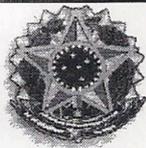
Oxidação de Nanotubos de Carbono em Meio Ácido: um estudo teórico

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em química.

Orientador: Hélio Ferreira dos Santos

Juiz de Fora

2013

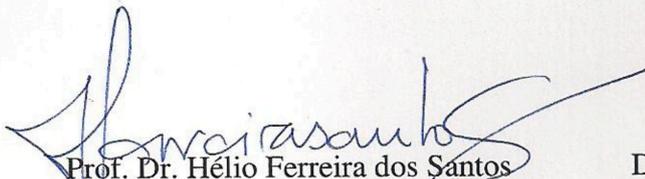


MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

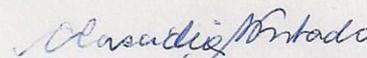
UFJF
Programa de
Pós-Graduação
em Química

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA TESE DE DOUTORADO DO MESTRE **ANTÔNIO MARQUES DA SILVA JÚNIOR** com fim de obtenção do grau de **Doutor em Química**. Às 14 horas do dia 11 de outubro de dois mil e treze na sala 3109 do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos seguintes membros, **Prof. Dr. Hélio Ferreira dos Santos** (Orientador do Candidato e Presidente da Comissão), **Dra. Clascídia Aparecida Furtado** (CDTN), **Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu** (UFMG), **Prof. Dr. Sócrates de Oliveira Dantas** (UFJF) e **Prof. Dr. Giovanni Wilson Amarante** (UFJF) para dar cumprimento ao Artigo 39 do Regimento Geral da Pós-Graduação da Universidade Federal de Juiz de Fora, submetendo o mestre Antônio Marques da Silva Júnior à arguição do seu trabalho de tese de doutorado que recebeu o título de **“Oxidação de nanotubos de carbono em meio ácido: Um estudo teórico”**. Às 14 horas do mesmo dia o candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 40 minutos e, após esta, procederam à sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho e o parecer final da comissão, concluindo pela aprovação do trabalho.

Juiz de Fora, 11 de outubro de 2013.



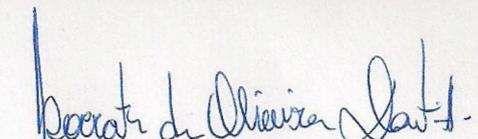
Prof. Dr. Hélio Ferreira dos Santos
Universidade Federal de Juiz de Fora



Dra. Clascídia Aparecida Furtado
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear



Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu
Universidade Federal de Minas Gerais



Prof. Dr. Sócrates de Oliveira Dantas
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dr. Giovanni Wilson Amarante
Universidade Federal de Juiz de Fora

À minha doce esposa Shirlaine.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela oportunidade de nascer, crescer saudável e poder utilizar minhas faculdades em prol deste trabalho.

A todos os meus familiares pelo carinho, compreensão e apoio durante todo o tempo que precisei.

À minha esposa e amiga Shirlaine, por estar sempre comigo, me incentivando nos momentos difíceis e rindo ao meu lado nos momentos felizes.

Ao meu orientador Hélio, pelas críticas quando precisei e pelos elogios quando mereci.

Ao colaborador de parte deste trabalho professor Paolo Giannozzi.

Aos professores do Departamento de Química da UFJF, que contribuíram na minha formação e indiretamente na realização deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas de trabalho Arthur, Bruna, Diego, Eduardo, Lucas e Willian.

Às minhas amigas Elgte e Tati.

À CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro.

“Science: If you don't make mistakes, you're doing it wrong. If you don't correct those mistakes, you're doing it really wrong. If you don't accept that you may be making mistakes, you're not doing it at all.”

(Anônimo)

RESUMO

Devido à inércia química dos nanotubos de carbono (NCs) *pristines* (como sintetizados), passos de ativação química são necessários antes de reações subsequentes. Neste contexto, pode-se destacar os processos oxidativos como procedimentos para purificação (remoção de carbono amorfo e partículas de catalisador) e ativação das superfícies. A interação de agentes oxidantes com NCs, assim como em alcenos pode levar à formação dos grupos funcionais C-OH, C=O, C-O-C e O=C-OH. Dentre os diversos reagentes oxidantes disponíveis, alguns dos mais importantes em fase líquida são o HNO₃ e diferentes misturas H₂SO₄/HNO₃. Para ambos reagentes, a espécie NO₂⁺ (íon nitrônio) atua como o agente da oxidação, porém as etapas elementares e a topologia das posições modificadas quimicamente ainda não são completamente conhecidas a nível molecular. Dada a importância dos processos de oxidação de NCs, na presente tese, dois caminhos foram utilizados para o estudo deste processo. No primeiro modelo, foram propostas diferentes estruturas como resultado da formação do aduto iônico NC-NO₂⁺, com o NC representado por um tubo armchair (5,5) com e sem um defeito Stone-Wales. Entre as várias reações analisadas, uma levou à transferência de um átomo de oxigênio para a superfície do tubo, originando um grupo funcional do tipo éter. Este processo específico mostrou-se notadamente favorável e, portanto, pode ser tomado como uma das etapas iniciais na oxidação de NCs no meio ácido considerado. No segundo modelo, o sistema escolhido foi um NC armchair (6,6) com uma monovacância como defeito. O agente oxidante novamente utilizado foi o íon NO₂⁺ resultante da dissociação ácido-base do HNO₃, considerando um sistema neutro devido à presença do contra-íon NO₃⁻. Um caminho de reação termodinamicamente favorável foi proposto e inclui um ataque eletrofílico exotérmico inicial do cátion NO₂⁺, seguido por uma formação endotérmica de um anel de oxaziridina e à geração de um grupo carbonílico. Para ambos os modelos químicos, a metodologia computacional empregada foi a teoria do funcional de densidade, utilizando condições periódicas de contorno. Propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e termodinâmicas foram calculadas e discutidas.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono. Oxidação Química. Cálculos Teóricos.

ABSTRACT

Due to the chemical inertia of pristine (as-synthesised) carbon nanotubes (CNTs), activation steps are necessary prior to chemical modification. In this sense, oxidative processes should be highlighted as a procedure for purification (removing amorphous carbon and catalyst particles) and surface activation. The interaction of oxidizing reagents with CNTs, similar to the alkenes, may result in the formation of C-OH, C=O, C-O-C, and O=C-OH functional groups. Among the main oxidizing species, the most important for liquid phase processes are HNO₃ and H₂SO₄/HNO₃ mixtures. For both reagents, the NO₂⁺ (nitronium ion) species acts as the oxidizing agent, but the elementary steps and the topology of the chemically modified positions are not completely understood at the molecular level. Given the importance of the oxidation processes of CNTs, in the present thesis, two chemical ways were used to study the process. At the first model, distinct structures were proposed for an ionic CNT-NO₂⁺ adduct, with the CNT represented by an armchair (5,5) tube with and without a Stone-Wales defect. Among several reactions analyzed one lead to an oxygen transfer to the tube surface, yielding ether like group. This specific process was notably favorable and, therefore, can be taken as the beginning for the oxidation of CNT in that acid medium. At the second model, the system chosen was a single-walled armchair (6,6) with a mono-vacancy defect. The oxidizing agent used again was the NO₂⁺ ion resulting from an acid-base HNO₃ dissociation, considering a neutral system due to its NO₃⁻ counter ion. An overall favorable oxidation pathway was proposed and includes an initial NO₂⁺ exothermic electrophilic attack followed by an endothermic oxaziridine formation and a carbonyl group generation. For both chemical models, the computational methodology employed was the density functional theory using periodic boundary conditions. Structural, electronic, vibrational, and thermodynamic properties were calculated and discussed.

Keywords: Carbon Nanotubes. Chemical Oxidation. Theoretical Calculations.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO: NANOTUBOS DE CARBONO	10
1.1	LINHAS GERAIS	10
1.2	ESTRUTURA	13
1.2.1	Sistematização Quanto à Quiralidade	13
1.2.2	Organização das Extremidades	16
1.2.3	Defeitos	18
1.3	QUÍMICA	20
1.3.1	Linhas Gerais	20
1.3.2	Oxidação	21
1.4	OBJETIVOS	23
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	24
2.1	EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	24
2.2	TEORIA DO FUNCINONAL DE DENSIDADE	26
2.3	SISTEMAS PERIÓDICOS	36
2.3.1	Células no Espaço Direto	36
2.3.2	Teorema de Bloch	38
2.3.3	Células no Espaço Recíproco	39
2.3.4	Primeira Zona de Brillouin	40
2.4	RESOLUÇÃO DE EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM PARA SISTEMAS PERIÓDICOS	42
2.4.1	Funções de Base e Ondas Planas	42
2.4.2	Pseudopotenciais	45
2.4.2.1	Generalidades	45
2.4.2.2	Pseudopotenciais “Ultrasoft”	48
2.4.3	Amostragem de Pontos-k	50
2.5	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DECORRENTES DA CONDIÇÃO DE PERIODICIDADE	52
2.5.1	Teoria de Bandas	52
2.5.2	Densidade de Estados	55
2.6	ESTUDO VIBRACIONAL	56
2.6.1	Dinâmica Vibracional em Cálculos de Estrutura Eletrônica	56
2.6.2	Cálculo de Fônons	59

2.6.3	Análise Parcial de Matrizes Hessianas	61
2.6.4	Funções de Estado e Contribuições Vibracionais	63
2.7	CAMINHOS DE REAÇÃO E O MÉTODO NEB	65
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
3.1	ANÁLISE EXPLORATÓRIA DA ADSORÇÃO DE ÍONS NITRÔNIO EM NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA CONTENDO DEFEITOS STONE-WALES	70
3.1.1	Introdução	70
3.1.2	Metodologia de Cálculo	71
3.1.3	Modelo de Interação SWNT-SW+NO ₂ ⁺	71
3.1.4	Testes de Convergência	75
3.1.5	Análise Estrutural	78
3.1.6	Análise de Carga	83
3.1.7	Análise Energética	86
3.1.8	Análise Cinética	87
3.2	GERAÇÃO DE GRUPOS CARBONÍLICOS EM NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA EM MEIO DE ÁCIDO NÍTRICO	91
3.2.1	Introdução	91
3.2.2	Metodologia de cálculo	92
3.2.3	Modelo de Interação SWNT-v1+HNO ₃	93
3.2.4	Testes de Convergência	95
3.2.5	Análise Estrutural	100
3.2.6	Análise Eletrônica	106
3.2.7	Análise Vibracional e Termodinâmica	110
4	CONSIDERAÇÕES GERAIS	115
4.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	115
4.2	PRODUÇÕES RESULTANTES DO TRABALHO DESENVOLVIDO	116
5	REFERÊNCIAS	118
	APÊNDICE – Publicação decorrente do trabalho desenvolvido	125

1 INTRODUÇÃO: NANOTUBOS DE CARBONO

1.1 LINHAS GERAIS

Os nanotubos de carbono (CNTs, Carbon Nanotubes) são uma forma alotrópica deste átomo, assim como o fulereno, o grafite e o diamante. Estas espécies foram pioneiramente observadas por Iijima em 1991, onde foi relatada a obtenção de estruturas tubulares coaxiais (MWNTs, Multi-Walled Carbon Nanotubes; Figura 1a).¹ Seguindo esta observação, simultaneamente, com publicações no mesmo volume da revista Nature, em 1993, Iijima e Ichihashi² e Bethune e colaboradores³ relataram a observação de nanotubos de carbono contendo uma única camada (SWNTs, Single-Walled Carbon Nanotubes; Figura 1b).

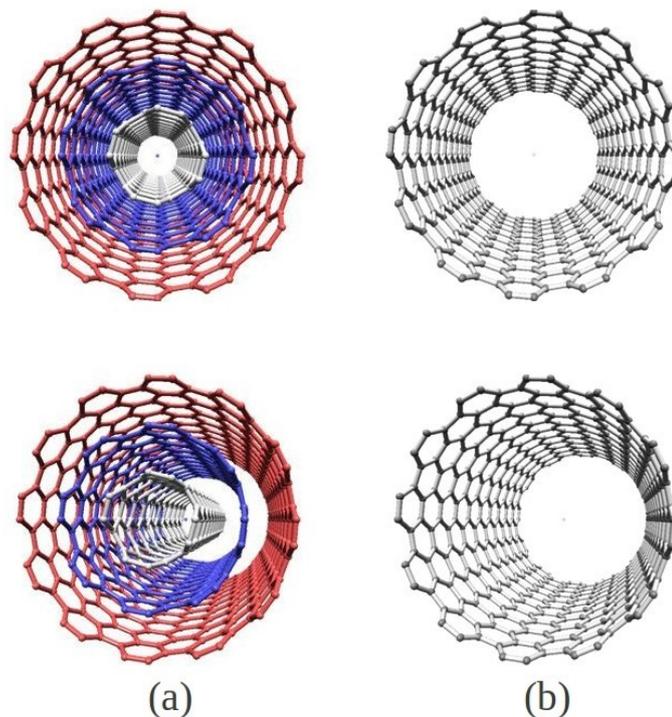


Figura 1 Nanotubos de carbono de múltiplas camadas (a(4,4)@a(8,8)@a(12,12)) (a) e nanotubo de carbono de única camada (a(12,12)) (b).

Os procedimentos mais utilizados na síntese de CNTs são os métodos de descarga por

arco (AD, Arc-Discharge),^{4,5} ablação por laser (LA, Laser Ablation)^{6,7} e deposição química de vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition).^{8,9} O método AD é baseado em uma descarga elétrica gerada entre dois eletrodos de grafite (um anodo (+) e um catodo (-)) de diâmetros entre 6 e 10 mm, em uma câmara de aço contendo um gás inerte (p.e. Ar).¹⁰ Os dois eletrodos são mantidos a uma distância suficientemente pequena (menor do que 1 mm), para que a corrente que passa entre eles gere um plasma. Neste, a temperatura chega a alcançar entre 3000 e 4000 °C, onde o grafite do anodo é depositado no catodo e nas paredes da câmara. Sendo o anodo constituído apenas de grafite de alta pureza, os CNTs obtidos serão estruturas contendo, em sua maioria, múltiplas camadas (MWNTs).¹ Já quando na preparação do anodo são adicionados metais de transição (menos de 5%), tais como Fe, Co, Ni ou Y (ou combinações destes), estruturas contendo uma única camada (SWNTs) são obtidas.¹⁰ As partículas metálicas atuam como catalisadores, na fase de vapor, auxiliando na formação das monocamadas.² Vale ressaltar que, devido às condições drásticas na câmara reacional, várias outras espécies podem ser concomitantemente formadas, tais como fulerenos e carbono amorfo.

No método LA, um bastão sólido de grafite (no interior de um tubo de quartzo), com diâmetro de aproximadamente 1,25 cm, é atomizado pela varredura de um laser (geralmente um Nd:YAG pulsado), com spot final entre 3 e 6 mm.⁷ Este procedimento é realizado em um fluxo de um gás inerte, tal como He ou Ar, que direciona o produto de atomização para um forno tubular de temperatura controlada. Depois de passar pelo forno, as espécies de carbono são depositadas em um coletor cônico de cobre, resfriado por água, localizado na extremidade oposta ao bastão de grafite. Novamente, MWNTs são obtidos quando grafite puro é utilizado e SWNTs são obtidos quando uma pequena quantidade dos catalisadores Fe, Co, Ni ou Y (ou combinações destes) é utilizada.¹¹ Os CNTs obtidos pelo método de ablação por laser são mais puros quando comparados ao produzidos por descarga por arco (70 a 90% de pureza),¹² sendo que as impurezas mais frequentemente encontradas são partículas de grafite, carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas, o que tornam necessárias etapas posteriores de purificação das estruturas.¹³

Por fim, o método CVD envolve a decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de catalisadores, em atmosfera inerte.¹⁴ Novamente, como no método de ablação por laser, o procedimento envolve um ambiente dinâmico para as espécies que atuam na formação dos tubos, que são injetadas

em uma das extremidades de um caminho reacional e, através do fluxo de gases inertes, tais como Ar ou He, seguem um gradiente de temperatura até, por fim, serem depositadas em uma superfície. O catalisador utilizado pode ser gerado *in situ* (em meio ao processo) ou ser suportado em um substrato. Os procedimentos que empregam catalisadores gerados *in situ* usam, geralmente, metallocenos $((C_5H_5)_2M)$, com $M = Fe, Co$ ou Ni ^{14,15} ou $Fe(CO)_5$ ^{9,16} como fontes de metais. Já os procedimentos que empregam catalisadores suportados fazem uso, por exemplo, de sílica, alumina ou zeólita. A obtenção de estruturas SWNTs ou MWNTs, nessa técnica, se dá através do controle de fatores tais como a natureza da espécie precursora de carbono e do catalisador, a razão entre suas quantidades e a temperatura no ambiente reacional. O método CVD permite a obtenção de tubos com significativa pureza, quando comparado aos métodos de descarga por arco e ablação por laser, porém, devido ao fato dos processos concernentes à CVD ocorrerem em temperaturas mais baixas, o método tende a produzir espécies com defeitos estruturais nas paredes e nas extremidades, que posteriormente podem ser removidos com pós-tratamentos em atmosfera inerte e elevadas temperaturas. Por possuir variáveis de mais fácil manipulação, quando comparado aos métodos anteriormente citados, a CVD se tornou significativamente popular em trabalhos da literatura.

Uma importante etapa no processo de concepção de CNTs, como materiais aplicáveis, é a etapa de caracterização. Diversos métodos são descritos na literatura, cada um com suas particularidades, sendo mais comumente observadas as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, Transmission Electron Microscopy)^{17,18} e varredura (SEM, Scanning Electron Microscopy),^{17,19} e as espectroscopias fotoeletrônicas de raios X (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)^{20,21} e vibracional, no infravermelho (IR, Infrared)^{22,23} e Raman.^{24,25} As duas primeiras técnicas TEM e SEM, baseadas na análise de elétrons defletidos que passam pela espécie de interesse e pela análise de elétrons incidentes refletidos e emitidos pela amostra, respectivamente, permitem a formação de imagens, com as quais se pode ter informações a respeito da presença de impurezas, morfologias estruturais, número de camadas, comprimentos e diâmetros dos tubos. Já com as técnicas XPS e IR, baseadas em fenômenos físicos distintos, onde a técnica XPS baseia-se no efeito fotoelétrico e a IR em fenômenos de absorção de luz, em uma região de excitação vibracional, é possível obter informações a respeito de grupamentos funcionais, tais como: hidroxilas (OH) carbonilas (CO) e carboxilas (COOH). Por fim, a espectroscopia Raman, baseada no espalhamento de luz, possibilita a obtenção de informações intrínsecas aos tubos, tais como: diâmetro,

quiralidade, e alterações presentes na estrutura sp^2 , principalmente para SWNTs.

Depois dos primeiros trabalhos envolvendo CNTs *pristines* (como sintetizados), um número significativo de textos na literatura reportam a sua modificação química. Um exemplo é o artigo de revisão dos pesquisadores TESIS et al., cujo sumário contém um número expressivo de processos, sendo eles covalentes, iônicos, com micro e macro moléculas, e até mesmo interações com células.²⁶ Quando produzidos, os nanotubos de carbono podem apresentar um grande número de impurezas e são significativamente insolúveis, principalmente em solventes polares.²⁷ Inicialmente, para purificá-los, estes podem ser submetidos à processos físicos, como filtração, e/ou químicos, como processos oxidativos, para promover sua purificação e solubilização.¹³ Nos processos que se utilizam de agentes oxidantes, são gerados sítios ativos, como grupamentos COOH, que permitem a realização de um grande número de processos químicos posteriores.^{28,29} Não obstante aos processos de modificação pós-síntese, a geração de estruturas de CNTs modificadas, ainda em seu processo de concepção, tem ganhado significativo interesse. Tem-se como exemplo desses processos a produção de CNTs dopados com nitrogênio, enxofre ou fósforo,^{30,31} onde propriedades interessantes, tanto do ponto de vista químico,³¹ quanto físico³⁰ são observadas para essas espécies.

Devido a propriedades químicas e físicas diferenciadas, os nanotubos de carbono, sejam de uma ou múltiplas camadas, tem se tornado foco de várias conjecturas para possíveis aplicações no campo de ciências básicas e recursos tecnológicos.³² Porém, sua aplicação ainda mostra-se limitada, devido a um controle ainda não preciso das etapas de síntese, caracterização e modificação química das estruturas, a nível industrial.

1.2 ESTRUTURA

1.2.1 Sistematização Quanto à Quiralidade

Para um melhor entendimento das propriedades estruturais de SWNTs, utiliza-se um modelo no qual é admitido que cada camada dos tubos corresponda a uma folha de grafeno

envolta a uma direção axial.³³ Considerando a rede bidimensional do grafeno, pode-se descrever as estruturas de única camada através dos vetores quiral \vec{c}_h e de translação \vec{T} (Figura 2).

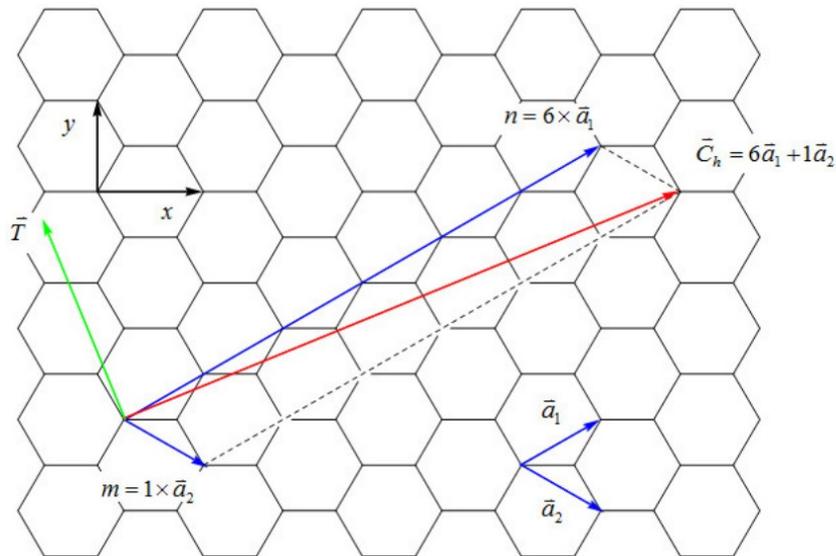


Figura 2 Modelo do qual são obtidos os vetores quiral e de translação a partir dos parâmetros de rede da folha bidimensional do grafeno.

O vetor quiral conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes ao longo da circunferência do tubo, sendo este definido em termos dos parâmetros de rede do grafeno \vec{c}_1 e \vec{c}_2 por meio da relação (Equação 1):

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m). \quad (1)$$

As grandezas (n, m) , denominadas índice de Hamada, são números naturais e definem a direção deste vetor. Tomando como referência a folha de grafeno, pode-se dividir as estruturas de acordo com esta direção em três tipos: armchair ($n=m$), zig-zag ($n,0$) e quiral ($n \neq m$), para n e m naturais. O vetor translação, ortogonal ao vetor quiral, indica a direção axial dos tubos, na qual as estruturas podem ser formadas através da projeção de suas respectivas células unitárias. Os parâmetros de rede do grafeno possuem módulos iguais e de valor (Equação 2):

$$|\vec{a}_1|=|\vec{a}_2|=a=\sqrt{3} a_{CC}=\sqrt{3}\times 1,42 \text{ \AA}=2,46 \text{ \AA} . \quad (2)$$

A grandeza a_{CC} refere-se à distância média entre os átomos de carbono no grafeno (1,42 Å).³³ Desprezando os efeitos de curvatura sobre o valor do parâmetro a_{CC} , pode-se estimar o diâmetro de um SWNT (d_t), através de seu comprimento circunferencial (L) (módulo do vetor quiral \vec{C}_h), por (Equação 3):

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{n^2+m^2+nm}}{\pi} a . \quad (3)$$

O menor ângulo formado entre o vetor quiral e um dos vetores de rede do grafeno é denominado ângulo quiral (θ) e possui valores iguais a 0 e 30° para nanotubos zig-zag e armchair, respectivamente, e valor entre 0 e 30° para nanotubos quirais. A partir dos parâmetros n e m , pode-se obter o ângulo θ a partir da relação (Equação 4):

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{2n+m}{\sqrt{n^2+m^2+nm}}\right) . \quad (4)$$

O vetor translação \vec{T} , a exemplo do vetor quiral, também é definido em função dos parâmetros \vec{a}_1 e \vec{a}_2 (Equação 5):

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 , \quad (5)$$

onde as grandezas t_1 e t_2 (números naturais) são calculadas em função de n e m . Como os vetores \vec{C}_h e \vec{T} são perpendiculares, realizando o produto escalar entre eles e igualando a zero, obtém-se (Equações 6 e 7):

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \quad (6)$$

e

$$t_2 = \frac{2n+m}{d_R}, \quad (7)$$

onde d_R é o máximo divisor comum (MDC) entre $2m+n$ e $2n+m$.

O produto vetorial entre as grandezas \vec{C}_h e \vec{T} fornece um novo vetor, simultaneamente ortogonal aos outros dois, cujo módulo representa a área da célula unitária ($|\vec{C}_h \times \vec{T}|$). Já o produto vetorial entre os parâmetros \vec{a}_1 e \vec{a}_2 fornece um vetor cujo módulo representa a área de cada hexágono na rede bidimensional do grafeno ($|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$). Sendo assim, a expressão (Equação 8)

$$\frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2}{d_R} (n^2 + m^2 + nm) = N \quad (8)$$

fornece o número de hexágonos presente em cada célula unitária (N). Admitindo que os mesmos átomos pertençam simultaneamente a diferentes hexágonos, determina-se que o número total de átomos de carbono em cada célula é igual a $2N$ átomos.

1.2.2 Organização das extremidades

Nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas que podem apresentar diferentes e complexas morfologias em suas extremidades, podendo ser abertas,³⁴ com superfícies cônicas³⁵ ou formada por hemi-fulerenos.³⁶ Esta última, por exemplo, bastante frequente, pode ser considerada uma seção plana simétrica de uma molécula de fulereno. Sendo este um poliedro de átomos de carbono nos vértices (V), formado por faces (F) pentagonais (P) e hexagonais (H), ele obedecerá à regra de Euler (Equação 9):³⁷

$$F + V - A = 2, \quad (9)$$

em que A representa o número de arestas. Como cada átomo está ligado a três outros e em cada vértice há o encontro de três arestas (cada uma ligada a dois vértices; Equação 10):

$$V=2/3A . \quad (10)$$

Substituindo-se esta relação na relação de Euler, tem-se que (Equação 11):

$$F=1/3A+2 . \quad (11)$$

Sendo o fulereno formado somente por pentágonos e hexágonos ($F=P+H$), e que cada aresta é compartilhada por duas faces (contada duas vezes) obtém-se (Equação 12):

$$A=1/2(5P+6H) . \quad (12)$$

Substituindo-se a relação $F=P+H$ e a Equação 12 na Equação 11, encontra-se o número de pentágonos igual a 12 (P) numa molécula fullerênica. Isto significa que não é imposto qualquer restrição quanto ao número de hexágonos nestas estruturas, porém elas deverão apresentar sempre 12 pentágonos. Observou-se que o C_{60} e C_{70} são os menores fulerenos suficientemente estáveis, os quais correspondem às duas menores estruturas possíveis em que todas as 12 faces pentagonais estão isoladas uma das outras. A Figura 3 traz em destaque 6 dos 12 pentágonos presentes em um C_{60} . Este comportamento é algumas vezes denominado regra do pentágono isolado, que afirma que o isolamento entre as 12 faces pentagonais é um requisito para a estabilidade de uma molécula fullerênica. A série C_{60n}^2 , por exemplo, onde $n = 1, 2, 3, \dots$, representa uma família de fulerenos estáveis de grandes dimensões, porém que se tornam cada vez menos esféricos. Estruturas que fujam à regra dos 12 pentágonos isolados podem ser entendidas como defeitos e, portanto, de forma equivalente, representarão também defeitos caso aconteçam em hemi-fulerenos que compunham as extremidades de CNTs. De forma análoga, estruturas que destoem das regras de formação de extremidades cônicas estáveis³⁸ também serão consideradas defeitos das extremidades. Por fim, estruturas *pristines* sintetizadas abertas conterão principalmente átomos com valência incompleta e por si podem ser consideradas defeituosas.

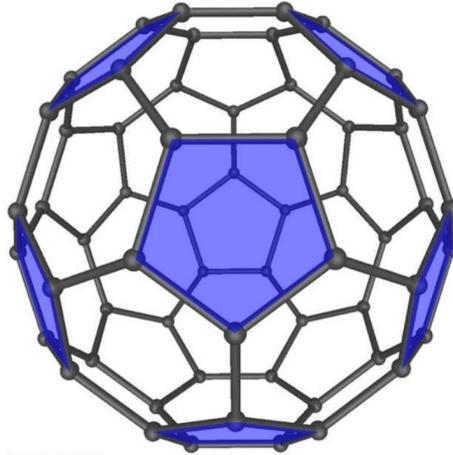


Figura 3 Destaque para 6 dos 12 pentágonos presentes em um C_{60} .

1.2.3 Defeitos

As observações experimentais de CNTs e seus defeitos de ordem estrutural apresentaram significativa concomitância.³⁹ Para estas espécies, entende-se como defeitos disposições atômicas cujas paredes destoem da estrutura formada por ciclos hexagonais, como sistematizado por Dresselhaus *et al.*³³ e cuja extremidade fuja às regras de formação de hemifulerenos, como discutido no trabalho de Brabec *et al.*³⁷.

Pode-se definir três tipos principais de defeitos, sendo eles:⁴⁰ (i) topológicos: anéis de carbono de dimensões não apropriadas para a posição, como pentágonos nas paredes; (ii) de vacância: ligações incompletas devido à ausência de um ou mais átomos de carbono e (iii) de dopagem substitucional: presença de heteroátomos como boro ou nitrogênio, por exemplo. De forma geral, a formação de defeitos é inerente aos processos de síntese de CNTs, mesmo em estruturas de elevada qualidade.⁴¹

Quanto à identificação, podem ser citados três métodos principais, sendo eles:

(i) Análise indireta por imagem: este tipo de método utiliza-se da formação de adutos visíveis a alguma técnica microscópica, como a microscopia de força atômica (AFM, Atomic Force Microscopy). Neste contexto, pode-se destacar o trabalho de Fan *et al.*,⁴¹ no qual é realizado uma deposição eletroquímica seletiva de metal níquel aos locais de defeito, o que

proporciona a formação de pontos em destaque na AFM. Ainda nesta linha, Li e colaboradores⁴² utilizaram reagentes oxidantes como HNO_3 e $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ para a formação de carboxilas e sua posterior interação com nanopartículas de TiO_2 , o que também cria pontos em destaque na AFM. De forma geral, esta técnica possibilita a identificação das posições de defeito, assim como uma estimativa quantitativa da sua densidade linear. Porém, é limitada quanto à determinação da sua natureza química, segundo a classificação mencionada anteriormente.

(ii) Análise direta por imagem: técnicas como a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM, High-Resolution Transmission Electron Microscopy)⁴³ permitem uma visualização com maior nitidez relativa das posições de defeitos, possibilitando até mesmo uma estimativa da sua natureza, principalmente por meio da comparação das imagens experimentais com imagens simuladas de modelos propostos.⁴⁴

(iii) Análise por titulação: inicialmente os CNTs são tratados com agentes oxidantes para a conversão dos locais de defeitos em sítios tituláveis, principalmente por meio da formação de espécies ácidas.^{45,46} Em seguida, é realizada uma titulação ácido-base com a qual Hu *et al.*⁴⁷ pôde determinar, por exemplo, que amostras de SWNTs tratadas com ácido nítrico podem apresentar de 6 a 11 % (em mol) de posições ácidas, dependendo da concentração e do tempo de exposição ao reagente oxidante.

Como discutido anteriormente, as posições defeituosas apresentam maior reatividade química relativa, quando comparado aos sítios hexagonais trivalentes de hibridização nominal sp^2 .^{13,40-42} Tal afirmação pode ter diferentes atribuições, dependendo do tipo de defeito considerado, como maior tensão estrutural em junções pentágonos-hexágonos-heptágonos em defeitos topológicos Stone-Wales,⁴⁸ valência incompleta em defeitos de vacância⁴⁹ e deformação carga-estrutural em dopagens substitucionais.⁵⁰ Porém, esta discussão ainda possui margem para amplo estudo e encontra-se significativamente em aberto na literatura. Ainda em relação às propriedades químicas, dois fenômenos merecem destaque. Segundo Krashennnikov e colaboradores,⁵¹ utilizando cálculos DFT, vacâncias podem migrar ao longo das nanoestruturas apresentando valores de barreira da ordem de 35 kcal mol^{-1} para um armchair (5,5) (para uma vacância simples) e diminuir com o aumento do diâmetro, podendo ser da ordem de 23 kcal mol^{-1} para um armchair (15,15). Outro estudo análogo interessante foi realizado por Mehmood *et al.*,⁵² em que também utilizando cálculos DFT, foi relatada a possibilidade de difusão de oxigênio adsorvido em sítios contendo defeito de grafeno (muitas

vezes utilizado como sistema modelo para SWNTs) com barreiras inferiores a 23 kcal mol⁻¹. Certamente estas possibilidades dificultam um pouco mais a proposição de mecanismos de oxidação em defeitos de nanotubos de carbono, tendo em vista a provável mobilidade tanto dos defeitos, quanto de átomos de oxigênio quimicamente adsorvidos.

Por fim, além de possibilitar a acentuação da reatividade química, defeitos em CNTs também tem sido foco de estudo para alterações de propriedades físicas relacionadas à sua presença. Dentre elas, pode-se citar propriedades estruturais,⁵³ elásticas,⁵⁴ eletrônicas,⁵⁵ magnéticas⁵⁶ e vibracionais.⁵⁷

1.3 QUÍMICA

1.3.1 Linhas Gerais

Pode-se encontrar na literatura diversas inferências a respeito da aplicação de CNTs.³² Porém, grande parte dessas aplicações ainda é limitada por uma significativa dificuldade de manipulação química controlada, devido principalmente à elevada insolubilidade, o que é significativamente inconveniente, tendo em vista que grande parte dos processos químicos são realizados em solução. Segundo trabalhos da literatura, uma forma de solubilização seria através de interações físicas ou químicas, de natureza intensa, com outras espécies.²⁶ Neste ponto, tem sido divulgado que os CNTs podem interagir com diferentes classes de compostos e, segundo Tasis e colaboradores²⁶, a fabricação de nanodispositivos inovadores se daria por meio da formação de complexos supramoleculares de CNTs.

De forma geral, os métodos de modificação dessas estruturas quase unidimensionais podem ser agrupados em três categorias:²⁶ (a) interações covalentes entre grupos funcionais e o esqueleto de ligações π dos CNTs, (b) interações não covalentes entre moléculas e a superfície dos tubos ou (c) através do encapsulamento de espécies no seu interior, quando existirem cavidades expostas. A primeira categoria é de singular importância, pois, além de possibilitar uma maior solubilização, possibilita também a manipulação química direta nas paredes ou extremidades das estruturas. Como exemplo de tais modificações, podem ser

citados os processos de halogenação,⁵⁸, hidrogenação,⁵⁹, adição de radicais,⁶⁰ e adições eletrofílicas⁶¹ ou nucleofílicas.³⁶

Outro processo de significativa importância são as reações vinculadas à “química de locais de defeitos”.²⁶ Este termo refere-se a locais das estruturas dos nanotubos que destoam dos hexágonos de carbono convencionais, tornando estas posições mais reativas, como por exemplo, pentágonos, heptágonos ou grupos funcionais semelhantes à carboxilas, presentes nas estruturas.^{40,62}

1.3.2 Oxidação

Devido à inércia química dos CNTs, quando *pristines*, etapas preliminares de ativação são necessárias antes de manipulações químicas subsequentes.¹³ Neste sentido, processos oxidativos devem ser destacados como um procedimento para, além da purificação, promover a obtenção de sítios ativos nas nanosuperfícies.²⁶ Compreendem tais sítios principalmente funções orgânicas oxigenadas, juntamente com o corte e abertura das paredes nas estruturas⁴⁶ em posições preferenciais de maior stress,^{41,42,62,63} como discutido na seção 1.2.2.

Os estudos de processos oxidativos de CNTs podem resultar nos seguintes benefícios principais: (i) aprimoramento dos processos de purificação, (ii) melhoras nos processos de solubilidade, (iii) aumento da reatividade, (iv) obtenção de novas estratégias de modificação química e (v) introdução de novos conceitos mecanísticos às descrições já difundidas da química orgânica. A interação de reagentes oxidantes com CNTs, de modo similar à oxidação de alcenos, pode resultar na formação dos grupos funcionais C-OH, C=O, C-O-C, e O=C-OH.^{64,65} A presença desses grupos pode ser verificada pelas espectroscopias de infravermelho, Raman⁶⁶ e XPS.²¹ Um grande número de agentes oxidantes comumente usados e suas consequências estruturais tem sido divulgado na literatura. Os mais discutidos incluem ar,⁴² O₂,⁶⁷⁻⁷¹ O₃,¹⁹ HCl [19],⁷² HNO₃,^{42,65,73-75} e H₂SO₄/HNO₃.⁷³ Cada agente oxidante possui características intrínsecas e promovem alterações estruturais distintas, as quais não são ainda bem compreendidas a nível molecular, apesar de seus estudos terem sido iniciados ainda na década de 90.⁷⁶ Apesar disso, os produtos destas reações são comumente utilizados como reagentes para processos subsequentes como, por exemplo, na inserção de aminas na

superfície de CNTs.²² Entre os reagentes oxidantes principais, os mais importantes são o HNO_3 (geralmente preferido devido ao menor dano estrutural causado) e misturas $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (que implica em uma oxidação mais agressiva) para processos em solução. Estas espécies promovem, além da purificação com o consumo de partículas remanescentes de catalizador e de materiais carbonáceos, a produção de grupos funcionais oxigenados em CNTs.⁶⁴

Os procedimentos experimentais utilizados para a obtenção de nanotubos oxidados em solução podem envolver refluxo,⁷⁴ sonificação,⁷⁷ sonificação seguida por refluxo¹⁸ e tratamento hidrotérmico em autoclave.⁶⁴ Para o ácido nítrico, os produtos principais são grupos funcionais oxigenados cujas identidades químicas e quantidades dependem significativamente das condições de reação.¹³ De acordo com Gerber *et al.*,⁷⁴ para MWNTs em refluxo com solução aquosa de HNO_3 (65% v/v) a 393 K, a reação de oxidação se inicia com a formação de grupos carbonílicos, os quais atingem um máximo após uma hora de reação. Após isto, lactonas, anidridos e carboxilas são gerados. Ainda segundo o autor, a formação de fenóis segue um processo paralelo. Além disso, após uma hora de reação, a concentração dos grupos funcionais permanecem constante. Depois de duas horas de reação a seguinte ordem quantitativa é obtida: fenol > carbonilas > carboxilas > anidridos > lactonas. Apesar da sua importância química, os grupos carboxílicos não se apresentam em quantidade dominante. De acordo com Romanos e colaboradores,⁶⁴ para SWNTs hidrotermicamente tratados em solução de ácido nítrico (1,25% v/v) a 473 K, uma ordem similar é observada: fenol > carboxilas > lactonas > anidridos > carbonilas. Portanto, tanto para nanotubos de paredes simples, quanto múltiplas, o grupo fenol é produzido em maior quantidade em processos oxidativos.

Segundo alguns estudos,^{75,78} para ambos os reagentes HNO_3 e $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, a espécie NO_2^+ (íon nitrônio) atua diretamente como agente oxidante. Cabria *et al.*,⁷⁹ utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT, Density Functional Theory) em uma aproximação do estado sólido, observaram que o íon NO_2^+ liga-se fortemente a um armchair (4,4) perfeito através de um mecanismo de transferência de carga. Além disso, é calculada uma significativa deformidade estrutural na região vizinha ao sítio de adsorção. O papel do contra íon utilizado (BF_4^-) também foi investigada e, segundo os autores, ele não desempenha um papel significativo no processo. Gerber *et al.*,⁷⁴ utilizando “nanoflocos” contendo um defeito de vacância como modelo químico para mimetizar CNTs, propuseram um possível papel de íons NO_3^- , presentes em soluções de ácidos de HNO_3 e $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, em processos de oxidação

por meio de um ataque nucleofílico. Apesar de uma proposta não usual, devido a significativa disponibilidade eletrônica no entorno de CNTs, ela aumenta a gama de possibilidades a serem melhor estudadas em processos dessa natureza.

Além de melhorias na reatividade química, a inclusão de átomos como oxigênio podem alterar também de forma significativa algumas propriedades físicas de CNTs, como ilustrado no trabalho de Kim *et al.*⁸⁰ em que o sal $\text{NO}_2^+\text{SbF}_6^-$ pode atuar como um dopante do tipo-p em SWNTs, devido à transferência de carga da nanoestrutura para o cátion. Sendo assim, além de sua importância química, processos oxidativos apresentam também importância direta no campo tecnológico.

1.4 OBJETIVOS

A presente tese tem como objetivo geral explorar o mecanismo das etapas iniciais do processo oxidativo de SWNTs com ácido nítrico. Neste contexto, tem-se como objetivos específicos empregar ferramentas computacionais utilizando condições periódicas de contorno, correlacionar as etapas elementares estudadas com propostas já existentes de reações orgânicas e obter dados estruturais, eletrônicos e termodinâmicos que possam trazer algum benefício a futuros modelos computacionais ou interpretações de dados experimentais.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

O formalismo utilizado em química quântica, geralmente, é o de Schrödinger e sua equação fundamental, que leva seu nome, não relativística e com dependência espaço-temporal, possui a seguinte forma (Equação 13):⁸¹

$$\hat{H}\Psi(\vec{\tau},t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{\tau},t). \quad (13)$$

Trata-se de uma equação, onde o símbolo $\vec{\tau}$ representa o conjunto de coordenadas eletrônicas (\vec{r}) e nucleares (\vec{R}). O operador \hat{H} , denominado operador Hamiltoniano, fornece como autovalor a energia total E , e possui as seguintes contribuições (Equação 14):

$$\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}, \quad (14)$$

onde os termos \hat{T} e \hat{V} são os operadores energia cinética e potencial, respectivamente. Sendo \hat{V} função apenas do conjunto de coordenadas espaciais, pode-se escrever a autofunção do operador \hat{H} , Ψ , denominada função de onda, como (Equação 15):

$$\Psi(\vec{\tau},t)=\Phi(\vec{\tau})\Theta(t). \quad (15)$$

Sendo assim, pode-se separar a Equação 13 em duas outras equações, uma com dependência espacial (Equação 16) e outra com dependência temporal (Equação 17):

$$\hat{H}\Phi(\vec{\tau})=E\Phi(\vec{\tau}) \quad (16)$$

e

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Theta(t)=E\Theta(t). \quad (17)$$

A Equação 16 pode ser utilizada para a obtenção de propriedades estacionárias, como geometrias de equilíbrio, e a resolução da Equação 17 pode fornecer informações a respeito de propriedades espectroscópicas, por exemplo. Neste tópico o foco principal será a equação com dependência espacial.

O operador Hamiltoniano é um operador diferencial que, para N elétrons e M núcleos, no sistema de unidades atômicas, pode ser escrito como (Equação 18):

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}, \quad (18)$$

onde as duas primeiras parcelas representam a energia cinética total dos elétrons e dos núcleos e as três últimas as energias totais de interação eletrostática entre os pares elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer (BO),⁸² os movimentos eletrônicos e nucleares podem ser desacoplados, podendo-se dividir o operador Hamiltoniano em (Equação 19):

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nl}, \quad (19)$$

onde o termo $\hat{H}_{el} \equiv \hat{H}_{BO}$ representa a parte eletrônica e o termo \hat{H}_{nl} a parte nuclear. A função de onda espacial total Φ , por sua vez, pode ser separada em duas outras funções, segundo a aproximação BO, considerando apenas a contribuição de um único estado k para o sistema. A separação de Φ consiste em uma função ϕ com dependência das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares ($(\phi_{\vec{r}}(\vec{r}))$), e outra função χ com dependência apenas das coordenadas nucleares ($\chi(\vec{R})$) (Equação 20).

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{r}) \chi(\vec{R}). \quad (20)$$

Sendo assim, segundo a aproximação BO mencionada, obtém-se um novo par de equações diferenciais com uma parte eletrônica (Equação 21) e outra nuclear (Equação 22), para um dado estado k , dadas por:⁸³

$$\left(-\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}\right) (\phi_{BO})_k = (E(\vec{R}))_k (\phi_{BO})_k, \quad (21)$$

$$\left\{-\sum_A \frac{\nabla_{R_A}^2}{2M_A} + E(\vec{R})\right\} \chi_k = \epsilon_k \chi_k. \quad (22)$$

Nesta aproximação, a Equação 21 fornece o potencial $E(\vec{R})$ para o movimento dos núcleos, o que dá origem às superfícies de energia potencial (PES, Potential Energy Surface) para sistemas poliatômicos ou, de forma particular, curvas de energia potencial (PEC, Potential Energy Curve) para sistemas diatômicos.

A Equação 21 pode ser classificada como uma equação diferencial parcial linear de segunda ordem, que só pode ser resolvida analiticamente com a separação das variáveis vetor posição de cada elétron, o que não é possível para sistemas polieletrônicos, devido ao termo representado pela Equação 23

$$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|. \quad (23)$$

A Equação 21 pode ser resolvida analiticamente somente para sistemas hidrogenoides (contendo apenas um único elétron) e para todos os demais átomos e moléculas só existem soluções aproximadas, como na abordagem descrita na seção a seguir.

2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A teoria do funcional de densidade (DFT, Density Functional Theory), desenvolvida originalmente na década de 60,⁸² tornou-se um importante veículo de estudo da estrutura eletrônica de sistemas em fase condensada ou não condensada. Isto decorre principalmente do fato de neste formalismo estar contido uma fração apreciável da correlação eletrônica e poder mostrar-se computacionalmente mais factível para sistemas de médio e grande porte, quando comparado a outros métodos tradicionais, como o Moller Plesset e o Coupled Cluster.⁸²

O formalismo DFT surgiu em 1964 com a publicação do teorema de Hohenberg e

Kohn.⁸⁴ Dado este teorema, que apontava para a possibilidade de resolução da equação de Schrödinger, tendo a energia como um funcional da densidade eletrônica, em 1965, Kohn e Sham estabeleceram uma forma de contornar o problema de se encontrar o funcional da energia cinética exato (método denominado KS), que permitiu assim, a realização de cálculos DFT.⁸⁵

O Hamiltoniano de um sistema eletrônico molecular com M núcleos e N elétrons, na aproximação de Born-Oppenheimer, desprezando-se efeitos relativísticos, pode ser escrito em unidades atômicas como (Equação 24; ver equação 21):

$$\hat{H}_{BO} = \left(- \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \right)_{\hat{T}} \left(- \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} \right)_{\hat{U}} \left(+ \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)_{\hat{V}_e} \left(+ \sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \right)_{\hat{E}_{rep}} . \quad (24)$$

Os índices i e j representam elétrons, A e B núcleos atômicos, r e R coordenadas geométricas dos elétrons e núcleos, respectivamente, e Z números atômicos. Ainda na mesma equação, os subíndices \hat{T} , \hat{U} , \hat{V}_e e \hat{E}_{rep} representam os operadores energia cinética eletrônica, potencial externo (normalmente constituído pelas posições e cargas dos núcleos atômicos que compõem a espécie), repulsão elétron-elétron e operador repulsão elétron-núcleo, respectivamente. Como representado na equação 24, a aplicação do operador \hat{H}_{BO} na equação de Schrödinger leva novamente à formação de um problema de autovalor-autovetor. Porém, a variável fundamental na DFT passa a ser a densidade eletrônica (ρ) e não mais a função de onda (ψ), estando estas entidades relacionadas por (Equação 25):

$$\rho(\vec{r}) = \int \cdots \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N, \quad (25)$$

em que $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N)$ representa o autovetor do estado fundamental do operador BO.

A energia total do sistema, E_0 , é dada então por (Equação 26):

$$E_0 = \int \cdots \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N) \hat{H}_{BO} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N = \langle \psi | \hat{H}_{BO} | \psi \rangle . \quad (26)$$

Com a aplicação da definição do operador Hamiltoniano explícito na Equação 26, com uma manipulação das parcelas contendo os operadores potencial externo, \hat{U} , e operador de

repulsão núcleo-núcleo, \hat{E}_{rep} , a energia total pode ser escrita como (Equação 27):

$$E_0 = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (27)$$

Fica evidente agora que o número de elétrons N e o potencial externo em que estes se movimentam definem completamente o sistema de muitos elétrons, ou seja, o Hamiltoniano do sistema.

Estando a energia total como função da densidade eletrônica ρ , são necessárias algumas fundamentações a respeito da implicação que esta propriedade tem na obtenção do valor da energia. Estas fundamentações são dadas por dois teoremas, conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn, como já mencionado. O primeiro estabelece que o potencial externo é um funcional único de $\rho(\vec{r})$, além de uma constante aditiva. Em outras palavras, demonstra que a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons N . Com isto, o Hamiltoniano do sistema fica também determinado. O esquema apresentado na Figura 4 ilustra a interdependência das variáveis básicas do teorema de HK.

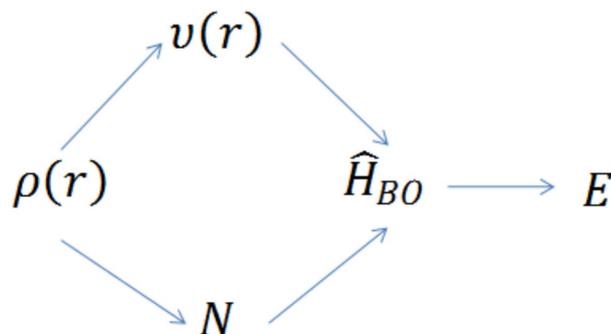


Figura 4 Interdependência entre as variáveis básicas aplicadas à DFT.

Pode-se observar na Figura 4 que, com a densidade eletrônica, ficam definidos o potencial externo e o número total de elétrons que, por sua vez, permitem a descrição completa do operador Hamiltoniano, segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, que viabiliza a obtenção da energia total. Sendo assim, a energia de um sistema eletrônico é determinada pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ou seja (Equação 28):

$$E = E_v[\rho(\vec{r})] . \quad (28)$$

O índice v é colocado para explicitar a dependência com o potencial externo $v(\vec{r})$.

O segundo teorema estabelece que, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$.

Pode-se então definir um potencial universal do tipo (Equação 29):

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle \quad (29)$$

Este funcional é universal no sentido de que os operadores \hat{T} e \hat{V}_e podem ser aplicados a qualquer sistema eletrônico.

Dado uma determinada densidade $\tilde{\rho}(\vec{r})$, fica definido um $\tilde{v}(\vec{r})$ correlacionado e, conseqüentemente, o Hamiltoniano \tilde{H} e $\tilde{\psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. A função ψ , por sua vez, pode ser utilizada como uma função tentativa para o sistema com o potencial externo $v(\vec{r})$. De acordo com o principio variacional, tem-se (Equação 30):

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (30)$$

O segundo teorema de HK estabelece, portanto, uma analogia entre o princípio variacional, então estabelecido para a energia total como um funcional da função de onda ($E = E[\psi]$) com um princípio variacional agora válido para a energia como um funcional da densidade eletrônica.

Com as formulações possibilitadas pelos teoremas de HK, surge uma importante questão na DFT, que se refere à densidade eletrônica tentativa $\tilde{\rho}(\vec{r})$. Sendo esta última função uma tentativa de mimetizar $\rho(\vec{r})$, como assegurar que ela permitirá uma determinação verdadeira do potencial externo, $v(\vec{r})$? Este tema denomina-se v -representatividade. Outra questão importante surge quanto ao número de elétrons total que pode ser obtido dado uma função densidade tentativa. A este tema denomina-se N -representatividade. Diz-se que a densidade eletrônica é N -representável se ela pode ser obtida a partir de uma função de onda antissimétrica. Ou seja, a densidade eletrônica, dada pela Equação 25, advém de uma função de onda antissimétrica de muitos corpos $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ (na prática, não há necessidade de

se determinar a função de onda do estado fundamental, embora esta seja acessível, desde que a densidade eletrônica do estado seja conhecida). Essa condição é mais fácil de se garantir e uma densidade eletrônica tentativa razoável é N -representável se forem satisfeitas as seguintes condições (Equações 31, 32 e 33):

$$\rho(\vec{r}) \geq 0, \quad (31)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (32)$$

e

$$\int |\nabla \rho(\vec{r})|^{1/2} d\vec{r} < \infty \quad (33)$$

Segundo a expressão $E = E_v[\rho(\vec{r})]$, pode-se observar que uma energia mínima pode ser obtida, dado o emprego de uma função densidade eletrônica adequada. Do ponto de vista matemático, esta condição está relacionada ao fato de a derivada primeira da função E_v ser nula, mediante uma variação infinitesimal na variável ρ . Porém, a descrição deste problema de otimização ainda não está completa, pois falta incluir a restrição existente para a variável ρ . Esta restrição é dada pela Equação 32. Sendo assim, havendo um problema de otimização de função envolvendo condições adicionais de restrições, pode-se empregar o método de Lagrange, como na expressão abaixo (Equação 34):

$$\delta \{E_v[\rho] - \mu [\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N]\} = 0. \quad (34)$$

O multiplicador de Lagrange, μ , é o potencial químico dos elétrons, ou seja, mede a tendência dos elétrons de escaparem de um sistema em equilíbrio.

Kohn e Sham (KS), em seu trabalho de 1965, reescreveram a Equação 30 explicitando novamente a repulsão elétron-elétron de Coulomb e definindo uma nova função universal $G[\rho]$ (Equação 35):

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (35)$$

onde (Equação 36)

$$G[\rho]=T_s[\rho]+E_{xc}[\rho]. \quad (36)$$

No trabalho de 1965 foi introduzido um importante conceito de usar um sistema de elétrons não interagentes como referência. Na Equação 36, o termo $T_s[\rho]$ é um funcional de energia cinética desse sistema não interagente, que possui a mesma densidade eletrônica do sistema interagente. Já o termo $E_{xc}[\rho]$ é um funcional que inclui o termo de interação elétron-elétron não clássico (troca e correlação) e a parte residual da energia cinética, $T[\rho]-T_s[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem.

Considerando um sistema de elétrons não interagentes, segundo KS, para cada elétron passa a ser possível escrever um Hamiltoniano que contemple sua energia cinética ($-\frac{1}{2}\nabla^2$) e o efeito sofrido por ele por um potencial local efetivo ($v_{ef}(\vec{r})$). O termo “local” decorre do fato de esse potencial depender apenas da coordenada espacial \vec{r} desse elétron no ponto considerado e não de seu valor em outros pontos do espaço. Já o termo “efetivo” decorre do fato deste potencial ser uma grandeza resultante da interação desse elétron com os núcleos atômicos existentes na espécie. Portanto (Equação 37):

$$H^{KS}=-\frac{1}{2}\nabla^2+v_{ef}(\vec{r}). \quad (37)$$

A aplicação desse Hamiltoniano à equação de Schrödinger leva a (Equação 38):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2+v_{ef}(\vec{r})\right)\psi_i^{KS}=\varepsilon_i\psi_i^{KS}. \quad (38)$$

Agora, a obtenção das energias de cada estado através da Equação 38 fica dependente da forma do potencial efetivo $v_{ef}(\vec{r})$, para resolução da Equação 30. Como este não é conhecido a priori, é necessário utilizar uma função de onda arbitrária para o estado i , para que, através de um procedimento numérico, seja obtida a energia ε_i .

A conexão entre o sistema hipotético (não interagente) e o sistema real (interagente) é estabelecida escolhendo-se o potencial efetivo de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual à densidade eletrônica fundamental (Equação 39):

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N n_i |\psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 = \rho_0(\vec{r}). \quad (39)$$

Assim, a energia cinética, $T_S[\rho]$, pode ser calculada precisamente por um procedimento autoconsistente (Equação 40).

$$T_S[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i^{KS} | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i^{KS} \rangle. \quad (40)$$

O potencial efetivo então é obtido minimizando-se a expressão da energia na Equação 30, com a restrição de que as funções de um elétron sejam ortonormais ($\langle \psi_i^{KS} | \psi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij}$). Ou seja (Equação 41):

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 + v_{XC}(\vec{r}), \quad (41)$$

onde (Equação 42):

$$v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (42)$$

As Equações 38, 39 e 41 passam a fazer parte de um processo autoconsistente, conhecido como esquema Kohn-Sham autoconsistente (KS-SCF, Self Consistent Field).⁸² A figura a seguir ilustra este processo (Figura 5):

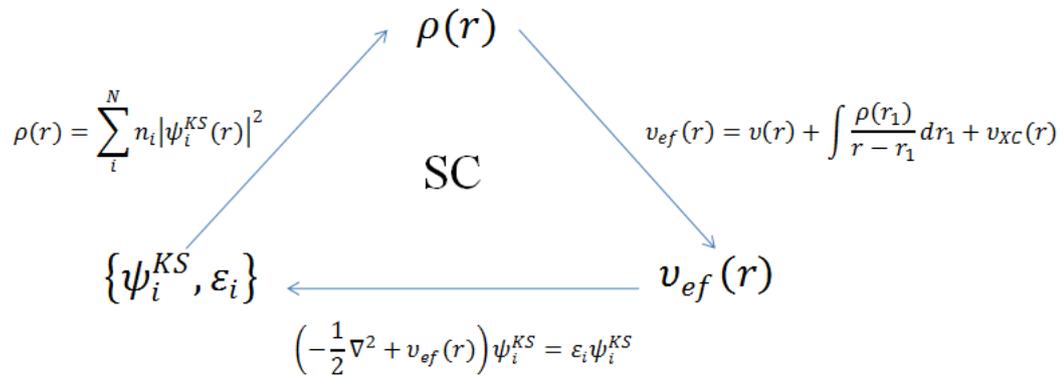


Figura 5 Procedimento autoconsistente para a resolução da equação de Kohn-Sham.

Dada uma escolha arbitrária de funções de onda de um elétron ψ_i^{KS} , pode-se determinar, através da Equação 39, uma densidade eletrônica preliminar ρ , que por sua vez, alimenta a Equação 41, de onde pode-se obter o potencial efetivo sentido por cada elétron. Com este potencial efetivo, a equação de Schrödinger monoelétrica, para o sistema de elétrons não interagentes, passa a ter o seu Hamiltoniano totalmente determinado, o que permite a obtenção de novas funções de onda monoelétricas ψ_i^{KS} e suas respectivas energias ε_i . Com a nova função obtida, passa a ser possível o cálculo de uma nova densidade eletrônica, o que pode reiniciar o ciclo auto-consistente.

Considerando um sistema de dois elétrons (denominados 1 e 2), a energia total pode ser obtida usando a expressão (Equação 43):

$$E = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\vec{r}) v_{xc}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (43)$$

A descrição para interações eletrônicas entre elétrons de *spins* diferentes pode receber diferentes tratamentos. A discriminação de interações envolvendo *spins* $\alpha - \alpha$ ou $\alpha - \beta$, dita para elétrons de spins polarizados, é introduzida na teoria de Kohn-Sham através das contribuições na densidade eletrônicas de ρ^α e ρ^β , como na equação abaixo (Equação 44):

$$\rho(\vec{r}) = \rho^\alpha + \rho^\beta. \quad (44)$$

Seguindo raciocínio análogo ao usado na seção anterior, a equação de Kohn-Sham

(Equação 38) pode ser escrita como (Equação 45):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2+v_{ef}^\sigma(\vec{r})\right)\psi_i^\sigma=\varepsilon_i\psi_i^\sigma, \quad (45)$$

onde o índice σ representa os spins α ou β .

O potencial efetivo, $v_{ef}^\sigma(\vec{r})$, fica definido como (Equação 46):

$$v_{ef}^\sigma(\vec{r})=v(\vec{r})+\int\frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r}-\vec{r}_1|}d\vec{r}_1+\frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha,\rho^\beta]}{\delta\rho^\sigma(\vec{r})}. \quad (46)$$

Os teoremas apresentados anteriormente também são válidos para as equações KS de *spin*-polarizado. A energia cinética do sistema de elétrons que não interagem, $T_S[\rho^\alpha,\rho^\beta]$, é calculada exatamente e a energia de XC, $E_{XC}[\rho^\alpha,\rho^\beta]$, existe, embora ainda tenha que ser determinada. Esta grandeza pode ainda não ser determinada numericamente no processo e ser utilizado um funcional de XC aproximado. A aproximação da densidade de spin local (LSDA, Local spin-Density Approximation) baseia-se na teoria do gás de elétrons homogêneo. Um sistema não-homogêneo, com densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, tal como uma molécula ou um átomo, é tratado aproximando-se o funcional de troca-correlação da densidade eletrônica pelo valor correspondente ao gás de elétrons homogêneo com a densidade eletrônica igual a $\rho(\vec{r})$. Uma consideração inicial a ser feita é a separação do funcional de troca-correlação em dois termos (Equação 47):

$$E_{XC}[\rho^\alpha,\rho^\beta]=E_X[\rho^\alpha,\rho^\beta]+E_C[\rho^\alpha,\rho^\beta], \quad (47)$$

onde a parcélula $E_X[\rho^\alpha,\rho^\beta]$ é o termo de troca e a parcélula $E_C[\rho^\alpha,\rho^\beta]$ é o termo de correlação.

O funcional de energia de troca, para um gás de elétrons homogêneo, foi derivado por Dirac e sua expressão é (Equação 48):⁸²

$$E_X[\rho^\alpha,\rho^\beta]=2^{1/3}C_X\int[(\rho^\alpha)^{4/3}+(\rho^\beta)^{4/3}]d\vec{r}, \quad (48)$$

onde $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$.

A respeito do termo de correlação, $E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, que inclui a correlação eletrônica e a contribuição da diferença $T[\rho] - T_s[\rho]$ na energia cinética, diversas abordagens podem ser feitas. O termo denominado VWN ($E_c^{VWN}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$), devido ao trabalho dos pesquisadores Volsko, Wilk e Nusair, descreve o funcional de correlação no limite de um gás homogêneo (Equação 49):⁸²

$$E_c^{VWN}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_c[\rho, \zeta] d\vec{r}. \quad (49)$$

A grandeza ζ é denominado função de polarização de spin e é definida como (Equação 50):

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta}. \quad (50)$$

O esquema KS que utiliza as Equações 47, 48 e 49 é denominado aproximação da densidade de spin local (LSDA). Para um sistema com a densidade de elétrons com spin α (ρ^α) igual à densidade de elétrons com spin β (ρ^β), sistema não polarizado, a aproximação passa a ser denominada aproximação da densidade local (LDA, Local Density Approximation).

Considerando que átomos e moléculas não possuem uma distribuição eletrônica homogênea, modificações no formalismo da DFT podem propiciar melhorias nos resultados obtidos, quando comparados à aproximação LSDA. Esta melhora pode se dar com a inclusão de correções do gradiente da densidade eletrônica no funcional E_x . A inclusão do gradiente da densidade eletrônica, $\nabla \rho(\vec{r})$, faz com que seja incluída informações a respeito da não-homogeneidade da densidade eletrônica do sistema estudado.

Sendo assim, uma proposta geral para o funcional de troca é feita, como se segue (Equação 51):

$$E_x^{GGA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) F(s) d\vec{r}. \quad (51)$$

O termo $s = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2k_F \rho}$, onde $k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$, indica a não-homogeneidade local da densidade.

Para $F(s)=1$, a equação acima apresenta a mesma forma para a aproximação LDA. As diferentes formas de F definem os diferentes funcionais de troca e correlação. O conjunto desses funcionais é chamado coletivamente de aproximação do gradiente generalizado (GGA, Generalized Gradient Approximation) e os funcionais de XC podem conter ou não parâmetros ajustados.

2.3 SISTEMAS PERIÓDICOS

2.3.1 Células no Espaço Direto

Uma estrutura cristalina é formada por uma repetição periódica infinita de grupos idênticos de átomos, moléculas ou íons. A cada um desses grupos é atribuído o nome de base e o conjunto de pontos matemáticos, aos quais as bases estão associadas, é chamado de rede cristalina.⁸⁶

Uma rede cristalina tridimensional pode ser definida através de três vetores de translação \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , tais que a morfologia local do arranjo de átomos no cristal deva ser o mesmo para um ponto \vec{R} ou \vec{R}' (simetria translacional), relacionados por (Equação 52):

$$\vec{R} = \vec{R}' + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (52)$$

As constantes u_1 , u_2 e u_3 são números inteiros quaisquer e o lugar geométrico assim gerado é denominado rede de Bravais. A rede cristalina, portanto é definida como o conjunto de pontos \vec{R}' para todos os valores de u_1 , u_2 e u_3 . Essa será denominada de primitiva se contiver apenas um ponto da rede e se for possível definir toda a estrutura através de sua projeção em outras regiões do espaço, sem que haja sobreposição. Para o caso tridimensional de uma rede cristalina primitiva, os vetores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são denominados vetores de translação primitivos e frequentemente são usados para definir os eixos cristalinos. Os três

vetores mencionados formam três lados adjacentes de um paralelepípedo. A figura geométrica assim definida é denominada célula primitiva. Esta célula possui a propriedade de preencher todo o espaço através da repetição de operações de translação apropriadas. Em um cristal, geralmente, existirão muitas formas diferentes de se escolher os eixos primitivos e, conseqüentemente, as células primitivas. Porém, uma forma convencionada de se fazer essa definição é escolher a que contiver o menor volume possível.

Algumas redes cristalinas possuem como propriedade a característica de ser invariante mediante a algumas operações de simetria, tais como rotações e reflexões. Para construir redes que sejam invariantes a estas operações é necessário impor certas restrições aos eixos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , o que leva aos chamados tipos especiais de rede, denominados redes de Bravais. No caso tridimensional existem 14 tipos de rede (Tabela 1).⁸⁶ Por conveniência, estas redes foram agrupadas em sete sistemas: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal. A divisão em sistemas está indicada na tabela abaixo em termos das relações entre os eixos convencionais (isto é, não necessariamente primitivos) que descrevem as células.

Tabela 1 Tipos de redes cristalinas tridimensionais.^a

Sistema	Número de redes	Condições para os eixos e ângulos das células convencionais
Triclínico	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ^a
Monoclínico	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômbico	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

a: Os ângulos α , β e γ são formados pelas interseções entre os vetores a_1 e a_2 , a_1 e a_3 e a_2 e a_3 , respectivamente.

2.3.2 Teorema de Bloch

A resolução das Equações de Kohn-Sham para um elétron não traz restrições quanto à construção das funções ψ_i^{KS} . Considerando um sólido cristalino, por exemplo, uma vez que ele possui um número de elétrons infinitamente grande, não seria viável tratá-los todos quanticamente para a obtenção de uma determinada propriedade do material. Neste contexto, o teorema de Bloch ⁸⁶ oferece uma importante ferramenta para o estudo da função de onda em uma porção finita do sólido e a possibilidade de estimar propriedades físicas e químicas que dependam desta para a estrutura estudada como um todo. Partindo da premissa de que em um sistema de elétrons independentes o potencial de interação elétron-núcleo seja periódico em todo o espaço de Bravais (Equação 53), a resolução da Equação de Schrödinger para um único elétron (Equação 54) fornecerá como resultado a função de onda representada na Equação 55:

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}), \quad (53)$$

$$\hat{H}\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right)\psi = \varepsilon\psi, \quad (54)$$

e

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (55)$$

Os símbolos n e \vec{k} representam um índice de banda e um vetor de onda, respectivamente. Segundo o teorema de Bloch (representado pela Equação 55), a função de onda pode ser dada por uma onda plana ($e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$) vezes uma função ($u_{n\vec{k}}(\vec{r})$) que possui a periodicidade da célula de Bravais. Esta função, como será discutido na seção adiante, será expandida em uma combinação de funções previamente definidas.

Sendo as funções ψ_i^{KS} monoelétrônicas, o teorema de Bloch substitui o problema de calculá-las para um número infinitamente grande de elétrons em uma região ampla do espaço pelo cálculo de apenas um número restrito de elétrons confinados em uma região do espaço recíproco. O vetor de onda \vec{k} que aparece no teorema refere-se a um número quântico que

poderá sempre ser confinado à primeira zona de Brillouin. O índice n faz-se necessário porque, para um dado vetor \vec{k} , existirão diversas soluções para a Equação de Schrödinger.⁸⁶

2.3.3 Células no Espaço Recíproco

Considere um conjunto de pontos \vec{R} constituindo uma rede de Bravais e uma onda plana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Para vetores quaisquer \vec{k} poderá ocorrer que esta onda não possua a periodicidade da rede no espaço direto. Porém para alguns vetores específicos \vec{k} isto ocorrerá. A coleção de vetores \vec{G} para os quais esta condição é satisfeita, para uma determinada rede de Bravais, formará uma nova rede, porém em um espaço recíproco, denominada rede recíproca. A condição para que isto ocorra é (Equação 56):

$$e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}=e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (56)$$

Uma relação mais estreita entre uma rede de Bravais no espaço direto representada por \vec{R} e a sua respectiva rede no espaço recíproco \vec{K} pode ser dada pelo rearranjo da Equação acima (Equação 57):

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}}=1. \quad (57)$$

Uma definição matemática com maior praticidade para a construção do espaço \vec{G} por meio dos vetores de rede primitivos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 pode ser dado por (Equações 58, 59 e 60, respectivamente):

$$\vec{b}_1=2\pi\frac{\vec{a}_2\times\vec{a}_3}{\vec{a}_1\cdot\vec{a}_2\times\vec{a}_3}, \quad (58)$$

$$\vec{b}_2=2\pi\frac{\vec{a}_3\times\vec{a}_1}{\vec{a}_1\cdot\vec{a}_2\times\vec{a}_3}, \quad (59)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad (60)$$

onde as entidades matemáticas \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 representam os vetores de rede primitivos no espaço recíproco.

Cada um dos vetores definidos pelas Equações de 58 a 60 é perpendicular a dois eixos da rede cristalina e, sendo assim, cada vetor b_i possui a seguinte propriedade (Equação 61):

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (61)$$

onde $\delta_{ij}=1$ para $i=j$ e $\delta_{ij}=0$ para $i \neq j$.

Os pontos \vec{k} da rede recíproca são dados, portanto, pelo conjunto de pontos de vetores na forma (Equação 62):

$$\vec{G} = u_1 \vec{b}_1 + u_2 \vec{b}_2 + u_3 \vec{b}_3, \quad (62)$$

onde, novamente, u_1 , u_2 e u_3 são números inteiros.

2.3.4 Primeira Zona de Brillouin

Uma vez definido o espaço recíproco, pode-se construir uma célula primitiva mediante os seguintes passos:

- (i) Liga-se todos os pontos da rede aos pontos vizinhos por segmentos de reta;
- (ii) Traça-se retas (ou planos, no caso tridimensional) passando pelo ponto médio dos segmentos obtidos no item anterior e perpendiculares a esses segmentos.

A superfície (ou volume, no caso tridimensional) definida desta forma é denominada célula primitiva de Wigner-Seitz (ver exemplo na Figura 6).⁸⁶

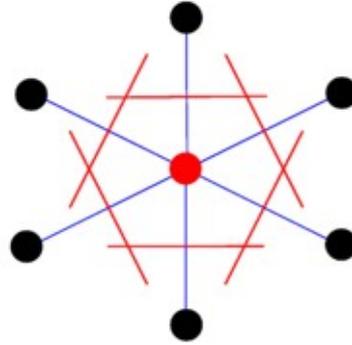


Figura 6 Exemplo de uma célula primitiva de Wigner-Seitz em duas dimensões.

Uma zona de Brillouin é definida como uma célula primitiva de Wigner-Seitz na rede recíproca. Esta definição permite uma maior facilidade na interpretação de fenômenos de difração em sólidos, através da sua contribuição na teoria de bandas de energia eletrônica e de outros tipos de excitações elementares.⁸⁷ A primeira zona Brillouin é definida como o menor volume limitado por planos perpendiculares ao ponto médio de vetores da rede recíproca traçados a partir da origem, como ilustrado na Figura 7, para uma célula tetragonal.

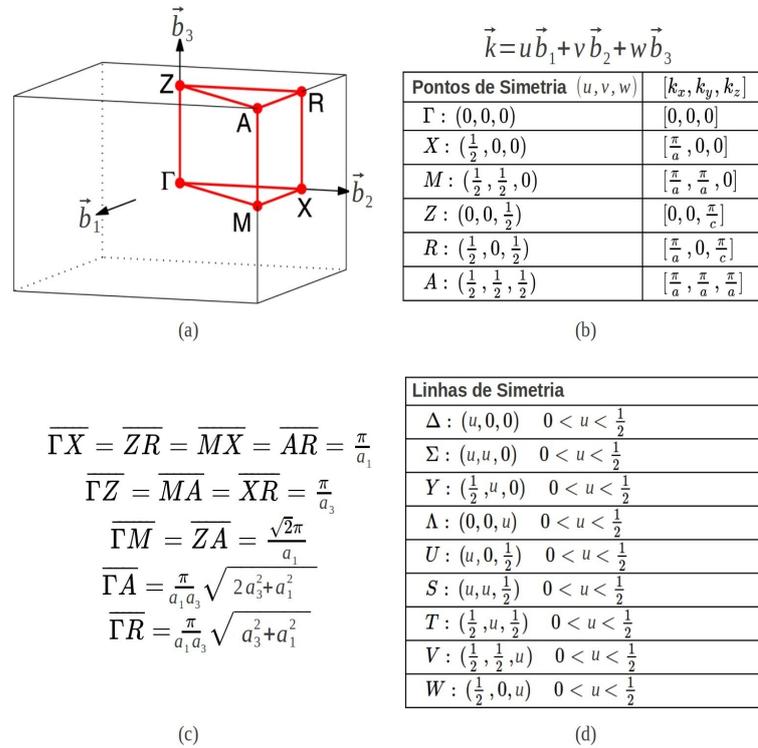


Figura 7 Primeira zona de Brillouin para um sistema tetragonal (a), seus respectivos pontos de simetria (b), segmentos de reta que unem diferentes pares destes (c) e suas linhas de simetria.

2.4 RESOLUÇÃO DE EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM PARA SISTEMAS PERIÓDICOS

2.4.1 Funções de Base e Ondas Planas

Como representado na Figura 5, a resolução radial autoconsistente das equações de Kohn-Sham para apenas um elétron dependerá da base de funções $\{\varphi_\alpha(\vec{r})\}_{\alpha=1}^\infty$ a ser utilizada, onde $\{\}$ significa o conjunto de funções de base. Trata-se de uma coleção de funções bem conhecidas, cuja combinação intrínseca pode levar a boas representações dos orbitais KS. Geralmente são realizadas combinações lineares das funções separadas, denominada função de base, como representado na Equação 63:⁸⁸

$$\psi_j^{KS} = \sum_{\alpha=1}^{\infty} C_{j,\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r}) . \quad (63)$$

Nesta seção, o índice de um determinado elétron será representado por j para que não seja confundido com a unidade imaginária i .

Uma vez que cada função de base possui uma natureza inalterada e bem definida para cada elemento químico, caberá ao ciclo representado na Figura 5 modificar de forma metódica os coeficientes de contração $C_{j\alpha}$ em cada iteração.

No que diz respeito ao perfil matemático de cada função de base $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$, diferentes formas podem ser adotadas. Para um conjunto de base de funções radiais centradas sobre núcleos iônicos, tem-se (Equações 64 e 65):^{88,89}

$$\text{Funções do tipo Gaussianas} \quad \varphi_{\alpha}(r) = e^{-\zeta_{\alpha} r} \quad (64)$$

e

$$\text{Funções do tipo Slater} \quad \varphi_{\alpha}(r) = e^{-\zeta_{\alpha} r^2} . \quad (65)$$

Estas funções tem como característica comum o perfil assintótico decrescente e tendem a zero à medida que a variável r aumenta. A taxa de decrescimento dependerá da constante ζ . Adicionalmente, pode-se citar como vantagem uma descrição com menor custo computacional de processos químicos que possuam significativo grau de localização. Porém, como desvantagens pode-se citar, além da sua não ortogonalidade relativa, a sua acentuada dependência das posições iônicas e possíveis erros de sobreposição de base devido à proximidade de átomos diferentes.

Um outro conjunto de bases hoje também bastante utilizado está representado na Equação 66 abaixo:⁹⁰

$$\text{Funções do tipo Ondas Planas (PWF, Plane-Wave Function)} \quad \varphi_{\vec{G}}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} e^{[i\vec{G}\cdot\vec{r}]} \quad (66)$$

Como descrito anteriormente (Equação 62), \vec{G} representa pontos da rede recíproca, Ω (muitas vezes omitida) representa o volume ocupado pelo paralelograma formado pela projeção dos parâmetros de rede no espaço direto e i a unidade imaginária. Pode-se observar portanto que trata-se de uma função complexa que possui como variável um vetor no espaço

direto e como parâmetro um ponto da célula no espaço recíproco. Uma melhor representação da função periódica no teorema de Boch $u_i(\vec{r})$ (Equação 67) e dos orbitais KS (Equação 68), dependerá de quantas funções de base planas forem combinadas:

$$u_j(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{j,\vec{G}} e^{[i\vec{G}\cdot\vec{r}]} \quad (67)$$

$$\psi_{j,\vec{k}}^{KS}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{j,\vec{k}+\vec{G}} e^{[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]} . \quad (68)$$

As bases de ondas planas tem como vantagens os fatos de serem naturalmente periódicas, ortogonais e possuírem menor independência com respeito às posições iônicas. Porém, um significativo inconveniente pode surgir ao serem tratados sistemas com porções dentro da célula não ocupadas por átomos (comumente denominadas vácuo), como na simulação de superfícies, por exemplo. Devido ao seu caráter periódico tridimensional, o tratamento quântico implicará em um ônus também para as posições não quimicamente preenchidas, o que trará uma demanda computacional proporcional à região de vácuo.

A princípio, assim como seria necessário uma soma infinita na Equação 63, seria necessário somar na Equação 68 sobre todos os pontos \vec{G} no espaço recíproco. Porém, foi observado que os coeficientes $C_{j,\vec{k}+\vec{K}}$ para os quais as ondas planas apresentam valores de energia cinética inferiores a $1/2|\vec{G}|^2$ (em unidades atômicas) são geralmente mais relevantes na expansão da Equação 68, do que os que apresentam energia superiores. Pode-se definir assim uma energia de corte para as funções de onda planas (EC_{PWF}) de tal forma que (Equação 69):⁹⁰

$$\frac{1}{2}|\vec{G}|^2 \leq EC_{PWF} . \quad (69)$$

Sendo assim, o valor limite para a energia de corte para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham em uma base de ondas planas delimita um volume do espaço recíproco para o qual os orbitais $\psi_{j,\vec{k}}^{KS}(\vec{r})$ são definidos. Este processo de truncamento da base de funções será melhor discutido no Capítulo 3.

2.4.2 Pseudopotenciais

2.4.2.1 Generalidades

Como discutido na 2.3.2, o teorema de Bloch estabelece que funções de onda eletrônicas acometidas a um potencial periódico podem ser expandidas em um conjunto discreto de componentes de Fourier (ondas planas). Porém, do ponto de vista prático, a demanda pelo número de componentes necessários para uma descrição adequada de orbitais fortemente ligados à núcleos atômicos ou acentuadas oscilações de orbitais de valência em regiões próximas a esse pode-se tornar inviável computacionalmente. A aproximação por pseudopotenciais (PP) permitiu ao longo dos anos contornar estas dificuldades propiciando um tratamento diferenciado entre regiões denominadas de “valência” e de “caroço”. A primeira refere-se à porção do espaço onde existe uma maior probabilidade de encontrar elétrons que estão diretamente envolvidos em fenômenos principalmente químicos, como na formação de ligações no interior de moléculas, aglomerados iônicos e sólidos. A segunda contempla a porção do espaço onde a ocupação eletrônica encontra um caráter menos influenciável pelo ambiente externo. A aproximação do pseudopotencial explora isto substituindo os elétrons de caroço e seus fortes potenciais iônicos (de interação elétron-núcleo) por um pseudopotencial (função) mais fraco. Segundo as definições de regiões de valência e caroço, pode-se observar portanto que o conjunto “Núcleo Atômico + Elétrons de Caroço” tenderão a formar um sistema eletricamente não neutro, o que implicará no fato dos pseudopotenciais serem potenciais de interação elétron-íon fictícios atuando nos elétrons de valência. Os PPs assim gerados terão como características principais a suavidade de suas representações espaciais e a inexistência de nós no interior das regiões de caroço. Fora desta região tanto o PP quanto o potencial original, quanto as funções e pseudofunções de valência tenderão a serem iguais, como representado na Figura 8, adaptada do trabalho de Payne *et al.*⁹⁰.

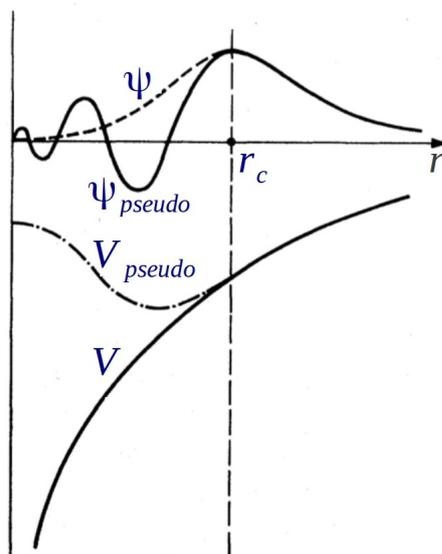


Figura 8 Representação esquemática dos potenciais (V e V_{pseudo}) e de suas respectivas funções de onda (ψ e ψ_{pseudo}) considerando todos os elétrons (linha sólida) e tratando diferenciadamente os elétrons de caroço (linha tracejada). O parâmetro r_c refere-se ao raio de corte para o qual os valores dos potenciais e funções de onda são equivalentes.

Tendo em vista que os PPs são geralmente obtidos mediante propriedades iônicas, sejam elas experimentais (o que levaria a pseudopotenciais empíricos) ou *ab initio* (tratando todos os elétrons explicitamente), a principal propriedade que eles deverão guardar é a transferibilidade. Ou seja, a capacidade de reproduzir adequadamente propriedades de um determinado íon quando isolado, quando em um gás ou em um sistema condensado.⁸⁷ Por fim, uma vez que a sua obtenção não é unívoca, existirão diferentes classes de pseudopotenciais, como os de norma conservada e “ultrasoft”, bem como diferentes métodos de construção.

Será apresentado a seguir, de forma generalizada, como a separação entre as regiões de valência e caroço são introduzidas no formalismo DFT e como o pseudopotencial será representado.⁸⁷ Para facilitar a discussão, a equação de Kohn-Sham $\hat{H}|\psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i|\psi_i(\vec{r})\rangle$ será retomada e o símbolo KS será omitido por simplicidade. Sendo esta equação passiva de resolução para um determinado elétron i constituinte de um determinado sistema químico, pode-se supor que parte destas resoluções se enquadrem na região definida como valência (v , Equação 70) e parte na região definida como caroço de cada sítio iônico (c , Equação 71):

$$\vec{H}|\psi_{i,v}(\vec{r})\rangle = \varepsilon_{i,v}|\psi_{i,v}(\vec{r})\rangle \quad (70)$$

e

$$\vec{H}|\psi_{i,c}(\vec{r})\rangle = \varepsilon_{i,c}|\psi_{i,c}(\vec{r})\rangle . \quad (71)$$

O procedimento de Phillips-Kleinman⁹¹ permite descrever estados de valência como uma combinação de ondas planas, porém impõe a restrição de que estas sejam ortogonais aos orbitais de caroço. Tal restrição pode ser obtida com a utilização das chamadas ondas planas ortonormalizadas (OPW, Orthogonalized Plane Waves). A sua formulação original fornece um método bastante geral para a construção de estados de valência com a forma (Equação 72):⁹²

$$|\psi_{i,v}(\vec{r})\rangle_{OPW} = (1 - \hat{P})|\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle , \quad (72)$$

onde os estados do caroço estão representados pelo projetor $\hat{P} = \sum_c |\psi_{i,c}(\vec{r})\rangle \langle \psi_{i,c}(\vec{r})|$.

Assim, tem-se (Equação 73):

$$|\psi_{i,v}(\vec{r})\rangle_{OPW} = |\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle - \sum_c |\psi_{i,c}(\vec{r})\rangle \langle \psi_{i,c}(\vec{r})|\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle . \quad (73)$$

Substituindo-se a Equação 73 na Equação 70, obtém-se (Equação 74):

$$H(|\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle - \sum_c |\psi_{i,c}(\vec{r})\rangle \langle \psi_{i,c}(\vec{r})|\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle) = \varepsilon_{i,v}(|\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle - \sum_c |\psi_{i,c}(\vec{r})\rangle \langle \psi_{i,c}(\vec{r})|\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle) , \quad (74)$$

de onde por meio da Equação 71, pode-se obter (Equação 75):

$$(\hat{H} + \sum_c (\varepsilon_{i,v} - \varepsilon_{i,c})|\psi_{i,c}(\vec{r})\rangle \langle \psi_{i,c}(\vec{r})|)|\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle = (\hat{H} + \hat{V}^R)|\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle = \varepsilon_{i,v}|\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle . \quad (75)$$

Pode-se observar na equação acima que, como os autovalores para elétrons de valência são superiores aos de caroço, $\varepsilon_{i,v} - \varepsilon_{i,c} > 0$. Portanto, ao serem resolvidas as equações de Kohn-Sham explicitamente somente para os elétrons de valência, ocorrerá uma compensação

positiva (termo repulsivo, \hat{V}_R) sobre operador de KS original para que o valor ε_i , seja equivalente seja equivalente ao da Equação 38). Sendo assim, pode-se escrever a Equação 75 como (Equação 76):

$$(\hat{H} + \hat{V}^R)|\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [v_{ef}(\vec{r}) + \hat{V}^R] \right\} |\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle, \quad (76)$$

ou (Equação 77)

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}^{PP} \right) |\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle = \varepsilon_{i,v} |\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle, \quad (77)$$

onde os termos \hat{V}^{PP} e $|\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle$ referem-se a um pseudopotencial e a uma pseudofunção, respectivamente.

2.4.2.2 Pseudopotenciais “Ultrasoft”

Como pôde ser observado anteriormente, não foi realizada nenhuma restrição específica quanto à forma do pseudopotencial \hat{V}^{PP} . Em uma classe bastante difundida deste, o PP é gerado de tal forma que as pseudofunções $|\phi_{i,c}(\vec{r})\rangle$ respeitem a restrição $Q_{ij}=0$, onde (Equação 78):

$$Q_{ij} \equiv \langle \psi_{i,c}(\vec{r}) | \psi_{j,c}(\vec{r}) \rangle - \langle \phi_{i,c}(\vec{r}) | \phi_{j,c}(\vec{r}) \rangle. \quad (78)$$

Pseudopotenciais cujas pseudofunções de caroço obedeçam tal restrição são denominados PP de norma conservada e oferece como vantagem significativa precisão e transferibilidade.⁸⁷ Porém, para alguns casos, a restrição de norma conservada faz com que a função de onda para um determinado estado seja tão pouco suave próxima aos núcleos que demandam um número demasiadamente grande de componentes de Fourier para representá-las. Em alguns casos como no O (2p) ou Ni (3d) torna-se impossível construir um conjunto

de ondas planas que representem tais orbitais com maior suavidade na região de caroço do que no cálculo considerando explicitamente todos os elétrons.⁹³ Sendo assim, em 1990 Vanderbilt propôs uma nova classe de pseudopotenciais que não faziam uso da condição de conservação de norma e mesmo assim obtinham boa transferibilidade.

Segundo Vanderbilt, um novo potencial não local (NL, diferente para cada componente de momento angular l da função de onda) pode ser definido por (Equação 79):

$$\hat{V}^{PP} = \sum_{i,j} D_{ij}^{l-ion} |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}|, \quad (79)$$

onde $|\beta_i^{lm}\rangle$ são funções locais definidas por (Equação 80):

$$|\beta_i^{lm}\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ij}^l |\chi_j^{lm}\rangle, \quad (80)$$

sendo a matriz $B_{ij}^l = \langle \phi_i^{PP} | \chi_j^{lm} \rangle$ e o termo $D_{ij}^{l-ion} = B_{ij}^l + \varepsilon_{il} Q_{ij}^l$. O termo Q_{ij}^l refere-se à condição de conservação de norma (Equação 78). As energias ε_{il} são autovalores de pseudofunções atômicas obtidas por meio da separação do PP representado na Equação 79 em uma parte não local (\hat{V}_l^{PP}) e outra local (\hat{V}_{loc}^{PP}), de tal forma que (Equação 81):

$$(\vec{T} + \hat{V}^{PP}) |\phi_{ilm}^{PP}\rangle = (\vec{T} + \hat{V}_l^{PP} + \hat{V}_{loc}^{PP}) |\phi_{ilm}^{PP}\rangle = \varepsilon_{il} |\phi_{ilm}^{PP}\rangle. \quad (81)$$

Devido à não conservação da norma na região do caroço, para compensar a sua carga deficitária, a densidade na região de valência é definida por (Equação 82):

$$\rho_v(\vec{r}) = \sum_n \langle \phi_{n,v}(\vec{r}) | \phi_{n,v}(\vec{r}) \rangle + \sum_{i,j} \sum_{n,k} \langle \beta_i^{lm} | \phi_{n,k} \rangle \langle \phi_{n,k} | \beta_j^{lm} \rangle Q_{ij} \quad (82)$$

A densidade eletrônica na valência é corrigida sempre ao final de cada ciclo autoconsistente, que por sua vez possui a equação secular dada por (Equação 83):

$$\hat{H} |\phi_{lm}(\vec{r})\rangle = \varepsilon_{ij} \hat{S} |\phi_{i,v}(\vec{r})\rangle, \quad (83)$$

para o operador de sobreposição não local dado por $\hat{S} = \hat{1} + \sum_{i,j} \sum_l \sum_{m=-l}^l Q_{ij}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}|$.

O potencial local \hat{V}_{loc}^{PP} (Equação 81) passa a ser novamente segmentado contendo as contribuições dos termos de Hartree (\hat{V}_H) e de troca-correlação (\hat{V}_{xc}) (Equação 84):

$$\hat{V}_{loc}^{PP} = \hat{V}_H + \hat{V}_{xc}. \quad (84)$$

Devido a esta divisão, quando escolhermos um pseudopotencial “ultrasoft” devemos escolher concomitantemente os funcionais de troca e correlação.

Baseado no formalismo de Vanderbilt, a energia eletrônica de um sistema pode ser dado por (Equação 85):

$$E_{tot} = \sum_{n,k} \langle \phi_{nk,v} | (\vec{T} + \hat{V}_{loc}^{ion} + \sum_{ij} D_{ij}^{ion} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|) | \phi_{nk,v} \rangle + E_H + E_{xc}, \quad (85)$$

para $\hat{V}_{loc}^{ion} = \hat{v}_{loc} - (\hat{V}_H + \hat{V}_{xc})$ e $D_{ij}^{ion} = D_{ij} - \int (\hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r})) Q_{ij}(\vec{r}) d\vec{r}$. E_H e E_{xc} representam as energias de Hartree e troca-correlação, respectivamente.

2.4.3 Amostragem de Pontos-k

Para sistema com simetria translacional, diversas propriedades, como a energia total, podem ser calculadas somando-se ao longo de todos vetores de onda \vec{k} associados a estados eletrônicos ocupados. Porém, devido à alta densidade destes pontos dentro da primeira zona de Brillouin, este somatório pode ser aproximado por uma integral, como representado na Equação 86 (para uma propriedade geral f):⁸⁶

$$f = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} f(\vec{k}) d^3 \vec{k} \quad (86)$$

Como nos programas de cálculos de estrutura eletrônica essas integrais são resolvidas de forma numérica, é necessário obter uma amostragem do espaço \vec{k} (malha) que seja

representativa para a obtenção de estimativas aceitáveis para a propriedade de interesse. Para isto, faz-se necessário adotar critérios que permitam a obtenção da amostragem de pontos no espaço recíproco (denominados pontos especiais) de forma conveniente. Monkhorst-Pack (MP) desenvolveram um procedimento que permite uma elaboração deste conjunto de pontos, como descrito a seguir:⁹⁴

(i) Inicialmente é gerado um conjunto de pontos na primeira zona de Brillouin igualmente espaçados cujas coordenadas para qualquer tipo de rede são dadas por (Equação 87):

$$\vec{k}_{MP} = u_1' \vec{b}_1 + u_2' \vec{b}_2 + u_3' \vec{b}_3, \quad (87)$$

onde \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 são vetores da rede recíproca. Os coeficientes u_i' são dados por $u_i = (2r - q - 1) / 2q$ para $i = 1, 2, 3$ e $r = 1, 2, 3, \dots, q$. O parâmetro q é um número inteiro que determina o número de pontos especiais em cada direção dos vetores da rede recíproca;

(ii) Uma vez realizado o procedimento anterior, são aplicadas operações de simetria pertencentes ao grupo de simetria do cristal para determinar se existem e quais são os pontos equivalentes dentro da malha.

(iii) Em um caso hipotético, uma vez determinado a existência de 3 pontos distintos na malha, sendo eles: \vec{k}_{MP}^α (possuindo dois outros equivalentes) e \vec{k}_{MP}^β e \vec{k}_{MP}^γ (possuindo três pontos equivalentes cada), a propriedade geral representada pela Equação 86 poderia ser aproximada (de forma bastante simples) por (Equação 88):

$$f = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} f(\vec{k}) d^3 \vec{k} \approx \frac{1}{\Omega_{BZ}} \left[\frac{2}{8} f(\vec{k}_{MP}^\alpha) + \frac{3}{8} f(\vec{k}_{MP}^\beta) + \frac{3}{8} f(\vec{k}_{MP}^\gamma) \right]. \quad (88)$$

Geralmente ocorre de não ser necessária uma malha de pontos- \vec{k} muito densa para a obtenção de valores esperados de boa qualidade. Sendo assim, realiza-se alguns testes variando o número de pontos q em cada uma das direções \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 objetivando a saturação do valor de alguma propriedade, como a energia total, por exemplo, como será discutido no Capítulo 3.

2.5 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DECORRENTES DA CONDIÇÃO DE PERIODICIDADE

2.5.1 Teoria de Bandas

Assim como os orbitais atômicos surgem naturalmente da resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio no vácuo, as bandas de energia surgem naturalmente da utilização de alguns modelos no cálculo de estrutura eletrônica de sólidos.⁹⁵

Por ser invariante em relação à translação da rede cristalina, a função energia potencial $U(\vec{r})$ de interação de um determinado elétron com o restante da rede pode ser expandido em uma série de Fourier de vetores \vec{G} da rede recíproca, como segue na forma unidimensional abaixo (Equação 89):

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (89)$$

Para a maioria dos potenciais cristalinos, os valores dos coeficientes de Fourier $U_{\vec{G}}$ diminuem rapidamente com o aumento de \vec{G} . No caso de um potencial eletrostático puro, $U_{\vec{G}}$ é proporcional a $1/G^2$.

A função energia potencial deve ser uma função real, sendo assim a expansão de Fourier é definida para valores positivo de \vec{G} , como segue (Equação 90):

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}>0} U_{\vec{G}} (e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} + e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}) = 2 \sum_{\vec{G}>0} U_{\vec{G}} \cos(\vec{G}\cdot\vec{r}). \quad (90)$$

Por conveniência é suposto que o cristal é simétrico em relação à origem e que a primeira parâcula da expansão U_0 é nula ($U_0=0$).

Outra aproximação é feita quanto à função ψ . Novamente, é feita uma expansão em uma série de Fourier, como representado abaixo (Equação 91):

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (91)$$

onde \vec{k} é um número real que pode assumir todos os valores permitidos pelas condições de contorno. Os valores permitidos de \vec{k} são da forma $2\pi n/L$, onde n é um número inteiro.

Considerando a equação de Schrödinger como um problema de autovalor e autovetor, independente do tempo (Equação 16) e aplicando as aproximações ao potencial periódico $U_{\vec{G}}$ (Equação 90) e à função de onda ψ (Equação 91), obtêm-se (Equação 92):

$$\left(\frac{1}{2m} p^2 + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right) \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \epsilon_k \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (92)$$

A parte cinética desta equação possui como resolução a seguinte expressão (Equação 93):

$$\frac{1}{2m} p^2 \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{k}} \vec{k}^2 C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (93)$$

Já a parte potencial é solucionada como (Equação 94):

$$\sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{k}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (94)$$

Sendo assim, a equação de onda total pode ser escrita como (Equação 95):

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{k}} \vec{k}^2 C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{k}} U_{\vec{G}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \epsilon_k \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (95)$$

ou (Equação 96)

$$\sum_{\vec{k}} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right] = \sum_{\vec{k}} \epsilon_k C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (96)$$

Como cada componente da série de Fourier deve ter o mesmo coeficiente dos dois lados da Equação 96, obtêm-se (Equação 97):

$$\frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \epsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}}, \quad (97)$$

ou (Equação 98)

$$(\lambda_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}}) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \quad (98)$$

para $\lambda_{\vec{k}} \equiv \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2$ e $C_{\vec{k}-\vec{G}} \equiv C_{\vec{k}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$.

A Equação 98 é denominada Equação Central. Esta representa um sistema de equações lineares homogêneas que envolvem os coeficientes $C_{\vec{k}-\vec{G}}$ para todos os valores \vec{G} da rede recíproca. O número de equações é igual ao número de coeficientes C e para que tenham solução, é preciso que o determinante dos coeficientes seja nulo. Para um dado valor \vec{k} , cada raiz $\epsilon_{\vec{k}}$ está em uma banda de energia diferente, exceto no caso de coincidência. A solução do determinante mencionado fornece um conjunto de autovalores de energia $\epsilon_{n\vec{k}}$, onde n é um índice para classificar as energias e \vec{k} é o vetor de onda usado para rotular os coeficientes $C_{\vec{k}}$. Portanto, os valores de energia $\epsilon_{n\vec{k}}$ são contínuos em \vec{k} , para cada valor de n (índice da banda) e este contínuo de energias permitidas pelos elétrons são denominados bandas de energia. O valor limítrofe de energia igual a zero é denominado nível de Fermi ⁸⁶ e, de forma geral, delimita bandas ocupadas (de valência) de bandas virtuais (de condução). Regiões de interseção entre estas indicam um caráter metálico para o sólido, como ilustrado para a quiralidade a(6,6) na Figura 9.

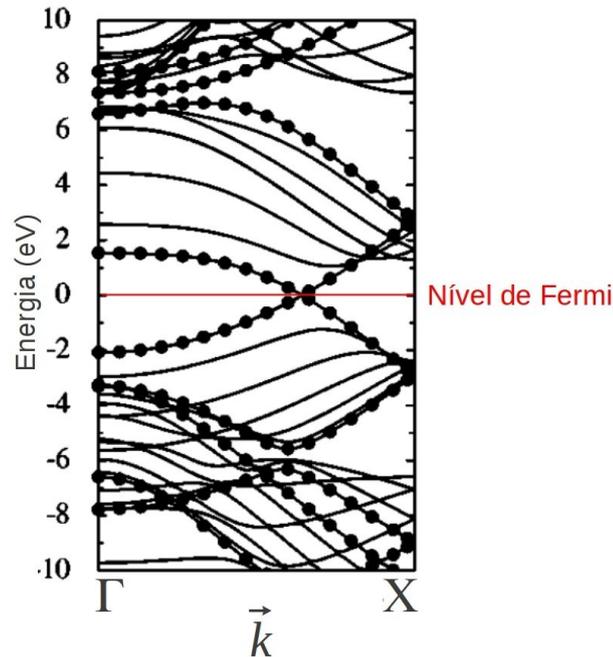


Figura 9 Estrutura de bandas ab initio calculada para uma célula a(6,6) tetragonal. As bandas contendo círculos preenchidos referem-se apenas à uma correlação com a estrutura de bandas do grafeno.

2.5.2 Densidade de Estados

Uma importante propriedade para a descrição da estrutura eletrônica de sólidos é densidade de estados $g(\varepsilon)$ (DOS, Density of States).⁸⁶ Trata-se do número de estados por unidade de energia, para uma determinada energia específica ε . A sua obtenção pode ser dada por (Equação 99):

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^3} \sum_n \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) d\vec{k} \quad (99)$$

em que n representa o índice de banda, ε_n a sua energia correspondente e δ uma função gaussiana. Uma vez obtido a função $g(\varepsilon)$, pode-se construir um gráfico de $g(\varepsilon)$ versus ε ,

como será representado na seção 3.2. Diversas informações podem ser obtidas desta representação, tais como a presença ou ausência de densidade significativa no nível de Fermi, o que implicaria em sistemas metálicos ou não, bem como o distanciamento entre seus picos, que permitiria inferir a respeito de características semicondutoras ou isolantes para o sólido.⁸⁶ Em alguns casos faz-se necessário a resolução da Equação 99 projetando-a sobre bandas de números quânticos angulares específicos ou bandas que possuam maior contribuição de átomos específicos (ver seção 3.2), por exemplo. Para tais casos, utiliza-se o termo PDOS (Projected Density of States).

2.6 ESTUDO VIBRACIONAL

2.6.1 Dinâmica Vibracional em Cálculos de Estrutura Eletrônica

De forma geral, a obtenção de frequências vibracionais em sistemas químicos, e como consequência seus respectivos deslocamentos iônicos, é dada pela resolução da equação secular, como representado abaixo em coordenadas do espaço direto (\vec{R}) (Equação 100):

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_A M_B}} \frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_A \partial \vec{R}_B} - \omega^2 \right| = 0 . \quad (100)$$

As grandezas M_A e M_B (ponderantes do fator diferencial) referem-se às massas de dois núcleos atômicos distintos A e B , respectivamente. A energia $E(\vec{R})$ foi definida como o autovalor da Equação 21 e as grandezas ω referem-se às frequências vibracionais. Sendo assim, para que a Equação 100 seja resolvida, faz-se necessário a cálculo das derivadas de segunda ordem por pares de núcleos atômicos pertencentes ao sistema estudado. O conjunto destas operações diferenciais dará origem a uma matriz, denominada matriz Hessiana (H). Considerando uma estrutura contendo N átomos representados em um espaço cartesiano, pode-se defini-la como (Equação 101):⁹⁶

$$H(E(\vec{R})) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_N} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_N \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_N \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_N^2} \end{bmatrix}_{3N \times 3N} \quad (101)$$

Adicionalmente, esta apresentará como propriedade $\partial^2 E(\vec{R})/\partial x_1 \partial x_2 = \partial^2 E(\vec{R})/\partial x_2 \partial x_1$.

Dois métodos principais podem ser utilizados no cálculo da matriz H , sendo eles a teoria de perturbação do funcional de densidade (DFPT, Density-Functional Perturbation Theory)⁸³ e o método das diferenças finitas (SD, Small Displacements).⁹⁷ Ambos podem apresentar significativo custo computacional, porém será discutido aqui o método DFPT (algumas vezes referenciado como método da resposta linear), como implementado no pacote Quantum ESPRESSO.⁹⁸

A força atuante sobre um átomo A pode ser dada por (Equação 102):

$$\vec{F}_A \equiv -\frac{\partial E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_A} = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_A} \langle \phi(\vec{r}) | \hat{H}(\vec{R}, \vec{r})_{BO} | \phi(\vec{r}) \rangle \quad (102)$$

Ou seja, ela pode ser calculada mediante a derivada primeira (com respeito à posição do átomo A) da energia advinda da resolução da equação de Schrödinger, utilizando a aproximação BO. De acordo com o teorema de Hellmann-Feynman, pode-se obter a seguinte expressão analítica para esta força (Equação 103):⁸³

$$\vec{F}_A = -\int n_{\vec{r}}(\vec{r}) \frac{\partial \hat{U}_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_A} d\vec{r} - \frac{\partial \hat{E}_{rep, \vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_A}, \quad (103)$$

onde os termos $\hat{U}_{\vec{R}}$ e $\hat{E}_{rep, \vec{R}}$ (paramétricos em relação às coordenadas nucleares) foram definidos na Equação 24. O termo n representa a densidade eletrônica para uma determinada configuração nuclear, em um ponto \vec{r} . Em uma configuração nuclear de equilíbrio, o termo $\partial \hat{E}_{rep, \vec{R}}(\vec{r})/\partial \vec{R}_A$ será nulo, pois parte-se do pressuposto de que a estrutura esteja em um

ponto de mínimo na PES. Sendo assim (Equação 104):

$$\vec{F}_A = - \int n_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial \hat{U}_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_A} d\vec{r}, \quad (104)$$

sendo os elementos da matriz H formados pela derivada segunda da energia e sendo a força a respectiva derivada primeira, tem-se (Equação 105):

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_A \partial \vec{R}_B} &\equiv - \frac{\partial F_A}{\partial \vec{R}_B} = \int \frac{\partial n_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_B} \frac{\partial \hat{U}_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_A} d\vec{r} \\ &+ \int n_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial^2 \hat{U}_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_A \partial \vec{R}_B} d\vec{r} \end{aligned}, \quad (105)$$

onde pode-se observar que o cálculo dos elementos da matriz Hessiana dependerá de uma resposta linear da densidade eletrônica, com respeito a uma perturbação na posição de um dos átomos do sistema. Devido a isto, a denominação de ser um método de resposta linear.

A metodologia acima apresentada segue um ciclo auto consistente KS-SCF (Figura 10), análogo ao convencional para o método não perturbado (Figura 5). Porém, agora farão parte do ciclo os incrementos que podem ser dados por: Equação 106 (para a densidade eletrônica), Equação 107 (para potencial SCF) e Equação 108 (para função de onda KS, obtida por meio da resolução da equação de Sternheimer; Equação 108):⁸³

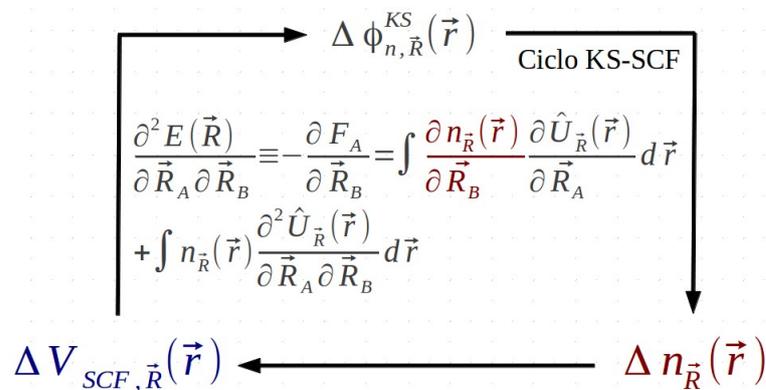


Figura 10 Ciclo autoconsistente utilizado na obtenção dos elementos da matriz Hessiana, segundo a teoria de Kohn-Sham.

$$\Delta n_{\vec{R}}(\vec{r}) = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \phi_{n,\vec{R}}^*(\vec{r}) \sum_A \frac{\partial \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_A} \Delta \vec{R}_A, \quad (106)$$

$$\Delta V_{SCF}(\vec{R}, \vec{r}) = -\Delta V_R(\vec{R}, \vec{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n_{\vec{R}}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \left. \frac{d v_{xc}(n)}{dn} \right|_{n=n_{\vec{R}}(\vec{r})} \Delta n_{\vec{R}}(\vec{r}) \quad (107)$$

e

$$(\hat{H}_{SCF} - \epsilon_n) |\Delta \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r})\rangle = -(\Delta \hat{V}_{SCF} - \Delta \epsilon_n) |\phi_{n,\vec{R}}\rangle. \quad (108)$$

Portanto, segundo a exposição realizada, pode-se perceber que as dificuldades de utilização deste método concentram-se nas seguintes etapas:

- Cálculo do incremento da densidade eletrônica dadas informações-tentativas iniciais a respeito da função de onda KS;
- Cálculo do incremento no potencial SCF;
- Resolução da equação de Sternheimer para a obtenção do incremento na função de onda KS.

As etapas enumeradas acima deverão ser repetidas até a convergência de cada ciclo auto consistente mostrado na Figura 10, para o cálculo de apenas um dos elementos da matriz Hessiana (Equação 101). Além disso, a resolução de cada Equação acima terá suas demandas numéricas. Portanto, deverão ser realizados, a princípio, um determinado número de ciclos (Figura 10), para cada componente da matriz H necessário, em apenas um ponto da BZ, em que o cálculo da energia dependerá computacionalmente da amostragem de pontos-k utilizada.

2.6.2 Cálculo de Fônons

Em um sólido cristalino, a posição de um átomo A (\vec{R}_A) no espaço de Bravais pode ser dado por (Equação 109):⁸³

$$\vec{R}_A \equiv \vec{R}_l + \tau_A + \vec{u}_A(l), \quad (109)$$

onde \vec{R}_l , τ_A , $\vec{u}_A(l)$ representam a posição da l -ésima célula unitária por meio de um ponto da rede Bravais, a posição de equilíbrio do átomo A dentro da célula l e o seu deslocamento da posição de equilíbrio, respectivamente (Figura 11).

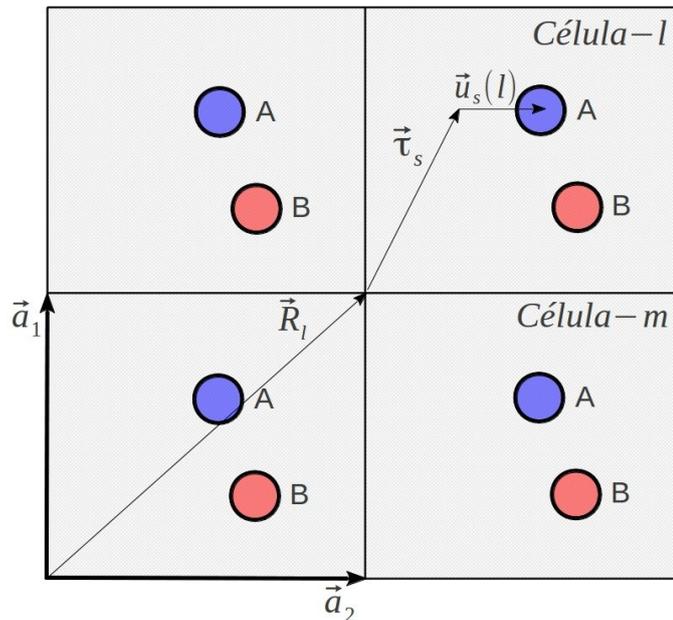


Figura 11 Porção de um sólido cristalino representado por quatro células unitárias e os parâmetros utilizados para a descrição de um determinado núcleo atômico.

Devido à invariância translacional, os elementos da matriz Hessiana dependerão de l e m somente através da diferença $\vec{R} \equiv \vec{R}_l - \vec{R}_m$. Sendo assim, o cálculo das constantes de força interatômicas entre dois íons A e B , mesmo que em células unitárias l e m diferentes, pode ser dada por (Equação 110):

$$C_{AB}^{\alpha\beta}(l, m) \equiv \frac{\partial^2 E}{\partial u_A^\alpha(l) \partial u_B^\beta(m)} = C_{AB}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l - \vec{R}_m). \quad (110)$$

Os símbolos gregos α e β representam componentes cartesianas. Com o objetivo de transpor a equação acima do espaço direto para o espaço recíproco, aplica-se a transformada de Fourier a $C_{AB}^{\alpha\beta}(\vec{R})$, de forma que (Equação 111):

$$\tilde{C}_{AB}^{\alpha\beta}(\vec{q}) \equiv \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} C_{AB}^{\alpha\beta}(\vec{R}) = \frac{1}{N_c} \frac{\partial^2 E}{\partial u_A^{\alpha}(\vec{q}) \partial u_B^{\beta}(\vec{q})}, \quad (111)$$

em que N_c refere-se ao número de células no cristal e o vetor $\vec{u}_A(\vec{q})$ é definido pelo padrão de distorções $\vec{R}_A[\vec{u}_A(\vec{q})] = \vec{R}_l + \tau_A + \vec{u}_A(\vec{q})e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_l}$.

Dadas as considerações feitas acima, frequências de fônons $\omega(\vec{q})$ são soluções da equação secular, como representada abaixo (Equação 112):

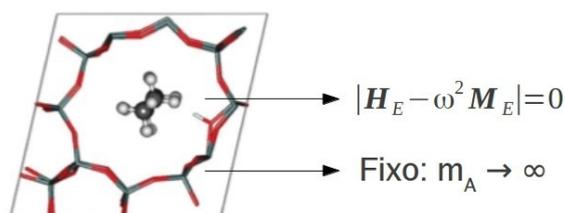
$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_A M_B}} \tilde{C}_{AB}^{\alpha\beta}(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}) \right| = 0 \quad (112)$$

As frequências vibracionais $\omega(\vec{q})$ e deslocamentos atômicos \vec{u} obtidas dessa forma poderão ser convertidas para as respectivas propriedades no espaço direto novamente por meio de uma transformada de Fourier. Informações adicionais a respeito da resolução da equação Secular e suas peculiaridades, bem como dos elementos da matriz Hessiana explicitadas de forma analítica (devido à significativa complexidade inerente), podem ser obtidas em ⁸³.

2.6.3 Análise Parcial de Matrizes Hessianas

Considerando as significativas demandas computacionais para a obtenção da matriz Hessiana, como apresentado na seção 2.6.1, pode-se citar dois métodos principais: o método da análise parcial da matriz Hessiana (PHVA, *Partial Hessian Vibrational Analysis*)⁹⁹ e sua variação MBH (*Mobile Bloch Hessian*)¹⁰⁰ e o método de análise por subsistemas vibracionais (VSA, *Vibrational Subsystem Analysis*).¹⁰¹ Será apresentado o método PHVA, novamente como implementado no pacote QE.

A figura abaixo (Figura 12) traz uma ilustração de como o método PHVA pode ser aplicado, segundo informações presentes em ¹⁰².



n-octano: 26 átomos	$[N_l, N_f]$
H-ZSM-22 (zeólita): 109 átomos	$[N_l, N_f] = [135, 0] \rightarrow (H_{405 \times 405}, 399)$
Total = 135 átomos	
$(H_{3N \times 3N}, N_{MN} = 3N - 6)$	$[N_l, N_f] = [26, 109] \rightarrow (H_{78 \times 78}, 72)$

Figura 12 Ilustração esquemática da utilização do método PHVA para o estudo vibracional do n-octano incluído na cavidade da zeólita H-ZSM-22.

Supondo o interesse em calcular a influência sobre os modos vibracionais de uma molécula de n-octano, quando inserida em uma zeólita (H-ZSM-22), segundo os métodos convencionais, deveria ser necessário levar em consideração os 135 átomos presentes (Figura 12), o que levaria a uma matriz $H_{405 \times 405}$ e a 399 modos normais. Porém, o método PHVA permite que a matriz H seja formada apenas por átomos de interesse, no caso o alceno, o levaria a uma matriz $H_{78 \times 78}$ e a apenas 72 modos normais. Isto é possível considerando que os demais átomos apresentem massas suficientemente grandes para que impeça o seu deslocamento. A representação [número de átomos livres, número de átomos fixos], como [135,0] na Figura 12, é comumente adotada.

O método PHVA não altera a PES e apenas limita o seu estudo, levando em consideração uma configuração pré-estabelecida para alguns átomos. Tal aproximação pode-se apresentar relevante tanto para adsorções físicas, quanto químicas.¹⁰² Porém, é importante salientar que trata-se de um modelo e, como tal, terá aplicabilidade em algumas situações e em outras não. Caberá a realização de testes e confronto entre dados com modelos mais abrangentes, como será discutido na seção 3.2.

2.6.4 Funções de Estado e Contribuições Vibracionais

A estimativa de funções de estado termodinâmicas macroscópicas por meio de cálculos de estrutura eletrônica de sistemas microscópicos, e muitas vezes extremamente diminutos, pode ser obtida por meio de ferramentas da mecânica/termodinâmica estatística.¹⁰³ Uma descrição com maior detalhes para sistemas em fase não condensada por ser obtido em ¹⁰⁴. Portanto, serão descritas aqui apenas algumas particularidades para sistemas em fase condensada, particularmente sólidos.

Devido à diminuição dos graus de liberdade de bases que compõem um sólido, a função partição total (Q), anteriormente dada por (Equação 113):

$$Q = q_{\text{translacional(trans)}} q_{\text{rotacional(rot)}} q_{\text{vibracional(vibr)}} q_{\text{eletrônica(electr)}}, \quad (113)$$

passará a ter como contribuições principais os fatores vibracionais e eletrônicos. Ou seja (Equação 114):

$$Q \approx q_{\text{vibr}} q_{\text{electr}}. \quad (114)$$

Tento como interesse no estudo de processos químicos o cálculo da energia livre de Helmholtz (A) envolvida (para uma dada temperatura T), tem-se duas grandezas fundamentais: a energia interna (U) e a entropia (S). Isto decorre da equação de estado (Equação 115):

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S, \quad (115)$$

onde U e S por sua vez apresentarão as seguintes contribuições (Equações 116 e 117):

$$U = U_{\text{vibr}} + U_{\text{electr}} \quad (113)$$

e

$$S = S_{\text{vibr}} + S_{\text{electr}}. \quad (114)$$

O termo vibracional, a exemplo de fases não condensadas, é derivado do modelo do oscilador harmônico rígido, porém as frequências incluídas no cálculos passam a ser oriundas de cálculos de fônons (Equação 118):

$$U_{vib} = \frac{N_A k_b}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \Theta_i |_{T=0} + N_A k_b \sum_{i=1}^{3N-6} \left\{ \frac{\Theta_i}{e^{\Theta_i/T} - 1} \right\} |_{T>0}, \quad (118)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann e a primeira parcélula representa a energia de ponto zero

e o termo $\Theta_i = \frac{\hbar \omega_i}{k_b}$. Já a contribuição eletrônica para a energia interna, de forma generalizada

é dada por (Equação 119):¹⁰⁵

$$E_{elctr} = \int g(\varepsilon) f \varepsilon d\varepsilon - \int g(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon, \quad (119)$$

em que $g(\varepsilon)$ refere-se ao DOS, f é a distribuição de Fermi e ε_F o seu respectivo nível de energia. A primeira parcélula portanto refere-se à bandas de condução eventualmente ocupadas e a segunda à bandas de valência ocupadas. Porém, para sistemas não metálicos ou para processos químicos tratados em uma única supercélula em que não ocorra nenhuma mudança significativa da distribuição eletrônica (ver seção 3.2), a contribuição eletrônica para a energia interna pode ser aproximada pela própria energia eletrônica DFT (Equação 120):

$$U \approx U_{vibr} + E_{DFT}. \quad (120)$$

De forma análoga à energia interna, utilizando também o oscilador harmônico como modelo, a contribuição vibracional para a entropia é dada por (Equação 121):

$$S_{vib} = \frac{N_A k_b}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \Theta_i |_{T=0} + N_A k_b \sum_{i=1}^{3N-6} \left\{ \frac{\Theta_i/T}{e^{(\Theta_i/T)-1}} - \ln(1 - e^{\Theta_i/T}) \right\} |_{T>0} \quad (121)$$

e a contribuição eletrônica novamente, de forma generalizada, pode ser representada por

(Equação 122):¹⁰⁵

$$S_{elctr} = -k_b \int g(\varepsilon) [f \ln f + (1-f) \ln(1-f)] d\varepsilon . \quad (122)$$

No estudo de processos químicos em que reagentes e produtos são representados em uma única supercélula e que não impliquem em mudanças drásticas da configuração eletrônica do sistema como um todo, mediante algum ganho de inexatidão, o termo acima pode ser desprezado (devido ao seu cancelamento na obtenção do ΔS) e passará a ser considerada somente a contribuição vibracional para a entropia.

2.7 CAMINHOS DE REAÇÃO E O MÉTODO NEB

O NEB (Nudged Elastic Band) é um método utilizado para a obtenção de caminhos de reação de energia mínima (MEP, *Minimum Energy Path*) entre duas conformações estruturais dadas, uma inicial (reagentes) e uma final (produtos).^{106,107} Serão abordados aqui alguns detalhes da forma como está implementado no pacote computacional Quantum ESPRESSO.⁹⁸

Como representado na Figura 13, dado um estado inicial e um final, podem ser definidas n imagens intermediárias (conjunto de coordenadas geométricas estáticas para o sistema) que terão suas geometrias modificadas de tal forma que as suas respectivas energias converjam para o MEP. Opcionalmente, as geometrias dos reagentes e produtos podem também serem otimizadas para mínimos locais.

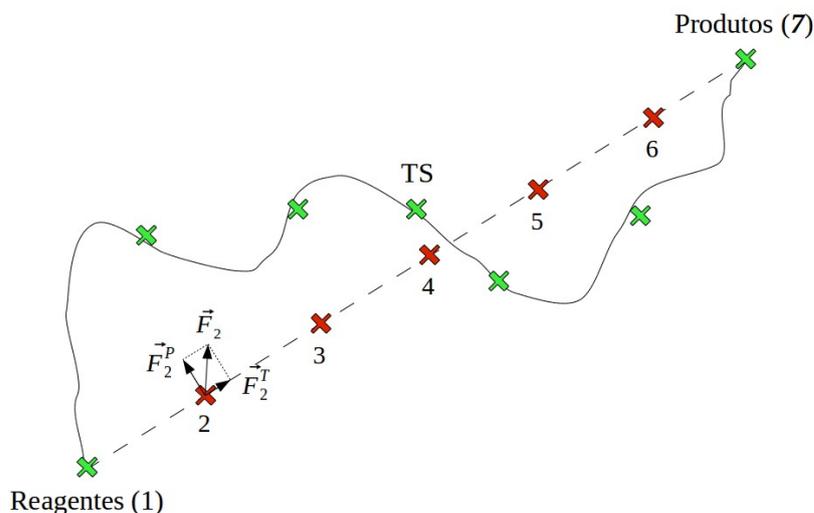


Figura 13 Representação bidimensional de uma hipersuperfície de energia potencial. Em vermelho estão indicadas 5 imagens intermediárias arbitrarias, como exemplo, e as respectivas conformações otimizadas em verde, segundo o método NEB, em direção ao caminho reacional.

Cada imagem i é modificada, utilizando o algoritmo de velocidade projetada de Verlet,¹⁰⁸ de acordo com a força total (\vec{F}_i , Figura 13) que atua sobre ela. Com exceção do estado de transição, esta é descrita por (Equações 122, 123 e 124):

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^T + \vec{F}_i^P, \quad (123)$$

$$\vec{F}_i^T = k_i (|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|) \vec{\tau}_i \quad (124)$$

e

$$\vec{F}_i^P = -\vec{\nabla} E(\vec{R}_i) - [\vec{\nabla} E(\vec{R}_i) \cdot \vec{\tau}_i] \vec{\tau}_i. \quad (125)$$

A força total (Equação 123) possui contribuições das componentes tangencial (F_i^T , Equação 124) e perpendicular (F_i^P , Equação 125) ao caminho. A componente tangencial (sob a direção do vetor $\vec{\tau}_i$, discutido adiante) é denominada força de mola. Nas iterações iniciais do cálculo, a constante de elasticidade k_i é mantida constante, com o objetivo de manter uma distribuição uniforme das imagens ao longo do caminho de reação. Após alguns ciclos, ao ser identificado uma imagem de maior energia, k_i passa a ser variável, como representado na Equação 126, para que ocorra uma maior densidade de imagens ao redor do TS (região de

maior interesse).

$$k_i = \begin{cases} k_{max} - \Delta k \left(\frac{E_{max} - E_i}{E_{max} - E_{ref}} \right), & \text{se } E_i > E_{ref} \\ k_{max} - \Delta k, & \text{se } E_i < E_{ref} \end{cases} \quad (126)$$

Nesta equação, E_i representa a maior das energias entre duas imagens conectadas pela constante de mola k_i , E_{max} representa um valor máximo de E_i , E_{ref} representa um valor de referência para a energia, usualmente a energia mais alta entre os pontos da extremidade do MEP (reagentes ou produtos). Os valores máximo e mínimo para a constante de mola, para os quais $\Delta k = k_{max} - k_{min}$, podem ser atribuídos arbitrariamente (uma ilustração hipotética para essas variáveis está representada na Figura 14).

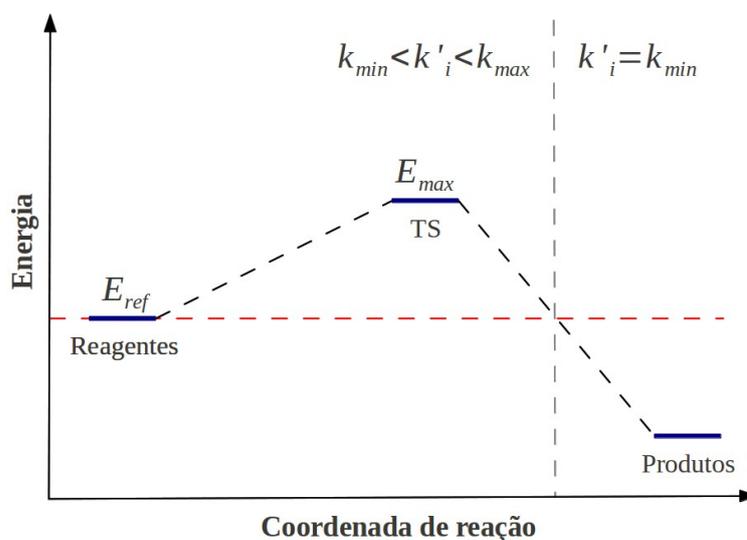


Figura 14 Definições das energias de referência e máxima utilizadas na Equação 126.

A contribuição perpendicular (Equação 125) refere-se à componente da força derivada da energia potencial ($-\vec{\nabla} E(\vec{R}_i)$) perpendicular à direção do caminho reacional, na posição R_i .

Ao ser identificada a imagem de maior energia (CI, *Climbing Image*), que poderá corresponder a um possível estado de transição (TS, Transition State), ocorre uma modificação na definição da força total, que passa a ser dada por (Equação 127):

$$\vec{F}_{imax} = -\vec{\nabla} E(R_{imax}) + 2\vec{\nabla} E(R_{imax})^T. \quad (127)$$

O termo $-\vec{\nabla} E(R_{imax})$ é responsável pela procura de um mínimo ao longo de qualquer direção. Já o termo $2\vec{\nabla} E(R_{imax})^T$ é responsável pela procurar de um máximo ao longo da banda elástica. Opcionalmente, a imagem de maior energia (CI) pode ser indicada previamente no arquivo de *input*.

Atualmente, o cálculo da grandeza $\vec{\tau}_i$ é dado por (Equação 128):

$$\vec{\tau}_i = \begin{cases} \vec{\tau}_i^+ = \vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i, & \text{se } E_{i+1} > E_i > E_{i-1} \\ \vec{\tau}_i^- = \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}, & \text{se } E_{i+1} < E_i < E_{i-1} \end{cases}. \quad (128)$$

Para os casos em que $E_{i+1} > E_i < E_{i-1}$ ou $E_{i+1} < E_i > E_{i-1}$ (Equações 129, 130 e 131):

$$\vec{t}_i = \begin{cases} \vec{t}_i^+ \Delta E_i^{max} + \vec{t}_i^- \Delta E_i^{min}, & \text{se } E_{i+1} > E_{i-1} \\ \vec{t}_i^+ \Delta E_i^{min} + \vec{t}_i^- \Delta E_i^{max}, & \text{se } E_{i+1} < E_{i-1} \end{cases}, \quad (129)$$

$$\Delta E_i^{max} = \max\{|E_{i+1} - E_i|; |E_{i-1} - E_i|\} \quad (130)$$

e

$$\Delta E_i^{min} = \min\{|E_{i+1} - E_i|; |E_{i-1} - E_i|\}. \quad (131)$$

Se uma imagem intermediária i possuir energia potencial superior ou inferior às vicinais, o vetor tangente ao caminho deverá ser ponderado pelas energias máxima (Equação 130) e mínima (Equação 131), como apresentado na Equação 129, para evitar problemas de convergência. Por fim, necessita apenas ser normalizado.

Com a formulação apresentada, pode-se obter caminhos de reação de significativa precisão, dependendo dos parâmetros utilizados, como por exemplo do número de imagens. A figura a seguir (Figura 15), adaptada de ¹⁰⁷, ilustra o caminho de reação obtido para a alocação de um átomo de alumínio adicional sobre uma superfície Al(100). Comparando o caminho de reação obtido com o método SD (Steepest Descent), partindo do ponto de sela, pode-se observar uma significativa proximidade entre este e o resultado NEB.

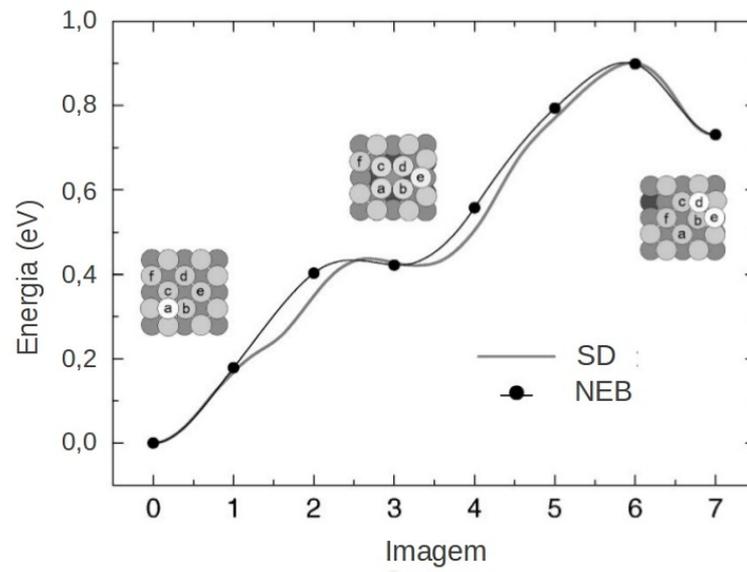


Figura 15 caminho de reação obtido para a alocação de um átomo de alumínio adicional sobre uma superfície Al(100).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISE EXPLORATÓRIA DA ADSORÇÃO DE ÍONS NITRÔNIO EM NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA CONTENDO DEFEITOS STONE-WALES

3.1.1 Introdução

Apesar de não possuírem organização tridimensional periódica, a utilização de cálculos empregando condições periódicas de contorno pode se mostrar de significativa importância para a obtenção de propriedades de SWNTs que possuam efeito deslocalizado, como a reprodução de intensidades espectroscópicas relativas Raman das bandas D e G.²⁵⁶⁷ Além disso, tal aproximação pode ainda evitar efeitos de borda causados pela saturação de estruturas finitas com hidrogênio nas extremidades, como a distribuição irregular de carga (apesar de espacialmente concentrada)¹⁰⁹ e a presença indesejada de seus respectivos modos vibracionais.⁶⁷

Como discutido no capítulo 1, as regiões de defeitos apresentam-se como uma importante alternativa à inércia química característica de CNTs *pristines*. Porém, do ponto de vista de modelagem computacional, a não ser que sejam utilizadas células unitárias com vetores de projeção significativamente grandes, as estruturas apresentarão uma densidade superficial de defeitos superior às apresentadas, de forma geral, por espécies sintetizadas de qualidade elevada e intermediária.⁴¹ Além disso, a desordem inerente à distribuição e disposição dos defeitos passam a ter um caráter mais organizado na representação de cristais. Os parâmetros de célula nesses modelos são determinados por meio de testes de convergência nas três direções do espaço cartesiano e serão discutidos a seguir.

A presente seção do trabalho tem como objetivo obter uma análise comparativa e exploratória das posições (átomos de carbono) de um defeito Stone-Wales que apresentam preferência energética pelo agente oxidante NO_2^+ , seja por meio da interação com um dos átomos de oxigênio ou por meio da interação com o átomo de nitrogênio.

3.1.2 Metodologia de Cálculo

A abordagem de cristais foi utilizada como implementado no pacote computacional Quantum Espresso (QE) ⁹⁸, utilizando o nível de teoria DFT com o funcional de troca-correlação GGA PW91 ¹¹⁰ e os elétrons internos sendo representados por um pseudopotencial *ultrasoft* de Vanderbilt ⁹³. No tocante aos testes de convergência, foram utilizados um conjunto de ondas planas e para a amostragem de pontos-k foram seguidos os critérios de Monkhorst-Pack ⁹⁴. Com o intuito de explorar a distribuição de densidade eletrônica sobre as estruturas, foi realizada uma análise de cargas, segundo o método de Bader ¹¹¹. Para fins de comparações envolvendo esta propriedade, foi realizado adicionalmente uma análise molecular populacional de Mulliken ¹¹². Para tal, os funcionais de troca-correlação PBEPBE ¹¹³ e PW91 ¹¹⁰ foram considerados, com a base de funções gaussianas 6-31G ¹¹⁴, como implementado no pacote computacional Gaussian 03 ¹¹⁵. Por fim, a proposta de um estado de transição para uma interação específica foi obtida segundo o método cinético NEB ¹¹⁶.

3.1.3 Modelo de Interação SWNT-SW+NO₂⁺

Os modelos químicos considerados nessa etapa consistem de duas células unitárias de SWNTs a(5,5), contendo 80 átomos de carbono cada. Uma das estruturas, denominada perfeita, possui os átomos posicionados hexagonalmente, de forma convencional (Figura 16a). Já a outra contém um defeito topológico, que pode ser compreendido como uma rotação de 90° de um par de átomos de carbono (defeito Stone-Wales 5-7-7-5; Figura 16b).

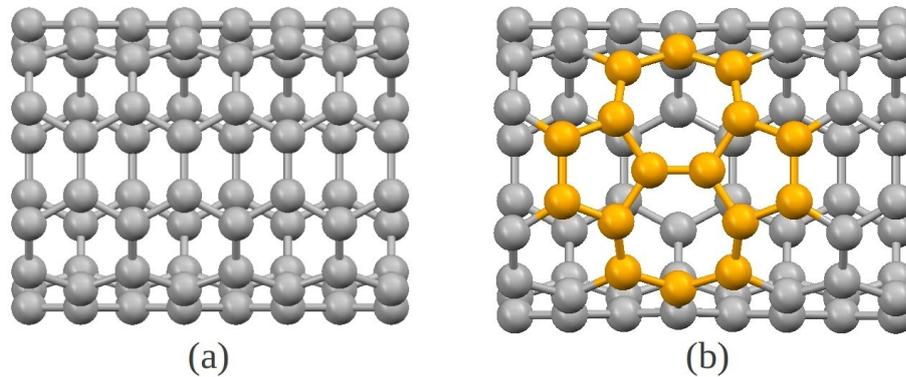


Figura 16 Células unitárias arbitrárias consideradas para um a(5,5) perfeito (a) e um contendo defeito Stone-Wales 5-7-7-5 (em dourado) (b).

A Figura 17 ilustra uma representação esquemática da célula unitária. Trata-se de um sistema tetragonal, no qual os parâmetros de rede a e b (Figura 17a) ortogonais ao eixo de simetria translacional do tubo, possuem normas iguais a 20 \AA . Como pode ser observado, este valor é ocupado por 7 \AA do diâmetro da nanoestrutura e o restante considerado vácuo. No presente contexto, esta expressão refere-se a uma região desprovida de átomos, porém tratada quanticamente pela base de ondas planas. A maioria dos programas de geração de disposições espaciais atômicas de partida utilizam o centro de massa das estruturas como a origem do sistema de coordenadas. Para normalizar a sua posição dentro das células, foi escrita uma rotina em Fortran 90 (rotinas semelhantes serão codificadas ao longo do texto como *in-house*) que, dado um arquivo de entrada contendo coordenadas atômicas em diversas posições possíveis, ela produz como saída um arquivo contendo as posições atômicas no primeiro octante do sistema cartesiano (Figura 17a). O parâmetro de rede c , de norma inicial igual a 10 \AA , como representado na Figura 17b, teve este valor otimizado para cada sistema específico.

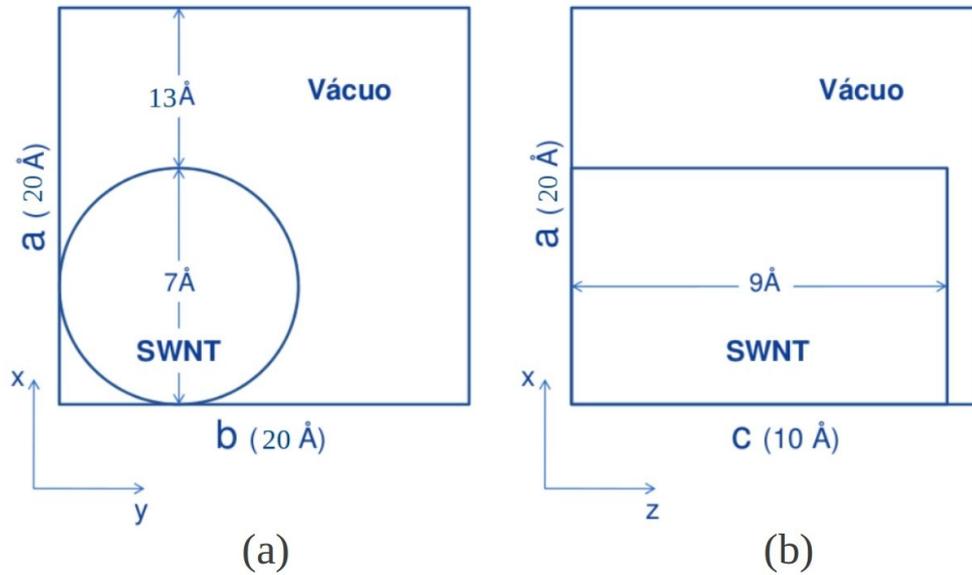


Figura 17 Representação esquemática das células unitárias consideradas para os sistemas estudados contendo informações sobre os planos transversal (a) e longitudinal (b) da rede tetragonal.

A Figura 18 ilustra o arranjo periódico formado com os parâmetros da célula unitária.

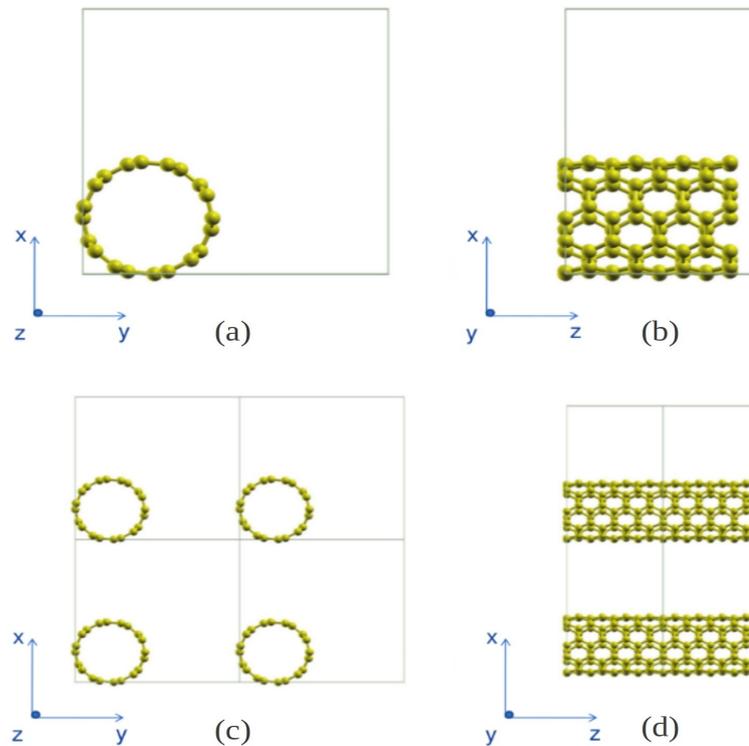


Figura 18 Disposições tridimensionais da célula unitária sobre os planos transversal (a) e longitudinal (b) e suas respectivas projeções translacionais (c) e (d).

Em relação à participação do reagente NO_2^+ , a construção dos moledos teve início com a formação de estruturas de partida, como mostrado na Figura 19, sobre os pares de átomos de carbono C1-C2, C1-C6 e C1-C10, para a estrutura perfeita, e C6-C7, C7-C8, C8-C9, C9-C10, C2-C8 e C1-C2, para o defeito Stone-Wales. Os programas que possibilitam a manipulação das estruturas de CNTs já os fazem considerando o eixo do tubo como sendo o eixo translacional z no espaço direto. Porém, ao ser adicionado qualquer espécie química a estas estruturas, os programas as reorientam fazendo com que frequentemente o eixo z não permaneça colinear ao eixo da nanoestrutura (direção de simetria translacional). Para contornar esse problema, foi escrito um conjunto de rotinas, em *Fortran 90*, que permitem reorientá-las no espaço de forma desejada. A peculiaridade destas rotinas é que elas não adequam as posições atômicas a um sistema de coordenadas fixas e sim criam novos sistemas de coordenadas de forma desejada, relativos às estruturas, através do método de mudança de base em espaços vetoriais¹¹⁷.

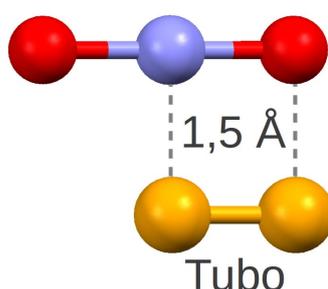


Figura 19 Representação geral da interação inicial entre o íon nitrônio e pares de átomos de carbono de SWNTs, o que deu origem a diferentes estruturas de input.

Por fim, uma vez criados os sistemas de *input*, estes foram submetidos a otimizações de geometria, buscando a obtenção de mínimos de energia locais.

3.1.4 Testes de Convergência

Tanto para as estruturas SWNTs isoladas, quanto para as estruturas híbridas SWNT---NO₂⁺, a sequência de trabalho que antecede o cálculo de qualquer propriedade é mostrada na Figura 20.

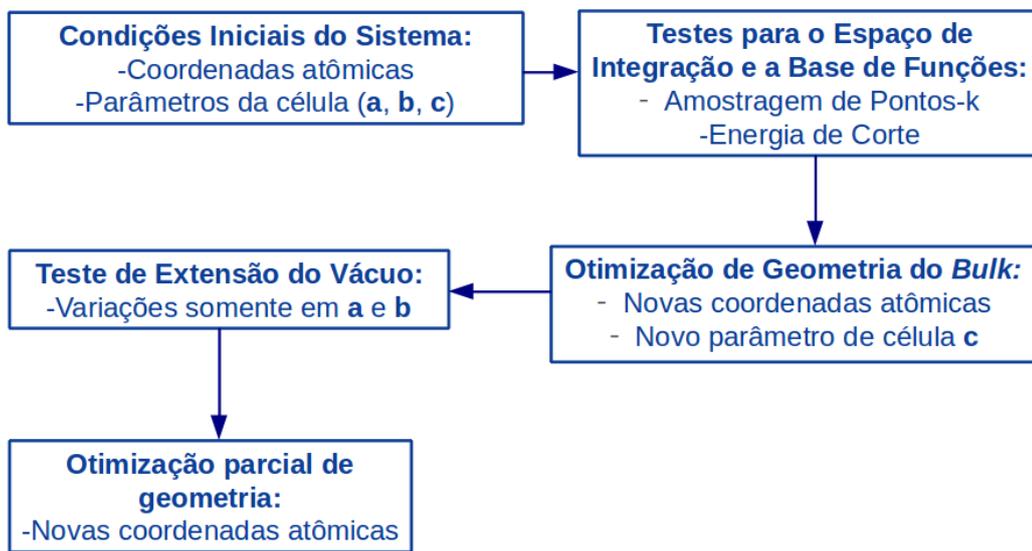


Figura 20 Sequência de trabalho precedente à cálculos de pós-processamentos.

Inicialmente são fornecidos os valores de cada coordenada atômica das nanoestruturas isoladas (geradas por meio de rotinas disponíveis em ³³) e dos parâmetros de rede a , b e c , escolhidos arbitrariamente. Os valores dos parâmetros iniciais foram de $a = b = 20$ Å. Tal magnitude foi escolhida por possibilitar um significativo afastamento entre as estruturas no plano $a \times b$. O valor inicial do parâmetro c foi de 10 Å, pois este permite a manutenção dos hexágonos convencionais formados por átomos de carbono, através da projeção da célula unitária na direção c , como pode ser observado na Figura 18d.

O passo seguinte refere-se à amostragem de pontos-k sobre o espaço de integração na primeira zona de Brillouin. Trata-se de uma pesquisa univariada (em x , y e z , separadamente) da energia total para cada sistema, por meio de cálculos SCF, em função do número de pontos-k utilizados (dado por um vetor tridimensional formado por números naturais). No algoritmo de teste, eles são utilizados em ordem crescente, segundo o critério de Monkhorst-Pack ⁹⁴, até o ponto em que a energia tenda a ser constante. Foram utilizados os seguintes

intervalos de busca: k_x e $k_y=0,1,\dots,5$ e $k_z=0,1,\dots,8$. O ponto $k_x=k_y=k_z=0$ refere-se à integração somente no ponto Γ (gama, origem da primeira zona de Brillouin). A figura a seguir indica a tendência mostrada pelos valores (Figura 21).

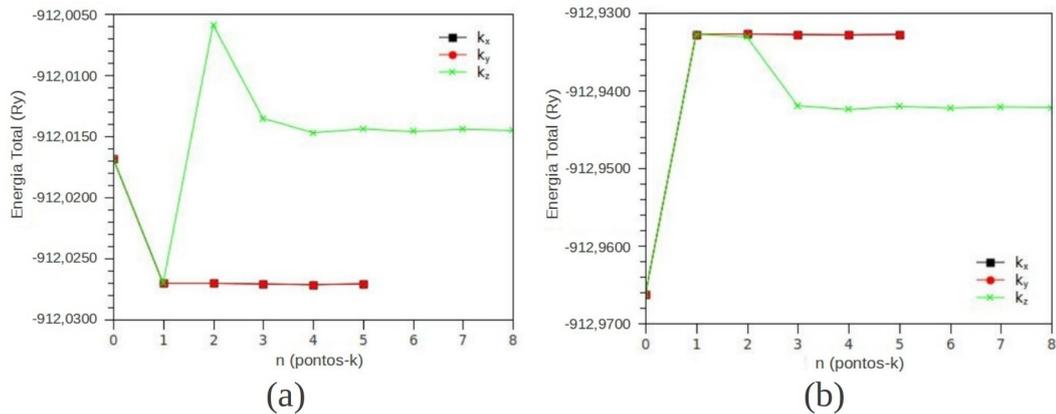


Figura 21 Testes de amostragem de pontos-k realizados para o a(5,5) perfeito (a) e para o a(5,5)-SW (b).

Como pode ser observado, tanto para o a(5,5) perfeito, quanto para o contendo o defeito SW, os números de ponto-k $1 \times 1 \times 5$ ($k_x \times k_y \times k_z$) possibilitam uma pequena variação da energia e, portanto, serão utilizados no teste da energia da corte. As oscilações na energia total em função do número de pontos-k vêm do fato desta relação não ser variacional. Para este teste de amostragem foram desenvolvidas algumas rotinas *in-house*, que facilitam o trabalho técnico, com as seguintes características: é fornecido como entrada um arquivo de *input* de referência do programa pw.x⁹⁸ com o número de pontos-k omitidos. Um *script shell*, em linguagem *bash*, abre uma janela gráfica, criada através da biblioteca *Zenity*, na qual são inseridas as informações do valor inicial para o número de ponto-k (superior a 1), o passo (de quanto os números serão acrescidos), o número total de pontos (quantos conjuntos de pontos-k diferentes serão testados) e a orientação (k_x , k_y ou k_z). Uma vez confirmada pelo usuário estas informações, o *script* cria um sub-diretório dentro do diretório atual com todos os *inputs* automaticamente gerados e os submete. Uma vez finalizado todos os cálculos, um novo *script shell* (também em *bash*) recolhe os dados de energia e os apresenta automaticamente na forma de um gráfico, gerado por meio da ferramenta *Gnuplot*. Como representado na Figura 20, o próximo passo é efetuar o teste da energia de corte. Trata-se do ajuste da base de funções de ondas planas, específico para cada sistema, por meio da avaliação da energia total, obtida pelo

processo SCF, como função da contribuição da energia cinética eletrônica. A figura a seguir (Figura 22) ilustra os resultados obtidos para os sistemas a(5,5) e a(5,5)-SW. Pode-se considerar que, para ambos os casos, um valor de energia de corte adequado seria o de 22 Ry, pois, a partir dele, a energia total matem-se praticamente constante. A tendência assintótica decrescente mostrada no gráfico (Figura 22) evidencia o caráter variacional da energia total em relação a base de funções de ondas planas utilizadas. A exemplo do teste de amostragem de pontos-k, foram criados alguns *scripts*, também em bash, que possibilitam a criação de *inputs*, submissão, coleta de dados e geração automática de gráficos a partir dos resultados.

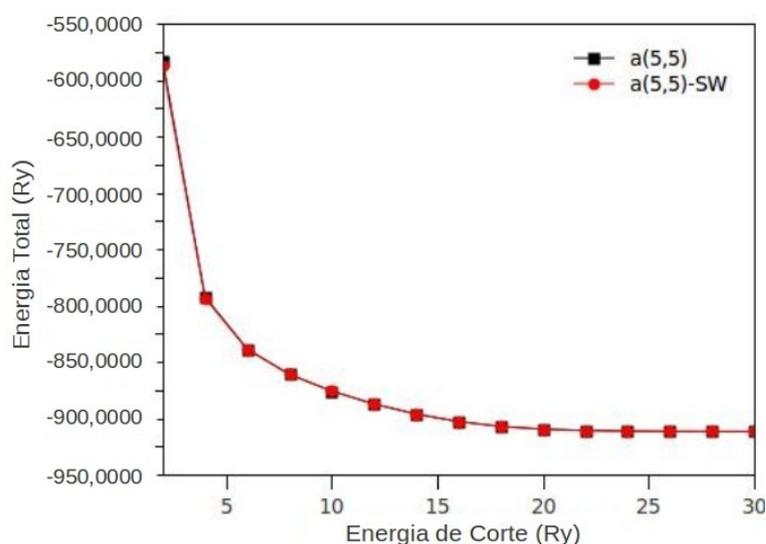


Figura 22 Testes de energia cinética de corte realizados para o a(5,5) perfeito (linha preta) e para o a(5,5)-SW (linha vermelha).

Finalizados os testes de convergência da energia total e da amostragem de pontos-k, efetuou-se as otimizações de geometria tanto das coordenadas atômicas internas, quanto do parâmetro de rede c . Para tal fim, foram adotados os critérios de convergência padrão para a energia total, de $1,0 \times 10^{-4}$ Ry átomo $^{-1}$, e para os componentes da força sobre cada átomo, de $1,0 \times 10^{-3}$ Ry a_0^{-1} . A otimização do parâmetro de rede c tem como objetivo possibilitar que as coordenadas atômicas sejam adequadas na interface entre as projeções da célula unitária ao longo do eixo do tubo. O valor ideal de c obtido foi de $\sim 9,9$ Å para todos os sistemas.

A etapa seguinte refere-se ao teste de vácuo. Neste, a magnitude dos parâmetros de rede \vec{a} e \vec{b} são testados de forma univariada até que se obtenha um valor da energia total

SCF tenda ser constante. Para a estrutura a(5,5)-SW a convergência foi alcançada para o valor assumido inicialmente de 20 Å para os parâmetros a e b . Porém, para a estrutura a(5,5) perfeita, estes valores mostraram ainda alguma oscilação, o que foi desconsiderado no presente trabalho, em virtude do alto custo computacional de se tratar uma célula demasiadamente grande, devido à presença de funções de base mesmo nas posições de ausência de átomos (vácuo). Portanto, para os parâmetros de rede ortogonais ao eixo do tubo, foi assumido o mesmo valor descrito anteriormente, de 20 Å.

Por fim, como representado na Figura 19, foram realizadas otimização de geometria no que diz respeito apenas às coordenadas atômicas, com o objetivo de adequá-las aos novos parâmetros de rede e obter um posicionamento mais adequado para o agente oxidante NO_2^+ sobre a nanosuperfície.

3.1.5 Análise Estrutural

Na Figura 23 estão representadas o conjunto de posições espaciais das espécies originárias da rotina de otimização de geometria, partindo do esquema presente na Figura 19 sobre diferentes pares de átomos de carbono. Para o a(5,5) perfeito (codificado como ST1), foram obtidas as estruturas ST2 e ST3. Para tal, o íon nitrônio foi posicionado sobre os pares de átomos C1-C2, C1-C6 e C1-C10. Todas as geometrias obtidas mostraram-se semelhantes e a resultante da interação entre o NO_2^+ e o par de átomos C1-C6 está representada como ST2 na Figura 23. A estrutura ST3 é fruto da otimização de geometria da estrutura inicial contendo o cátion linear posicionado de forma perpendicular ao centro de massa formado pelo anel de átomos -C1-C6-C7-C8-C9-C10-, também a uma distância de 1,5 Å. Para a espécie a(5,5)-SW (ST4; Figura 23), as estruturas otimizadas representadas por ST5, ST6, ST7, ST8, ST9 e ST10 foram obtidas com a interação do íon nitrônio sobre os pares de átomos de carbono C6-C7, C7-C8, C8-C9, C9-C10, C2-C8 e C1-C2, respectivamente. As espécies ST11 e ST12 foram obtidas a partir da otimização de geometria com o íon NO_2^+ inicialmente posicionado a 1,5 Å sobre o centro de massa dos anéis -C2-C5-C6-C7-C8- e -C1-C2-C5-C4-C3-C16-C15-, respectivamente.

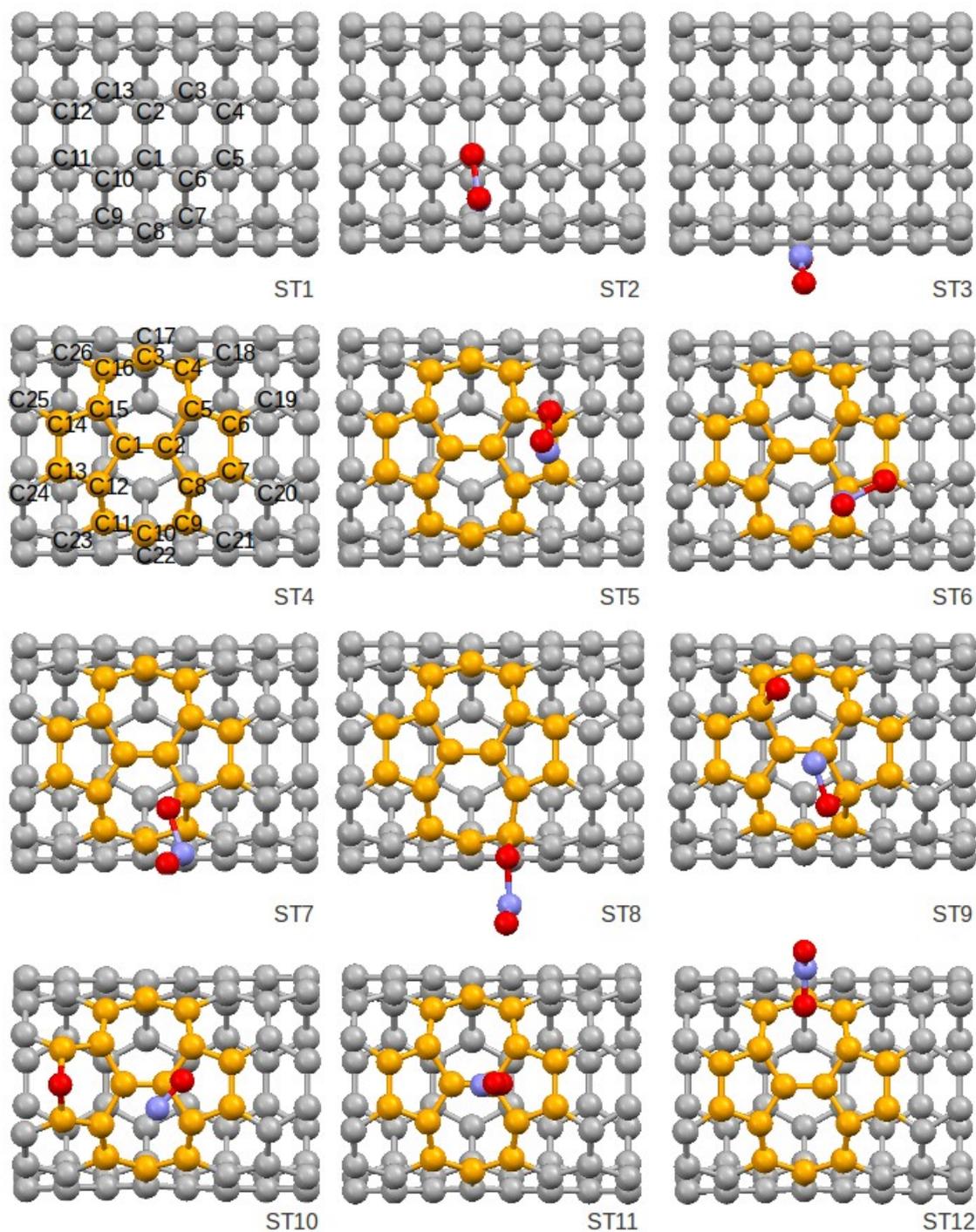


Figura 23 Estruturas otimizadas segundo o esquema apresentado na Figura 19 sobre diferentes pares de átomos.

As tabelas a seguir (Tabelas 2 e 3) contêm distâncias de ligações, ângulos e diedros selecionados para as espécies presentes na Figura 23. Inicialmente, pode-se observar que a

interação dos SWNTs com o íon NO_2^+ , para o a(5,5) perfeito, não implica em nenhuma modificação significativa das distâncias médias de ligação C-C (r_{CC}), ficando estas em torno de 1,43-1,44 Å (Tabela 2). Porém, as distorções estruturais na região dos anéis de cinco e sete átomos de carbono nas estruturas do a(5,5) contendo defeito é mais pronunciada, como pode ser observada na maior faixa de distâncias médias apresentadas ($r_{\text{CC}}(\text{SW})$) de 1,41-1,44 Å (Tabela 3), para as estruturas de ST4 a ST12. A exemplo da estrutura ST3 (ver Tabela 2), a interação apenas física do íon nitrônio nas espécies ST11 e ST12 acarretou em uma suave contração, de 0,01 Å, nas distâncias médias de ligação C-C na região do defeito SW (Tabela 3). Apesar de pouco pronunciado, este comportamento mostrou-se como a seguinte regra: para interações químicas a(5,5) ou a(5,5)-SW --- NO_2^+ não há alterações nas distâncias médias de ligações C-C ou estas são aumentadas. Já para interações físicas ocorre uma diminuição destas ligações (r_{CC} para o a(5,5) e a(5,5)-SW; ver Tabelas 2 e 3). Um fato curioso é que, para a metodologia teórica considerada, com exceção da espécie ST9, todas as demais ligações SWNT--- NO_2^+ ocorrem pelo par atômico C-O (Figura 23). Isto destoa significativamente dos processos habituais envolvendo anéis aromáticos e íons nitrônio, sendo que para estes casos ocorrem processos de nitração, com a formação da ligação C-N. Pode-se observar nas Tabelas 2 e 3 que a formação da ligação C-O acarretou em uma passagem do caráter sp^2 para sp^3 dos respectivos átomos de carbono das nanoestruturas. Estes processos de interação fizeram com que as distâncias médias de ligação entre o carbono da adição e seus primeiros vizinhos aumentassem e ficassem entre 1,49 e 1,52 Å (Tabelas 2 e 3), para as espécies ST2, ST5, ST6, ST7 e ST8, o que indica ligações simples C-C. Além disso, estas mesmas espécies apresentaram a distância de ligação C-O entre 1,47 e 1,49 Å, o que também indica uma ligação simples. Também para as mesmas estruturas, os processos de interação SWNT--- NO_2^+ implicaram, de forma generalizada, em um aumento (enfraquecimento) da ligação O-N (em $\text{C}_{\text{SWNT-O-N}}$) de 1,14 para 1,53-1,54 Å. Já para o outro oxigênio do grupo nitrônio foi calculado um pequeno aumento de 1,14 para 1,17 Å, em todos os casos. Portanto, como discutido por Gerber *et al.* ⁷⁴, o processo de enfraquecimento de uma das ligações $[\text{O-N-O}]^+$ poderia levar a um processo de transferência de um de seus oxigênios para a nanoestrutura e despreendimento do íon NO^+ (esta discussão será retomada na passagem relativa à análise de cargas de Bader). Tal consideração já foi parcialmente observada para a geometria otimizada ST9 e observada em totalidade para a ST10. Para a primeira, como observado na Figura 23, o posicionamento do íon NO_2^+ sobre os pares de átomos C2-C8 na estrutura de partida no

processo de otimização levou à transferência de um dos oxigênio do íon para o carbono C15 do tubo e à formação das ligações C2-N1 e C8-O2. O comprimento de 1,38 Å para a ligação C15-O implica em uma ligação forte. A distância de ligação N1(C2)-O2(C8) de 1,40 Å também para a espécie ST9, em detrimento do valor inicial de 1,14 Å, implica em um enfraquecimento desta e a formação do anel -C2-C8-O2-N1-. Do ponto de vista reacional, a estrutura ST10 mostrou-se como a mais interessante. Ela está de acordo com as proposições iniciais, para nanoflakes, de Gerber *et al.*⁷⁴, sobre a transferência de oxigênio para o tubo e o desprendimento de NO⁺. Assumindo como estrutura de partida na otimização de geometria o íon nitrônio sobre os pares de átomos de carbono C1-C2, como indicado na Figura 19, o algoritmo de minimização da energia leva a um poço local na hipersuperfície de energia potencial, no qual há a presença de uma ligação C13-O1-C14, do tipo éter, e a liberação de NO^{x+} (Figura 23). Como pode ser observado na Tabela 2, a distância de ligação N1-O2 na molécula desprendida passa a ser de 1,15 Å, levemente superior ao respectivo valor para o NO₂⁺ isolado (1,14 Å), indicando uma fraca interação com o tubo.

Tabela 2 Distâncias de ligação (r, em Å), ângulos (<) e diedros (d, em graus) para as espécies de ST1 a ST3, presentes na Figura 23.

Grandezas	Estruturas		
	ST1	ST2	ST3
r _{CC}	1,44	1,44	1,43
r _{C1C}	1,44	1,52	1,44
r _{C1O1}		1,49	3,75
r _{O1N1}		1,53	1,23
r _{N1O2}		1,17	1,22
< _{CC1C}	118,9	110,8	118,9
< _{CC1O1}		108,0	
< _{C1O1N1}		110,6	115,6
< _{O1N1O2}		109,7	131,4
d _{C2C1O1N1}		171,3	1,4
d _{C1O1N1O2}		179,7	172,6
d _{C2C6C10C1}	12,1	34,5	11,9

Tabela 3 Distâncias de ligação (r, em Å), ângulos (<) e diedros (d, em graus) para as espécies de ST4 a ST12, presentes na Figura 23.

Grandezas	Estruturas								
	ST4	ST5	ST6	ST7	ST8	ST9	ST10	ST11	ST12
r _{CC}	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43
r _{C1C2}	1,31	1,32	1,32	1,30	1,33	1,36	1,32	1,31	1,31
r _{C2C}	1,39	1,38	1,38	1,40	1,39	1,44	1,39	1,38	1,38
r _{C6C}	1,41	1,52	1,42	1,40	1,40	1,40	1,40	1,41	1,41
r _{C7C}	1,41	1,43	1,49	1,42	1,40	1,41	1,40	1,41	1,41
r _{C8C}	1,41	1,41	1,43	1,50	1,43	1,49	1,41	1,41	1,41
r _{C9C}	1,44	1,44	1,44	1,46	1,51	1,45	1,43	1,43	1,43
r _{C15C}	1,41	1,41	1,41	1,41	1,42	1,5	1,42	1,41	1,41
r _{CC(SW)}	1,42	1,43	1,42	1,42	1,42	1,43	1,44	1,41	1,41
r _{CO1}		1,48	1,49	1,47	1,49	1,38		3,72	3,88
r _{O1N1}		1,54	1,53	1,54	1,53	2,62	4,02	1,23	1,23
r _{N1O2}		1,17	1,17	1,17	1,17	1,40	1,15	1,22	1,22
< _{CC(O1)C}		108,2	108,0	107,1	113,6	105,6			
< _{CC(O2)C}						112,1			
< _{CC(N1)C}						116,5			
< _{CCO1}		110,6	110,9	111,3	108,5	113,1			
< _{CCO2}						105,2			
< _{CCN1}						100,8			
< _{CO1N1}		112,0	112,3	110,1	109,7			145,6	
< _{O1N1O2}		109,8	109,8	109,6	109,9			130,9	131,1
< _{C2N1O2}						92,1			
< _{C8O2N1}						91,2			
< _{C1C2N1}							78,6		
< _{C1C2O2}							88,5		
< _{C12C1C15}							121,6		
< _{C1C12C13}							109,2		
< _{C1C15C14}							109,2		
< _{C12C13O2}							116,2		
< _{C15C14O2}							116,2		
< _{C13O1C14}							102,4		
d _{C2N1O2C8}						11,7			

$d_{C1C2O2N1}$										48,6		
$d_{C2C8O2N1}$										102,8		
$d_{CuCvO1N1}$	1.9 ^a	2.4 ^b	168.9 ^c	169.1 ^d							5.1 ^e	106.9 ^e
$d_{CO1N1O2}$	177,7	177,1	179,0	179,0							178.1 ^f	176.9 ^g
$d_{CwCxCyCz}$	38.5 ^h	39.2 ⁱ	42.4 ^j	36.0 ^l	20.3 ^m							
										31.7 ⁿ		
										44.3 ^o		

(u,v) : a:(7,6), b: (8,7), c: (2,8), d: (8,9), e: (1,2). f: C=C2; g: C=C3. (w,x,y,z): h: (5,19,7,6), i: (6,20,8,7), j: (2,7,9,8), l: (8,21,10,9), m: (1,5,8,2), n: (2,7,9,8), o: (1,14,16,15).

3.1.6 Análise de Carga

A Tabela 4 permite avaliar as estruturas e processos representados na Figura 23 através das cargas atômicas. É importante salientar que não há de fato cálculos de interação entre um SWNT neutro e uma espécie NO_2^+ carregada, mas sim cálculos de sistemas $[SWNT---NO_2]^+$, cuja carga total é 1+. Portanto, a densidade eletrônica em cada região do espaço é provida pelos cálculos SCF, que distribui a carga eletrônica total em posições apropriadas para o sistema.

Tabela 4 Cargas atômicas de Bader para as espécies presentes da Figura 23.

Átomo	Cargas u.a.											
	ST1	ST2	ST3	ST4	ST5	ST6	ST7	ST8	ST9	ST10	ST11	ST12
C1	-0,3	0,4	0,0	0,4	1,5	1,5	1,6	-1,2	2,8	-1,3	1,6	1,3
C2	0,1	0,0	-0,1	-1,6	-1,7	-1,3	-1,8	1,3	-1,2	1,6	-1,5	-1,5
C3	0,0	0,2	0,2	-0,2	0,3	-0,2	0,3	0,4	0,0	0,0	-0,3	-0,3
C4	0,1	0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,1	-0,1	0,3
C5	-0,3	0,1	0,0	-0,1	1,3	-1,3	-1,1	-0,1	1,4	1,3	1,7	-1,6
C6	0,4	-1,6	0,2	0,2	-2,2	0,0	3,0	1,4	-2,7	0,0	-2,9	0,1
C7	-0,3	1,2	0,0	2,9	-0,7	0,5	-1,6	-3,0	1,6	0,9	-0,1	-0,3
C8	0,2	0,3	0,5	-1,5	1,4	-0,5	0,5	1,6	0,4	0,9	-1,5	0,2
C9	-0,3	1,2	0,0	-0,2	0,0	0,3	0,1	0,6	0,4	-1,4	-0,1	-1,4

C10	0,4	-1,3	0,2	0,2	0,2	0,0	0,2	-0,4	0,0	-0,1	0,3	0,3
C11	-0,3	-0,3	0,0	-0,2	-0,3	-0,1	-1,5	0,0	-0,3	0,1	-0,1	-1,4
C12	0,1	0,0	-0,1	1,5	-1,1	1,2	1,2	0,1	0,0	1,2	1,3	0,2
C13		0,2	0,2	0,1	1,1	-2,8	-1,1	1,3	-1,2	-2,1	0,0	-0,3
C14				-1,7	-2,7	0,0	-2,7	-1,8	-1,5	-0,9	-2,9	1,2
C15				2,8	1,6	1,3	1,5	0,3	1,2	1,5	1,6	-1,5
C16				-0,2	-0,3	0,2	-0,4	-0,2	-0,1	-0,1	-0,1	0,3
C17				0,0	0,0	-0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
C18				-0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	-0,2	-0,3
C19				0,3	2,8	1,1	-2,6	-1,4	2,8	-1,2	2,9	1,7
C20				-1,4	-1,1	0,3	1,4	1,4	-0,3	-0,1	1,4	2,7
C21				0,1	0,0	0,0	-0,3	-0,3	-0,3	-0,1	0,2	0,0
C22				-0,1	-0,1	0,2	-0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	-0,1
C23				0,1	0,0	0,1	0,0	-0,2	0,0	0,0	0,2	0,0
C24				-2,8	1,8	1,7	1,5	-1,5	0,3	1,2	-1,5	2,8
C25				0,2	2,8	-2,9	1,2	1,5	2,8	-0,1	2,9	0,6
C26				-0,1	0,1	0,1	0,1	-0,1	0,3	-0,2	0,0	-0,3
O1 ^a		-0,8	-0,4		-0,6	-0,7	-0,8	-0,8	-1,3	1,7	-0,4	-0,4
O2		-1,8	-0,4		-0,3	-1,7	-1,8	-1,7	-0,5	-1,6	-0,4	-0,5
N1		1,9	0,8		-0,3	1,9	2,0	1,9	0,0	-1,5	0,7	0,8
Soma (NO ₂ ^x) ^b		-0,6	-0,1		-1,3	-0,5	-0,6	-0,6	-1,9	-1,3	-0,1	-0,1

a: O átomo de oxigênio codificado com o número 1 será aquele que estiver ligado covalente à nanoestrutura (ou mais próximo dela para as interações físicas), exceto para a estrutura ST9 (ver Figura 23), que será aquele ligado ao carbono C15.

b: Distribuição de cargas no íon nitrônio isolado: [O($\sim 0 e$)-N($\sim 1 e$)-O($\sim 0 e$)]⁺.

Inicialmente, pode-se observar na Tabela 4 que, para os casos em que não há adsorção química, como nas estruturas ST3, ST11 e ST12 (ver Figura 23), a carga total sobre a espécie NO₂^{x+} passa a ser praticamente nula, em torno de $-0,1 e$. Ou seja, uma vez considerado o sistema [SWNT---NO₂]⁺, para SWNT=a(5,5) ou a(5,5)-SW, se não houver interação química entre as respectivas espécies e para a metodologia teórica utilizada, a carga positiva unitária se localizará sobre os átomos de carbono do tubo, que será orbitado pela espécie NO₂ neutra. Para as espécies de ST5-ST8, em que há interação química e as ligações [O-N-O]^{x+} são mantidas, os íons nitrônio apresentaram cargas eletrônicas calculadas negativas, variando de

-0,5 a -1,3 e . Ou seja, para estas interações, admitindo que seja exercido trabalho para trazer íons NO_2^+ até posições específicas dos tubos, as nanoestruturas transfeririam a eles cargas de no mínimo -1,5 e . Outro dado relevante é que, para as espécies mencionadas, os átomos de carbono ligados aos oxigênios dos íons apresentam carga positiva de 0,5 a 0,6 e , sendo que a única exceção é a estrutura ST5, para a qual estranhamente a carga calculada sobre o respectivo carbono é de -2,2 e .

No quadro de estruturas mostrados na Figura 23, duas delas se destacam no contexto de oxidação e futura geração de grupos funcionais oxigenados. Na espécie ST9, como discutido na seção de dados estruturais, a geometria de input do íon NO_2^+ posicionado sobre os pares de átomos C2-C8 é rompida, o que dá origem a um átomo de carbono sp^3 (C15), de carga atômica 1,2 e , ligado a um átomo de oxigênio, de carga -1,2 e . Nesta posição, portanto, o processo de otimização de geometria deu origem a um grupo R-O^- , o que seria passivo de formação de uma hidroxila no meio ácido. A quebra do íon nitrônio deu origem também a um anel formado pelos átomos -C2-C8-O2-N1-, cuja carga do grupo NO calculada é de -0,6 e , com o átomo de nitrogênio praticamente neutro. A espécie ST10, segundo Gerber *et al.*⁷⁴, seria a mais interessante de todas. Nela, o mínimo local na hipersuperfície de energia potencial refere-se à transferência de oxigênio do íon nitrônio para a nanoestrutura, com o desprendimento da espécie NO^{x+} . Cabe ressaltar que, assim como na formação do grupo R-O^- na espécie ST9, a quebra da ligação C13-C14 e a formação do grupo éter C13-O1-C14 na espécie ST10, pode ser um indício de uma possível etapa inicial de formação de grupos funcionais oxigenados em SWNTs. Após a formação desta ligação a carga no oxigênio O1 passou a ser de 1,7 e e de seus carbonos vizinhos de -0,9 e -2,2 e . A estranheza nas cargas atômicas dessa estrutura encontra-se nos respectivos valores para a espécie NO. O somatório das cargas atômicas calculadas apresenta valor igual a -3,1 e . Ou seja, para a geometria de input considerada, o mínimo local de energia seria obtido para a presença de um íon NO^{-3} não ligado covalentemente ao tubo. Este resultado parece um pouco absurdo levando em conta que, para o sistema total $[\text{SWNT}---\text{NO}_2]^+$, a espécie ST10 oxidada deveria apresentar uma carga de aproximadamente +4 e .

Por fim, outro dado importante surge com o cálculo do somatório das cargas de Bader sobre os átomos de carbono constituintes do defeito SW (q_{SW}). Este valor foi retomado na Tabela 5 para compará-lo com os de outros sistemas e metodologias. Pode ser observado que, para a aproximação molecular, tanto na metodologia PBEPBE, quanto na PW91/6-31G, a

carga total na região de defeito é praticamente nula, independente da espécie de menor (a(5,5)), ou maior diâmetro (a(7,7)), e maior ou menor extensão do modelo químico, $C_{80}H_{20}$ e $C_{120}H_{20}$ ou $C_{112}H_{28}$ e $C_{168}H_{28}$, respectivamente. A única exceção ocorre para o modelo a(5,5) $C_{120}H_{20}$, com a metodologia PBE/PBE/6-31G, com valor q_{SW} igual a 0,4 e, ainda assim relativamente baixo. Estes valores calculados destoam significativamente da carga de 2,3 e, apresentado pela metodologia PBC-PW91. Dado as diferentes variáveis assumidas e os baixos valores obtidos, discrepantes em relação ao modelo PBC, passa a existir uma indicação de que a repetição periódica da carga da célula (para as respectivas dimensões estruturais) é indesejada e faz-se necessário a utilização de estratégias de correção de carga. Diferentes metodologias poderiam ser empregadas e tais correções poderiam diminuir o efeito de interações eletrostáticas espúrias entre os sítios carregados e a sua consequente propagação periódica, nos valores da energia total e do potencial SCF¹¹⁸⁻¹²⁰.

Tabela 5 Somatório das cargas dos átomos de carbono que constituem defeitos SW em diferentes estruturas, sob diferentes abordagens teóricas.

	Cargas (u.a.)								PBC-PW91 ^b
	PBE/PBE ^a				PW91 ^a				
	a(5,5)		a(7,7)		a(5,5)		a(7,7)		
	$C_{80}H_{20}$	$C_{120}H_{20}$	$C_{112}H_{28}$	$C_{168}H_{28}$	$C_{80}H_{20}$	$C_{120}H_{20}$	$C_{112}H_{28}$	$C_{168}H_{28}$	
q_{SW}	0,0	0,4	0,1	0,1	0,0	-0,1	0,0	-0,1	2,3

a: Cálculos, segundo abordagem molecular, realizados no pacote computacional Gaussian 03, com a base de funções 6-31G (cargas atômicas de Mulliken).

b: Cargas atômicas de Bader.

3.1.7 Análise Energética

Do ponto de vista energético, cada SWNT oxidado presente na Figura 23 (SWNTox) possibilitou o cálculo da energia envolvida na formação destas espécies, como mostrado na Equação 132:

$$\Delta E = E(\text{SWNT}_{\text{ox}}) - [E(\text{SWNT}) + E(\text{NO}_2^+)]. \quad (132)$$

Na Tabela 6 estão presentes as diferenças de energia total calculadas mediante esta equação. É desejado que os valores sejam analisados dentro da série e não de forma absoluta. Pode-se observar de imediato que, apesar da sua relevância química para o processo de oxidação, a estrutura ST9 é significativamente mais energética ($\Delta E = -45,6 \text{ kcal mol}^{-1}$) do que as demais espécies oxidadas. As estruturas ST7 ($-136,3 \text{ kcal mol}^{-1}$) e ST10 ($-132,8 \text{ kcal mol}^{-1}$) mostraram um leve favorecimento energético em relação às demais. De forma geral, com exceção da espécie ST9, a maior diferença na energia envolvida nos processos foi de $\sim 10 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Tabela 6 Diferenças de energias totais envolvidas na formação das espécies oxidadas representadas na Figura 23, por meio da Equação 128.

Estruturas	DE (kcal mol ⁻¹)
ST2	-126,4
ST3	-131,3
ST5	-130,3
ST6	-129,1
ST7	-136,3
ST8	-128,2
ST9	-45,6
ST10	-132,8
ST11	-129,6
ST12	-129,0

3.1.8 Análise Cinética

Partindo do pressuposto de que as geomTSrias das espécies oxidadas apresentadas sejam mínimos na hipersuperfície de energia potencial, tem-se como objTSivo identificar computacionalmente os respectivos estados de transição afim de futuras comparações

termodinâmicas com a inclusão de correções térmicas aos resultados apresentados na Tabela 6 e comparações cinéticas, com a obtenção das barreiras de energia para cada processo. O método NEB, utilizado para este fim, necessita de duas geomTSrias de partida, uma inicial e outra final, para que ele percorra o “caminho” de mais baixa energia entre elas e encontre o seu ponto estacionário de máximo, caracterizando um possível TS. As geomTSrias finais são as mesmas apresentadas na Figura 23, porém as geomTSrias iniciais poderiam ser arbitrariamente escolhidas. Com o objTSivo de que seja encontrado na rotina NEB apenas um ponto de máximo, foram realizados inicialmente alguns cálculos das energias totais para as estruturas ST9 e ST10, em função do afastamento do nitrogênio do íon NO_2^+ dos seus respectivos átomos de carbono em cada uma das duas nanoestruturas, como representado na Figura 24. Nesta, os resultados obtidos para cálculos de otimização de geomTSria em função da distância C---N mencionada fixa ($d_{\text{Ion-Tubo}}$).

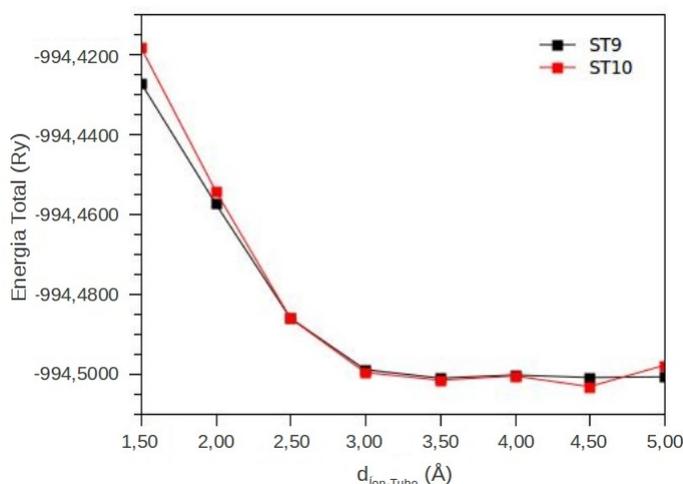


Figura 24 Energias totais calculadas (na otimização de geometria) das estruturas ST9 (em preto) e ST10 (em vermelho), em função da distância do átomo de nitrogênio do íon nitrônio do seu respectivo átomo de carbono da nanoestrutura, como representado na Figura 19.

Pode-se observar que, para ambas as espécies ST9 e ST10, a distância de 3,5 Å mostra-se interessante, pois, para valores inferiores a ela, o processo tenderia ao ponto crítico no caminho de reação. No presente momento será apresentado o caminho de reação apenas para a espécie ST10. Sendo assim, considerando como reagente a espécie a(5,5) com a

distância inicial N1---C1 de 3,5 Å e considerando como produto a espécie ST10, como representado na Figura 23, obteve-se o caminho de reação representado na Figura 25. Nela estão representados cinco pontos na coordenada de reação para a adsorção do íon NO_2^+ . Esta quantidade, tida como variável na rotina NEB, refere-se a uma amostragem inicial com o intuito de verificar a região onde há a maior probabilidade de encontrar o estado de transição. Nela, pode ser observado que este encontra-se entre os pontos 2 e 3. Outro dado relevante é que a estrutura ST10 representada na Figura 23 possui um mínimo local mais profundo próximo a ela e pertencente ao processo químico de interesse. Além disso, existe uma significativa possibilidade do ponto três na Figura 25 ser o TS, porém é necessária confirmação por meio de cálculo de fônons, para o qual uma frequência imaginária caracterizaria um ponto de sela na hipersuperfície de energia potencial. Ainda que não seja a conformação de maior energia ao longo do caminho reacional, a estrutura 3 encontra-se muito próxima a ela e algumas propriedades do TS podem ser, por ora, estimadas a partir dela. A primeira delas é que a barreira de energia para a adsorção química do íon NO_2^+ em um a(5,5)-SW, como ilustrado na Figura 25, seria de 46,3 kcal mol⁻¹.

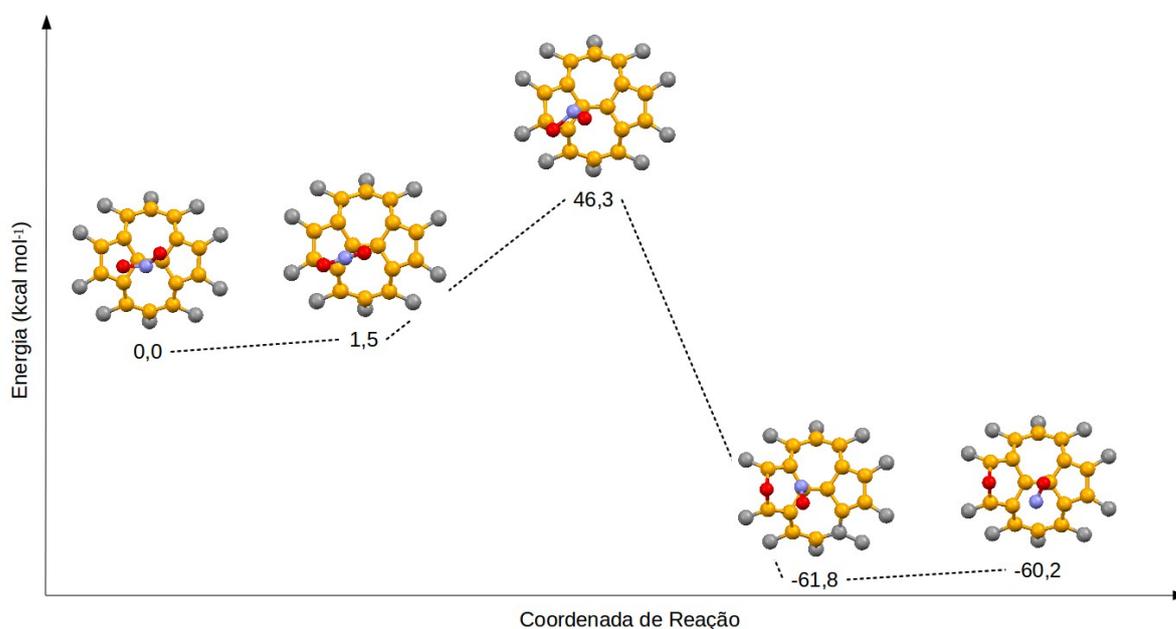


Figura 25 Caminho reacional obtido pelo cálculo NEB para a adsorção química do íon nitronio na estrutura ST10 (ver Figura 23).

Como ilustrado na Figura 26, este valor refere-se à quebra do caráter sp^2 do carbono C13, com a formação da ligação C13-O1. Outro dado relevante é que a energia associada ao

processo de formação da espécie ST10, como representado na Figura 23, de $-132,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ calculada segundo a Equação 128 para os reagentes isolados passa a ser de $-60,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, considerando o quinto ponto como produto (Figura 25). Porém, sendo o quarto ponto um mínimo local mais profundo na hipersuperfície de energia potencial, a energia associada ao processo mais adequada seria de $-61,8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

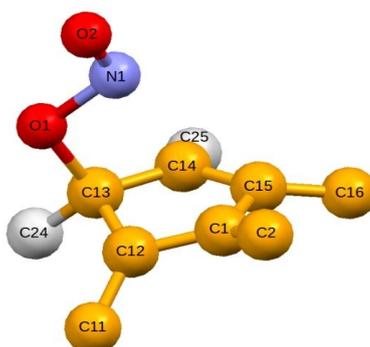


Figura 26 Fragmento do estado de transição do cálculo NEB para a estrutura ST10 contendo o íon nitrônio adsorvido.

A Tabela 7 contém alguns dados estruturais selecionados para o estado de transição calculado com a rotina NEB para a formação da espécie ST10. Inicialmente, pode-se observar que a distância média de ligação C-C (r_{CC}) mantém-se com valor de $1,43 \text{ \AA}$. As distâncias de ligação entre o átomo C13 e seus primeiros vizinhos é aumentada, principalmente a ligação C13-C14 ($1,53 \text{ \AA}$) a ser rompida na TSapa seguinte para a formação da ligação tipo éter C13-O1-C14. As distâncias de ligação N-O no íon nitrônio isolado, antes de $1,14 \text{ \AA}$, passam a ser de $1,53$ (O1-N1, ligação a ser rompida na próxima TSapa) e $1,18$ (N1-O2) com a sua adsorção na nanoestrutura.

Tabela 7 Distâncias de ligação (r , em \AA), ângulos (\angle) e diedros (d , em graus) para o estado de transição calculado pelo método NEB para a espécie ST10 (ver Figura 23).

Grandezas	ST10 – Estado de transição
r_{CC}	1,43
r_{C13C12}	1,47
r_{C13C14}	1,53
r_{C13C24}	1,46

Γ_{C13O1}	1,60
Γ_{O1N1}	1,53
Γ_{N1O2}	1,18
$\langle CC13O1$	111,4
$\langle C13O1N1$	105,6
$\langle O1N1O2$	113,2
$d_{C13O1N1O2}$	165,4

3.2 GERAÇÃO DE GRUPOS CARBONÍLICOS EM NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA EM MEIO DE ÁCIDO NÍTRICO

3.2.1 Introdução

A presente passagem do trabalho traz algumas modificações, quanto ao modelo químico anteriormente empregado, para o estudo do processo oxidativo. Os defeitos do tipo Stone-Wales, apesar de sua importância para a diminuição da inércia química de CNTs *pristines*, possui reatividade menor, quando comparado aos modelos de valência incompleta (defeitos de vacância). Estes sítios reacionais seriam “consumidos” primeiramente e, por tal motivo, serão preferencialmente tratados aqui. Além disso, será utilizado um armchair (6,6), em oposição ao a(5,5) utilizado na primeira etapa, com o intuito de se aproximar das nanoestruturas sintetizadas convencionalmente de maior diâmetro^{121,122}.

Como discutido anteriormente, a utilização de células com carga líquida não nula implica na utilização de algum método de compensação desta, para que o seu efeito seja diminuído, quando condições periódicas de contorno são empregadas. Um outro caminho possível a ser escolhido seria a utilização de um contra-íon que tornasse a carga total das estruturas iguais a zero. Do ponto de vista metodológico, este artifício seria benéfico, pois diminuiria a necessidade de correções envolvendo a não periodicidade tridimensional das nanoespécies, apesar da sua baixa característica polar, e diminuiria a demanda computacional adicional empregada. Além disso, seria desejado um contra-íon que não contivesse um número excessivo de elétrons. Do ponto de vista químico, a inclusão de uma nova espécie para o

balanço de carga também seria benéfico, desde que propiciasse um maior mimetismo do processo reacional. Sendo assim, serão considerados como reagentes as espécies NO_2^+ , NO_3^- e H_2O , fruto da dissociação ácido-base do ácido nítrico, como será abordado na seção 3.2.3.

3.2.2 Metodologia de cálculo

A abordagem quântica foi realizada de forma análoga à discutida na seção 3.1.2 e os detalhes técnicos estão sumarizados na tabela a seguir (Tabela 8):

Tabela 8 Parâmetros estruturais e eletrônicos utilizados nos cálculos quânticos.

Informações gerais sobre o nanosistema	
Quiralidade	Armchair (6,6)
Diâmetro nominal	8,14 Å
Defeito	Monovacância reconstruída
Fórmula mínima	$\text{C}_{71}^{\text{a}}(\text{C}_{71}\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_2)^{\text{b}}$
Parâmetros estruturais utilizados	
a=b, c	18,00 Å, 7,39 Å
$\alpha=\beta=\gamma$	90,0°
Parâmetros de convergência	
SCF	1,0 μRy
Força para a otimização de posições atômicas	1,0 mRy a_0^{-1}
Pressão para a otimização da célula	0,5 kbar
Energia total	0,1 mRy atom^{-1}
Amostragem de pontos-k e energia de corte	
Energia cinética de corte para a função de onda	25 ^c (40) ^d Ry

Energia de corte para densidade de carga $200^c(320)^d$ Ry

Amostragem de pontos-k ($k_x \times k_y \times k_z$)^e $1 \times 1 \times 8$

a e b: Os sistemas isolado e reacional, respectivamente; c e d: Pré-processamento (p.e.: otimização estrutural) e pós-processamento (p.e.: cálculos de fônons no ponto gama), respectivamente; e: Determinado pelo procedimento de Monkhorst-Pack.

Com o intuito de representar algumas moléculas do solvente (água) no entorno do sítio reacional e avaliar a sua influência sobre o processo oxidativo, foram realizadas algumas simulações de Monte Carlo, utilizando o pacote computacional Dice¹²³. Foi utilizado um protocolo padrão de simulação, incluindo 2.000 moléculas de água (1999 do solvente + 1 do soluto). A fase de termalização teve duração de 5.000 passos, seguida por outros 20.000 na fase de produção. Um total de 200 estruturas (*snap shots*) foram selecionadas e, dentre elas, realizado uma amostragem de cinco imagens uniformemente espaçadas. Para uma representação inicial do solvente no sítio ativo, somente cinco moléculas de água mais próximas a este, segundo o potencial clássico utilizado¹²⁴, foram utilizadas. As simulações foram obtidas segundo um *ensemble* NVT em 298,15 K.

3.2.3 Modelo de Interação SWNT-v1+HNO₃

Como modelo químico para o CNT foi utilizada uma estrutura armchair (6,6). Adicionalmente, foi introduzido um defeito de vacância, formado pela remoção de um átomo de carbono (simbolizado por v1; Figura 27a), com o objetivo de mimetizar um defeito topológico de grande relevância para a química de CNTs e naturalmente produzido em seus processos de síntese¹²⁵. Foi considerada uma reconstrução deste defeito (Figura 27b) porque, em um significativo número de casos, as estruturas formadas pela simples remoção de átomos não são as mais energeticamente estáveis, existindo propostas na literatura de rearranjos que possibilitassem estruturas mais favoráveis^{125,126}. A reconstrução mostrou um favorecimento de 30,2 kcal mol⁻¹, quando comparado à estrutura inicial.

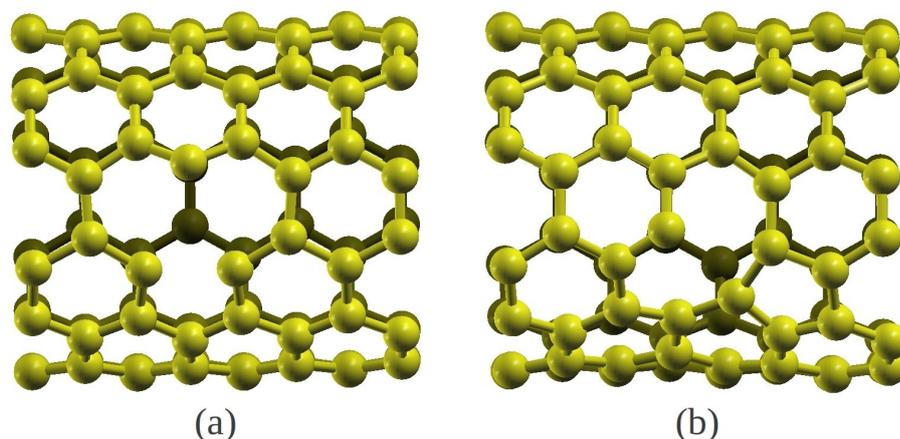
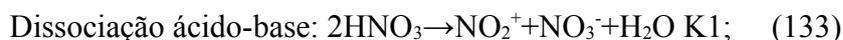


Figura 27 Defeito de vacância formado pela remoção de um átomo de carbono na forma primitiva (a) e reconstruída (b).

Considerando o ambiente oxidativo, o primeiro passo é definir quais espécies irão representar o meio reacional. Inicialmente, os seguintes processos principais podem ser considerados para uma solução de ácido nítrico (Equações 133 e 134):



Assim, poderia ser considerada a existência de ao menos cinco espécies diferentes em solução (NO_2^+ , H_3O^+ , HNO_3 , H_2O e NO_3^-). Assumindo que o ácido nítrico é um ácido forte, K2 (sua constante de acidez) é significativamente maior do que K1 (constante de equilíbrio para a dissociação ácido-base) na faixa de temperatura e pressão experimental usual. Portanto, a seguinte ordem de disponibilidade pode ser considerada: H_2O (solvente) \gg NO_3^- $>$ H_3O^+ $>$ NO_2^+ \gg HNO_3 . Levando em conta a significativa passividade da água frente às nanoestruturas não modificadas,^{127,128} as espécies NO_3^- , H_3O^+ e NO_2^+ devem ter um peso maior no processo. Sendo os SWNTs circundados por uma significativa densidade eletrônica, pode-se supor que ataques eletrofílicos sejam mais propícios. Sendo assim, as espécies H_3O^+ e NO_2^+ possuiriam maior relevância. O íon hidrônio, por sua vez, encontra-se usualmente relacionado à transferência de próton, o que leva à suposição de que o íon nitrônio possa ser a espécie responsável pela transferência de oxigênio ($\text{NO}_2^+ \rightarrow \text{NO}^+$), como ilustrado na Equação 135:



As espécies representadas nesta equação referem-se ao processo de dissociação ácido-base, pois leva à formação dos íons de interesse. O presente modelo não descarta outras possibilidades químicas. Ele apenas representa uma possibilidade de obtenção de grupos carbonílicos em CNTs, como parte de um processo global mais complexo.

3.2.4 Testes de Convergência

Na seção 3.1 deste texto, a escolha da extensão axial do a(5,5) contendo 80 átomos de carbono foi arbitrária. Nesta etapa do trabalho será descrita a intenção de adotar uma metodologia de maior sistematicidade para a escolha da célula. Seguindo os detalhes técnicos presentes na Tabela 8, inicialmente foi testado o parâmetro de rede c . Para tal, os parâmetros a e b foram fixados em 20 Å. O teste foi realizado com a construção do seguinte sistema (Figura 28):

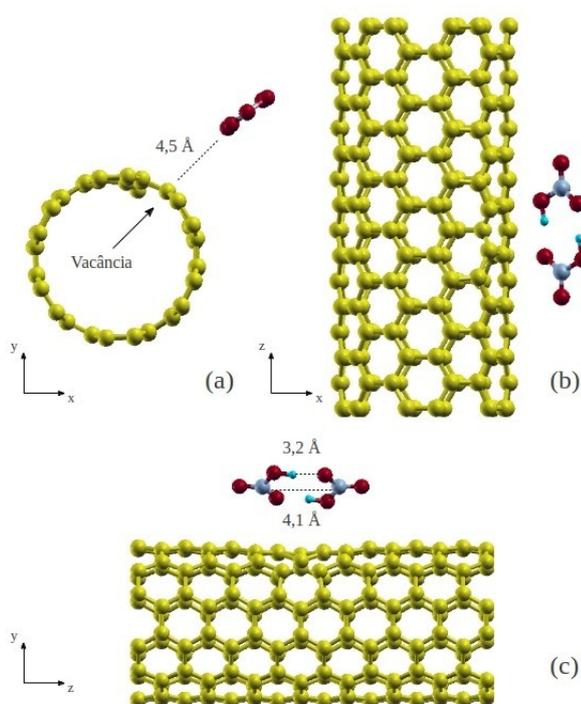


Figura 28 Diferentes perspectivas do modelo inicialmente considerado para o teste do parâmetro de rede c .

Neste primeiro teste foi utilizado um a(6,6) considerando a existência de duas moléculas de ácido nítrico apenas para simular o volume ocupado pelo soluto polar. Foi considerada a série $C_{119+24n}---2HNO_3$, para $n = 0, 1, 2$ e 3 . Para cada valor de n , foi realizado um cálculo de otimização das posições atômicas e do parâmetro de célula c , sendo os valores da energia total obtida representado na Tabela 9 e Figura 29:

Tabela 9 Energias relativas (ΔE)^a.

n	ΔE (kcal mol ⁻¹)
0	0,0
1	103,5
2	177,1
3	232,2

a: $E = [E(C_{119+24n}---2H_2NO_3)/(119+24n)] - [E(C_{119}---2H_2NO_3)/119]$.

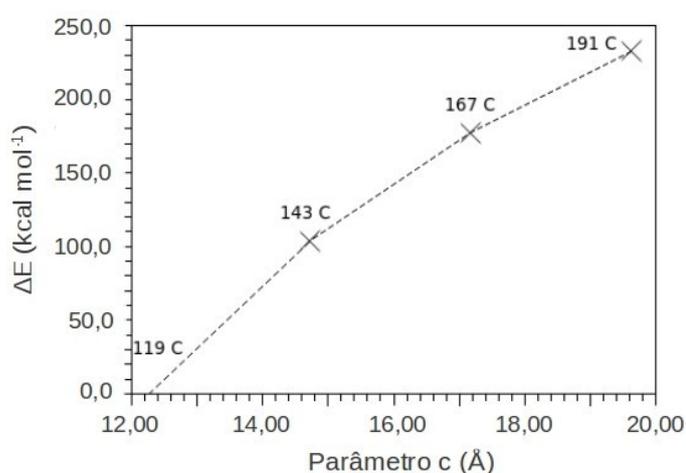


Figura 29 Correlação entre a energia por átomo de carbono e o comprimento do parâmetro de rede c .

Pode ser observado que o perfil obtido no teste não permite assumir um valor para o comprimento do parâmetro axial, pois não ocorre uma saturação dos valores de energia. Ou seja, a energia total por átomo de carbono, nesse caso, não permite avaliar a sua influência sob o distanciamento do reagente polar e das posições de defeito, para a faixa testada. Sendo assim, não obtido sucesso nesta etapa, foi realizado um novo teste, desta vez utilizando a energia de formação da vacância, $E_f(n)$ ¹²⁵, dada por (Equação 136):

$$E_f(n) = E_v(n) - E_p - n\mu_C, \quad (136)$$

onde $E_v(n)$ é a energia total do nanotubo contendo defeitos de vacância reconstruídos, E_p é a energia total do nanotubo perfeito, n é o número de átomos de carbono removidos do sistema na formação dos defeitos e μ_C é o potencial químico para um átomo de carbono (energia total da estrutura perfeita dividida pelo número de átomos de C). A tabela e a figura a seguir (Tabela 10 e Figura 30) ilustram os resultados obtidos para o parâmetro c .

Tabela 10 Energia de formação de vacância (E_f) calculada para diferentes números de átomos de carbono (N) e as respectivas distâncias entre dois defeitos consecutivos em um mesmo tubo (parâmetro c).

N	c (Å)	E_f (kcal mol ⁻¹)
71	7,4	115,3
95	9,8	133,8
119	12,3	140,7
143	14,8	131,4
167	17,2	136,1
191	19,7	138,4

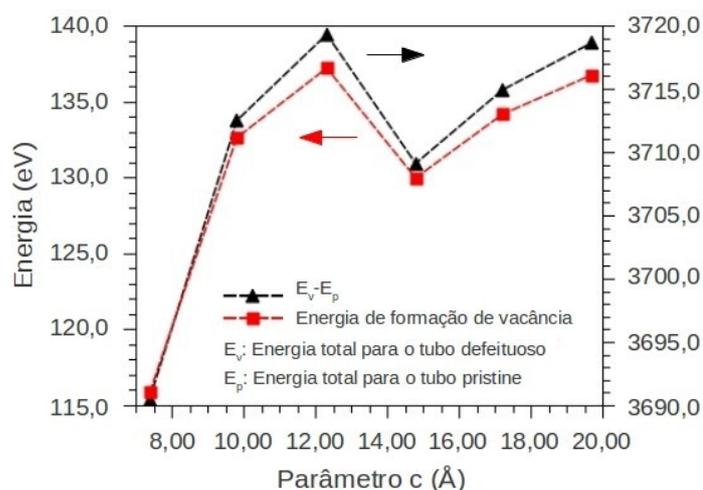


Figura 30 Energia de formação de vacância em vermelho e diferença de energia total entre as estruturas com a vacância e pristine em preto em função do parâmetro de rede c .

Pode-se observar que o estudo da energia de formação dos defeitos de vacância, tendo como variável os seus distanciamentos, permite a obtenção de um perfil mais eficiente, no que diz à observação de um comportamento tendencioso, quando comparado ao teste anterior (Tabela 9 e Figura 29). Percebe-se que, para módulos de c acima de 10 Å, os valores da energia de formação tendem a assumir um valor limite. Além disso, pode-se observar que o potencial químico não apresenta relevância significativa em relação à distribuição dos pontos ($E_r - E_p$, curva em preto) reforçando que a sua utilização como critério de convergência (teste inicial) não é adequado para este caso. Segundo um teste simples realizado, pôde-se atribuir as oscilações presentes na Figura 30 a uma limitação do cálculo de energia total somente no ponto gama. Como pode ser observado na Tabela 11, quando a metodologia consegue descrever corretamente a magnetizações total (Equação 137) e absoluta (Equação 138) dos sistemas (células contendo 95 e 143 átomos de carbono), dadas por:

$$MT = \int_{célula} [n_{up}(\vec{r}) - n_{down}(\vec{r})] d(\vec{r}) \quad (137)$$

e

$$MA = \int_{célula} |n_{up}(\vec{r}) - n_{down}(\vec{r})| d(\vec{r}) \quad (138)$$

onde n é a densidade eletrônica em um ponto \vec{r} , os valores da energia de formação são menores e se enquadram melhor dentro de um perfil assintótico.

Tabela 11 Magnetização total (MT), absoluta (MA) e energia de formação de vacância calculadas em função do número de átomos de carbono na supercélula (N).

N	MT (μ_B célula ⁻¹)	MA (μ_B célula ⁻¹)	E_f (kcal mol ⁻¹)
71	2,00	4,87	115,3
95	0,00	0,01	133,8
119	0,00 (0,99) ^a	0,00 (1,21) ^a	140,7 (133,6) ^a
143	1,91	2,86	131,4
167	0,00	0,02	136,1
191	0,00	0,05	138,4

a: Valores calculados com a amostragem de pontos-k 1x1x8.

Sendo assim, foi realizado um cálculo para a estrutura contendo 119 átomos de C, descrita com magnetização nula no ponto gama, na amostragem de pontos-k 1x1x8, segundo o critério de Monkhorst-Pack. Este cálculo resultou em magnetizações total e absoluta iguais a 0,99 e 1,21 μ_B célula⁻¹, respectivamente. A energia de formação de vacância, antes de 140,7 kcal mol⁻¹ passou a ser de 133,6 kcal mol⁻¹, se enquadrando melhor dentro da tendência.

Em relação ao teste dos parâmetros a e b (teste de “vácuo”), a energia de formação da vacância foi utilizada também como função teste, variando estes parâmetros de forma simétrica de 11 a 23 Å, com passos de três unidades. O resultado está representado na Figura 31, onde pode ser observado novamente um perfil assintótico da curva, sendo desejável a utilização de valores de a e b iguais ou superiores a 14 Å. Portanto, considerando o agente oxidante, o dobro deste valor deveria ser adotado, considerando reagentes pouco volumosos e pouco polares. Sendo assim, o resultado final dos testes de dimensão para a célula seria $a = b \geq 28$ Å e $c \geq 10$ Å. Porém, testes preliminares com uma célula com estas dimensões tornaram não factíveis cálculos de pós-processamento, como fônons (mesmo que somente no ponto gama), utilizando o aporte computacional disponível. Sendo assim, tendo como objetivo final a realização dos cálculos, foram novamente adotados valores arbitrários para a célula, sendo estes $a = b = 20$ Å e $c = 10$ Å. Tem-se a ciência de que nos resultados posteriores existirá uma pequena influência da maior proximidade entre sítios reacionais vizinhos. Ao mesmo tempo, percebe-se que é o que pode ser feito, como está ilustrado na compilação de alguns parâmetros de célula disponíveis em alguns resultados da literatura (Tabela 12).

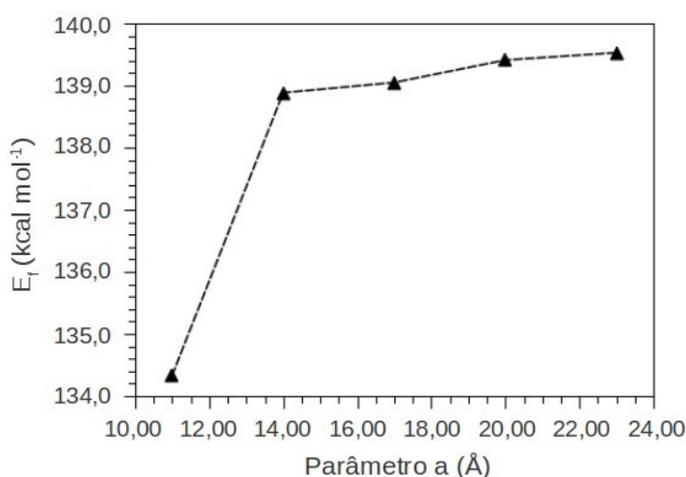


Figura 31 Energia de formação de vacância em função do parâmetro de rede a .

Tabela 12 Valores de referência da literatura para supercélulas de SWNTs.

Espécies	Processo estudado	Parâmetros de rede (Å) ^α			Pacotes computacionais
		a	Interstício ^β	c	
a(5,5)---H ^γ	Hidrogenação	19.00	12.22	9.84	DACAPO
z(13,0)---HNO ₃ ^δ	Adsorção	26.48	16.30	8.60	PWSCF
z(10,0)---etanotiol ^ε	Adsorção	23.83	16.00	12.80	SIESTA
z(8,0)---NO _x ^ζ	Adsorção	19.00	12.76	8.44	PWSCF
z(8,0)---O ₂ ^η	Adsorção	13.23	6.99	4.37	PWSCF

α : Para supercélulas tetragonais; β : Interstício = $a - \text{diâmetro(SWNT)}$; γ : ¹²⁹; δ : ¹³⁰; ϵ : ¹³¹; ζ : ¹³²; η : ⁷¹.

A exemplo dos testes realizados na seção 3.1, como pode ser observado na Figura 32, a amostragem de pontos-k escolhida foi 1x1x8 (Figura 32a) e a energia de corte adotada foi de 25 Ry (Figura 32b).

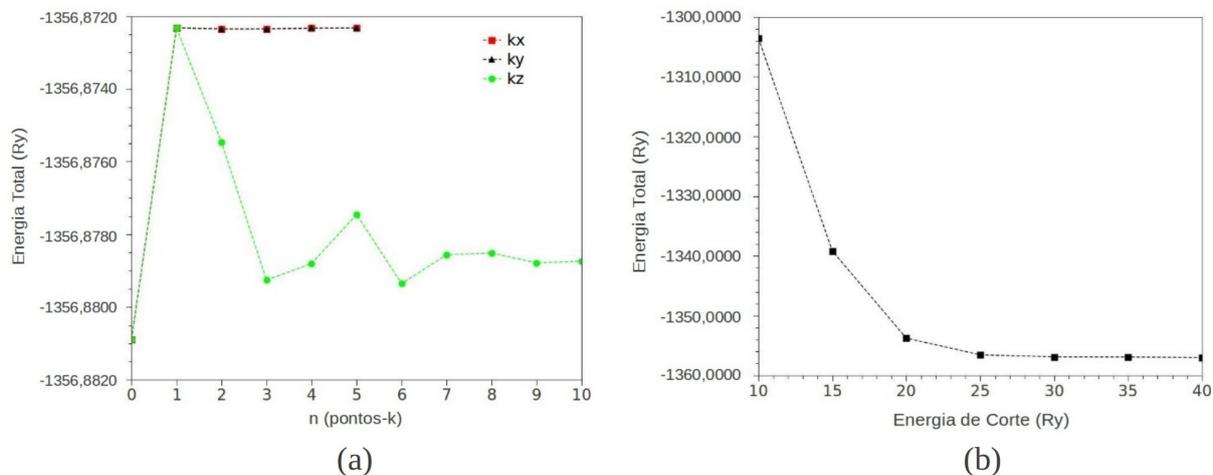


Figura 32 Teste de amostragem de pontos-k (a) e energia de corte (b) para a estrutura a(6,6) contendo um defeito de vacância e parâmetros de rede iguais a $a=b=20 \text{ \AA}$ e $c=10 \text{ \AA}$.

3.2.5 Análise Estrutural

O processo químico proposto está representado na Figura 33. Para cada espécie reativa, a distância C2-O4 foi mantida fixa em aproximadamente 5.5 \AA . De acordo com o presente

modelo, a rotação $R \rightarrow I1$ ($\angle_{C2O4N1} = 113,8 \rightarrow 5,9^\circ$; ver Tabela 13) permite a aproximação do íon nitrônio ao sítio reativo na superfície do tubo e a distância r_{C2N1} diminui de 6,30 to 3,71 Å. O próximo passo é a migração do íon nitrônio do ambiente do soluto para a superfície do tubo, em um ataque eletrofílico ($I1 \rightarrow I2$). A nova ligação C2-N1 formada de 1,44 Å implica em um aumento das ligações N-O (no NO_2^+) de 1,19 para 1,26 Å. Seguindo o caminho reacional, após este ataque, o próximo passo envolve uma transferência de oxigênio possibilitado pela formação de um derivado oxigenado da oxaziridina.¹³³ O átomo de carbono a ser oxidado assume uma posição fora do cilindro, como representado pelo valor do diedro $d_{C7C6C5C2}$ igual a $42,3^\circ$ (Tabela 13). O modelo de rompimento do anel da oxaziridina foi proposto seguindo uma analogia com o mecanismo de transferência de oxigênio ou nitrogênio de Vidal¹³⁴. Em sua forma original, como representado na Figura 34, a transferência ocorre mediante o auxílio de um agente nucleófilo. Porém, na presente etapa do trabalho foram feitas duas considerações: a primeira foi considerar a saída do nitrogênio na quebra da oxaziridina, o que permitiu a suposição da liberação do íon nitrosônio (NO^+) (espécie I4; Figura 33). A segunda foi desconsiderar a participação do reagente nucleófilo, como uma aproximação inicial, e estimar a termodinâmica envolvida no processo. Por fim, o produto carbonílico P é formado pela maior separação entre este íon e a superfície agora oxidada ($I4: r_{N1O3} = 2,36 \text{ \AA} \rightarrow P: r_{N1O3} = 5,24 \text{ \AA}$). Adicionalmente, Pode-se observar que a modificação química é significativamente localizada, como ilustrado pelo desvio quadrático médio (DQM) da coordenada dos átomos de carbono não pertencentes às bordas dos defeito de vacância, com respeito às suas respectivas posições na espécie a(6,6) primitiva (menor do que 0.1 Å para todas as espécies; ver Tabela 13).

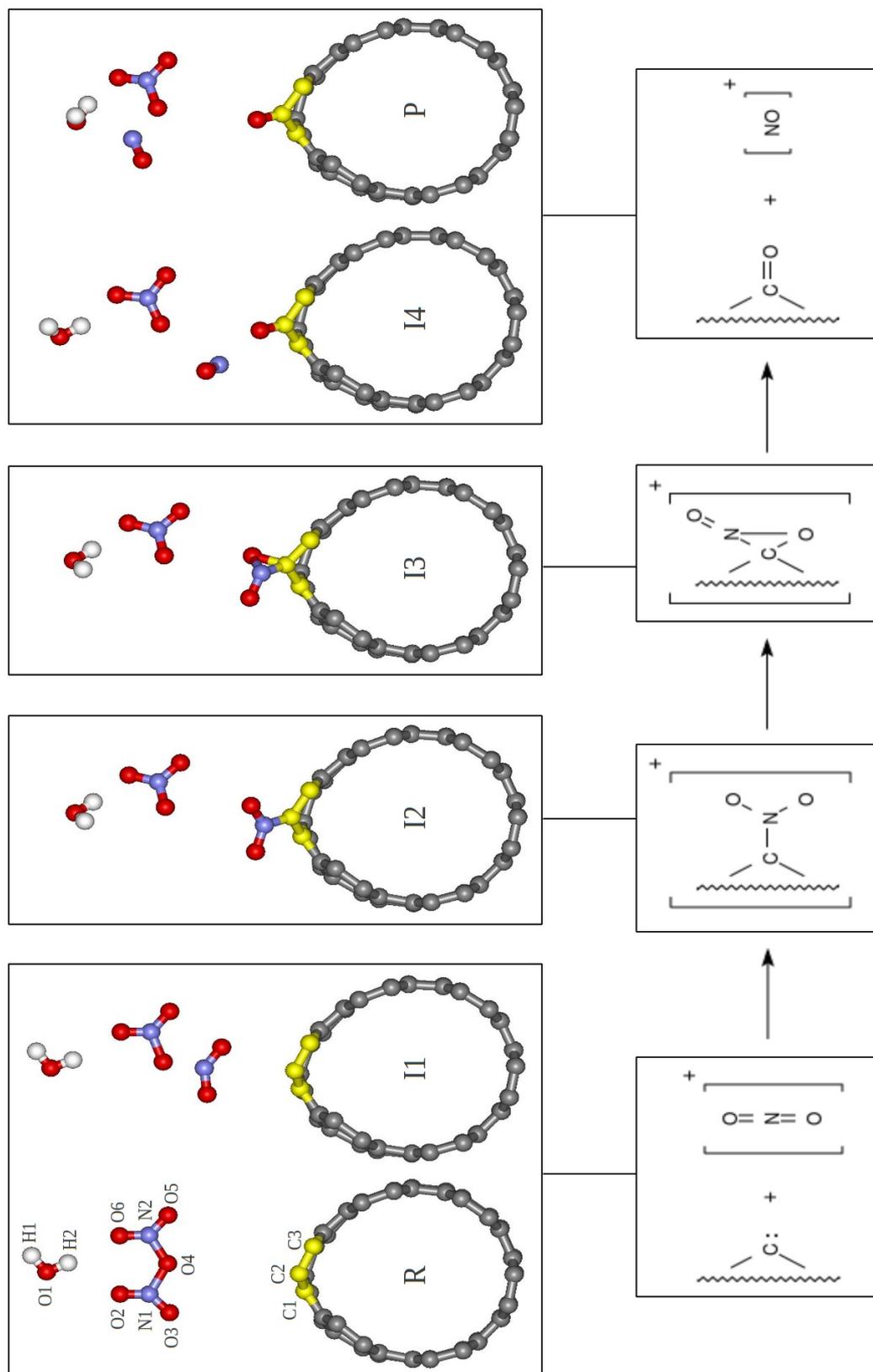
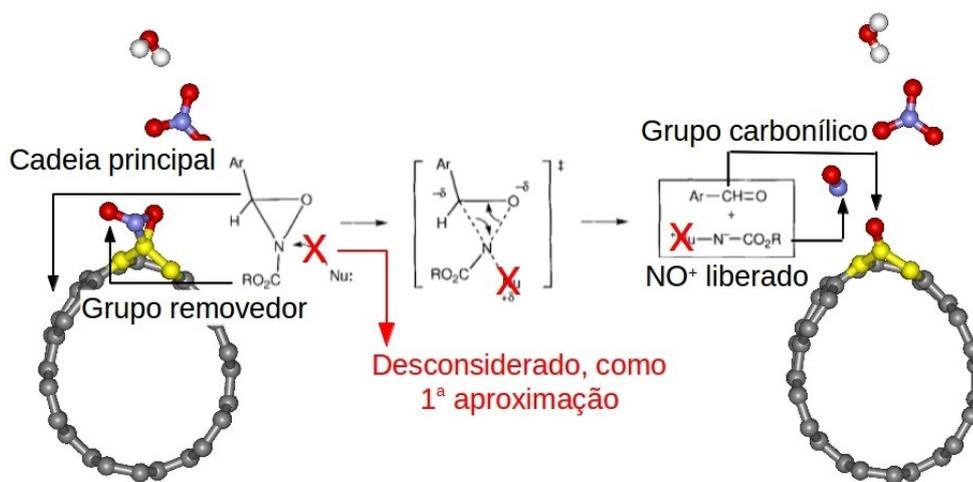


Figura 33 Representação esquemática do processo químico proposto (seções transversais das estruturas).



Mínimo local na PES

Figura 34 Rompimento do anel da oxaziridina e formação do grupamento funcional carbonila.

Tabela 13 Comprimentos de ligação (r , em Å), ângulos (\angle , em graus) e diedros (d , também em graus) otimizados para espécie presente na Figura 33.

Parâmetro	Estrutura					
	R	I1	I2	I3	I4	P
r_{CC}	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43
$r_{C2C(1,3)^a}$	1,38	1,38	1,44	1,49	1,48	1,49
r_{C2N1}	6,30	3,71	1,44	1,45	3,22	6,19
r_{C2O3}	5,67	3,18	2,31	1,46	1,23	1,22
r_{N1O3}	2,27	1,19	1,25	1,56	2,36	5,24
r_{N1O2}	2,27	1,19	1,26	1,23	1,44	1,44
r_{N1O4}	1,60	1,71	4,19	4,10	3,02	1,85
$r_{N2O(4,5,6)}$	1,31	1,29	1,26	1,26	1,27	1,28
r_{O4H2}	4,13	3,71	3,54	3,55	3,22	2,85
r_{O6H1}	3,76	3,58	1,99	2,00	3,19	3,18
\angle_{C1C2C3}	119,5	118,8	113,8	107,4	109,1	108,4
\angle_{C2O4N1}	113,8	5,9	12,7	14,4	37,1	119,4
\angle_{O2N1O3}	134,9	137,5	125,1	120,9	104,7	73,2
$d_{O2N1N2O6}$	0,9	0,9	2,6	6,9	65,0	156,2
RMSD ^b	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

a: Valores médios para os comprimentos de ligação r_{C2C1} e r_{C2C3} ; b: Medida quantitativa da

diferença na posição entre os átomos de carbono de cada uma das espécies participantes da reação, com respeito à estrutura a(6,6) isolada. Apenas os átomos C1, C2 e C3 não fizeram parte do cálculo.

Com o objetivo de considerar o efeito do solvente, algumas moléculas de água foram explicitamente incluídas. A seleção do número e posição das moléculas do solvente foi realizada com base na função de distribuição radial e na quantidade razoável para a construção de uma célula para cálculos utilizando condições periódicas. Em um experimento típico contendo SWNTs e uma solução aquosa de HNO_3 , o processo envolve a nanoestrutura, significativamente hidrofóbica, circundada por uma solução polar¹²⁷¹³⁵. Antes da geração dos grupos funcionais oxigenados, o meio aquoso é mais favorável para o reagente iônico NO_2^+ . Sendo assim, o solvente deve desempenhar um papel importante na aproximação dos íons, uma vez que existiria uma camada de vácuo de aproximadamente 3 Å em torno da nanoespécie¹²⁷¹³⁵. Com o objetivo de incluir o efeito do solvente, o número e posição das moléculas de água foram determinadas de acordo com as seguintes etapas: (i) otimização das posições atômicas e determinação das densidades eletrônicas SCF do soluto utilizando o pacote computacional QE, (ii) determinação das respectivas cargas atômicas e (iii) simulação Monte Carlo das posições atômicas das moléculas de H_2O rígidas. De acordo com a Figura 35 e a Tabela 14, a medida que o processo ocorre, as cinco moléculas de água selecionadas tornam-se mais próximas do carbono do sítio reacional. A média de Ligações r_{C2O} ($\text{C2} \cdots \text{OH}_2$) diminuiu de 5,58 no reagente para 3,58 Å no produto. Após a transferência de oxigênio (espécie P), pode ser observado uma maior interação das moléculas do solvente e o oxigênio reativo ($r_{\text{O3O}} = 2,47$ e $r_{\text{O3H}} = 2,59$ Å), além de uma significativa interação entre as próprias moléculas de solvente ($r_{\text{OO}} = 3,96$ Å). A Figura 36 ilustra as ligações de hidrogênio circundando o oxigênio transferido (P; ver Tabela 14).

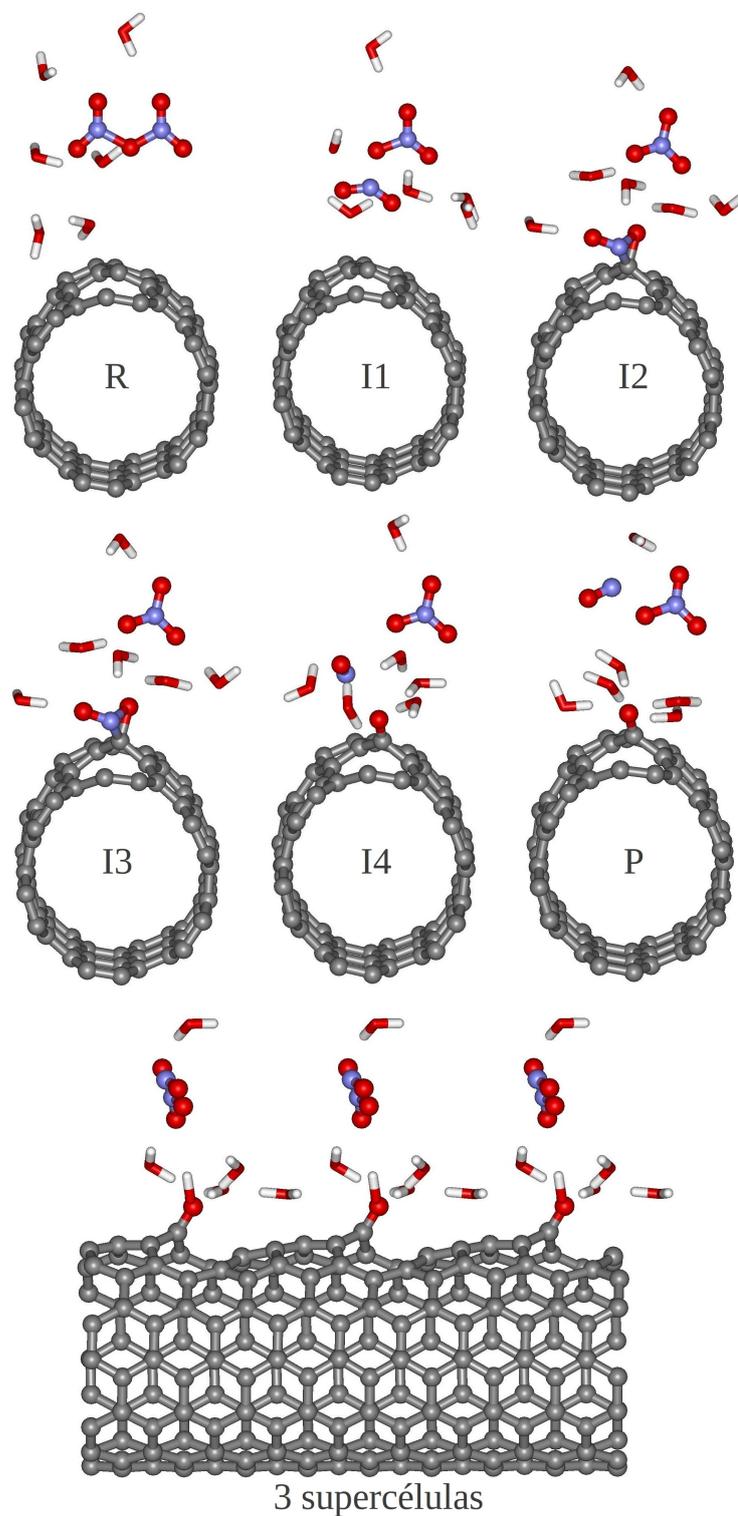


Figura 35 Distribuição de moléculas de águas circundando o sítio reativo de cada espécie representada na Figura 33 via simulação por Monte Carlo. A ilustração na porção inferior representa a projeção de três vezes da supercélula considerada para o produto (P).

Tabela 14 Distância atômicas (r , em Å) oriundas da simulação para cada espécies ao longo do processo reacional oxidativo.

Parâmetro	Estrutura					
	R	I1	I2	I3	I4	P
r_{C2O}^a	5,58	5,60	4,84	4,63	4,03	3,58
r_{O3O}	3,62	3,89	3,28	3,94	3,35	2,47
r_{O3H}	3,87	4,06	3,24	3,71	3,26	2,59
r_{OO}^b	4,89	4,65	3,68	5,22	4,64	3,96
Hb ^c	1	2	6	4	5	6

a e b: Valores médios para as distâncias C2---OH₂ e H₂O---OH₂, respectivamente; c: Número de ligações de hidrogênio definidas como distâncias H---(O ou N) menores ou iguais a 2 Å.

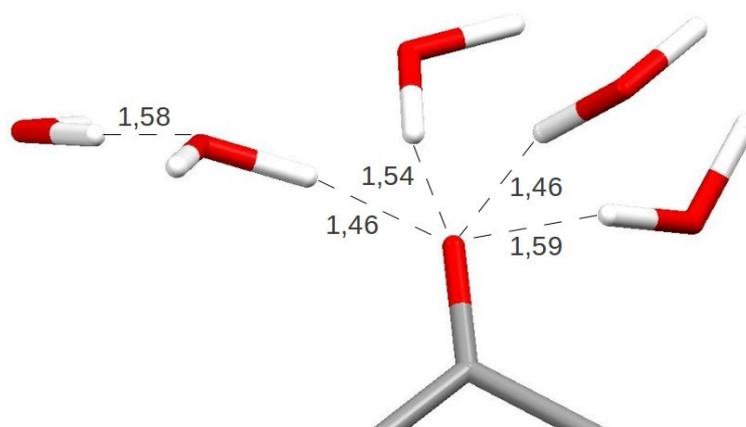


Figura 36 Ligações de hidrogênio circundado o átomo de oxigênio presente transferido para o produto (P) por meio do reagente (R), como islustrado na Figura 33.

3.2.6 Análise Eletrônica

A espécie a(6,6)-v1 isolada (Figura 37), apesar da aparente semelhança, não demonstra características eletrônicas compatíveis com carbenos convencionais. A esta classe de compostos usualmente é atribuído um átomo de carbono com multiplicidade um (singlete) ou três (triplete) e carga total nula¹³⁶. Todavia, de acordo com os nossos resultados, o átomo de carbono divalente representado na Figura 37 apresenta magnetização (em $\mu\text{B cell}^{-1}$) e carga

(em e) ambas iguais a 0,5 unidades. Comportamento magnético análogo foi obtido por ¹³⁷, para uma espécie a(6,6) com célula unitária estreita. Algumas similaridades com os carbenos surgem quando as espécies iônicas estão presentes na célula, para a qual a carga é nula e a multiplicidade singleto.

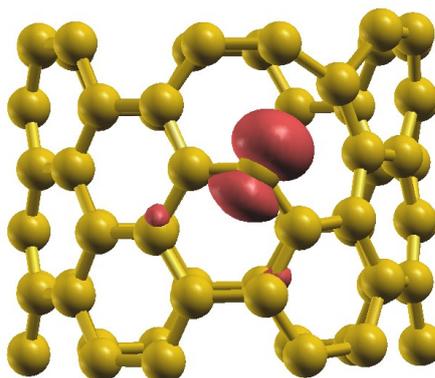


Figura 37 Representação da supercélula a(6,6)-v1 isolada juntamente com a sua polarização de spin (densidade eletrônica “up” - densidade eletrônica “down”; isovalor = 0,003 e/u.a.3).

Os artigos tratando da oxidação de CNTs usualmente focam nas nanoestruturas¹³⁸⁴⁵ e não descrevem os subprodutos. Portanto, as suas identidades químicas permanecem não bem esclarecidas. Em geral, compostos nitrogenados não apresentam-se em quantidades apreciáveis nas nanoestruturas após o processo químico. De acordo com o modelo químico aqui apresentado, considerando as espécies não solvatadas, o subproduto a ser liberado será o cátion $\text{NO}^{\text{x}+}$. A Equação 134 ilustra o processo (ver Figura 33). Apesar das pequenas cargas fracionárias, uma interpretação qualitativa pode ser obtida. Durante o processo químico, uma carga residual é transferida do tubo.



Os estados eletrônicos mudam com a oxidação para cada estágio. A Figura 38a ilustra a densidade de estados (DOS, Density of States) para todas as espécies participantes. A natureza metálica do tubo defeituoso¹³⁹ permanece inalterada durante cada estágio da reação. A

modificação mais substancial ocorre abaixo do nível de fermi (FL, Fermi Level) com a diferenciação entre os *spins* majoritário e minoritário destacada somente nas espécies I2, I3 e I4 (maiores magnetizações totais iguais a 1,5, 1,6 e 1,2 $\mu\text{B cell}^{-1}$, respectivamente). A Figura 38b ilustra a densidade de estados projetada (PDOS, Projected Density of States). Para cada região abaixo do nível de Fermi, os átomos de carbono possuem contribuição dominante. Para a região próxima ao NF, as contribuições dos átomos de oxigênio e nitrogênio são superiores às do carbono. Comportamento análogo pode ser observado para o produto (Figura 38b), com exceção da grande contribuição dos heteroatoms (O e N) no nível de fermi. Para a faixa de energia superior ao NF, a soma de cada contribuição atômica não é igual ao DOS. Isto ocorre porque estados de baixa energia estão fortemente ligados às posições atômicas e podem ser expandidos como uma soma de orbitais localizados. Já para altas energias isto passa a não ser mais verdade.

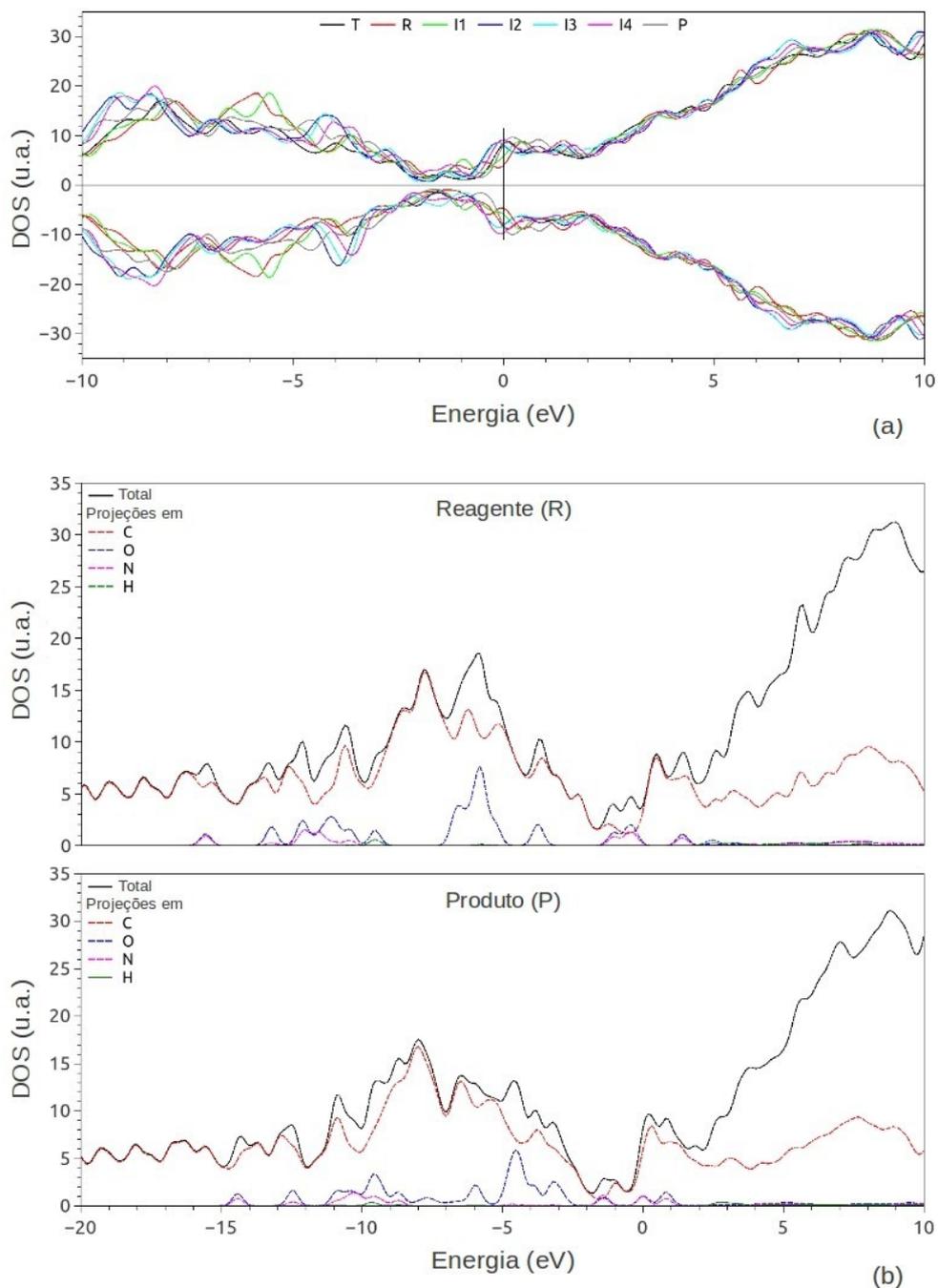


Figura 38 Densidades de estados para todas as espécies representadas na Figura 33 e para o tubo a(6,6)-v1 isolado (T) (a; resolvido para spins majoritários e minoritários) e densidades de estados projetadas para o reagente (R) e o produto (P) (b; apenas spins majoritários).

3.2.7 Análise Vibracional e Termodinâmica

Para um sistema contendo N átomos, uma análise vibracional por meio da matriz Hessiana completa (FHVA, Full Hessian Vibrational Analysis) considera uma matriz $3N \times 3N$ (em que N é o número de átomos) a partir da qual um processo de ponderamento por massas atômicas e diagonalização rende $3N$ modos normais e frequências. Esta análise de modos normais tradicional torna-se proibitiva para sistemas de grande dimensão devido ao alto custo computacional requerido. Todavia, uma análise parcial da matriz Hessiana (*Partial Hessian Vibrational Analysis*; PHVA) reduz a demanda computacional pelo cálculo de apenas modos relevantes/selecionados⁹⁹. Este método possibilita a escolha de um número de átomos com deslocamento livre (N_{livre}) e fixo (N_{fixo}) (rotulado como $[N_{\text{livre}}, N_{\text{fixo}}]$)¹⁰². Os átomos congelados são modelados como tendo massas infinitas durante o cálculos de frequências e não contribuem diretamente para os modos vibracionais, apesar da sua influência indireta através da contribuição para a energia total SCF. O método PHVA não altera a descrição da superfície de energia potencial (PES, Potential Energy Surface), porém reduz a matriz Hessiana para uma dimensão $3N_{\text{livre}} \times 3N_{\text{fixo}}$ e rende $3N_{\text{livre}}$ autovalores e autovetores. Para avaliar a contribuição térmica sobre a anergia total sobre cada estágio da reação, foi utilizado o esquema [13, 68], como representado na Figura 39. A porção estrutural em cinza foi mantida fixa, enquanto a porção remanescente foi mantida livre.

O cálculo da correção térmica vibracional foi realizado segundo a metodologia utilizada por Ferreira *et al.*¹⁴⁰. Para o reagente (R) e o produto (P), as aproximações FHVA e PHVA foram checadas (Figura 39). Com respeito às frequências harmônicas e deslocamentos atômicos, bons acordos entre modos normais correspondentes foram obtidos. A Figure 3.25 ilustra os estiramentos NO (no NO_2^+ e NO_3^- , espécie R), CO da carbonila e NO do íon nitrosônio (na espécie P). Para as propriedades selecionadas para o reagente, não há diferenças apreciáveis entre as aproximações FHVA e PHVA. Para o produto, o estiramentos apresentam pequenas diferenças, inferiores a 3 cm^{-1} entre modos correspondentes (ver Figura 39). De acordo com um trabalho prévio, a frequência ν_{CO} (carbonila) calculada para um a(5,5) utilizando uma metodologia molecular foi de 1723 cm^{-1} ⁶⁷. Gerber *et al.* obtiveram os valores calculado e experimental de 1227 e 1705 cm^{-1} , respectivamente, para o mesmo modo⁷⁴.

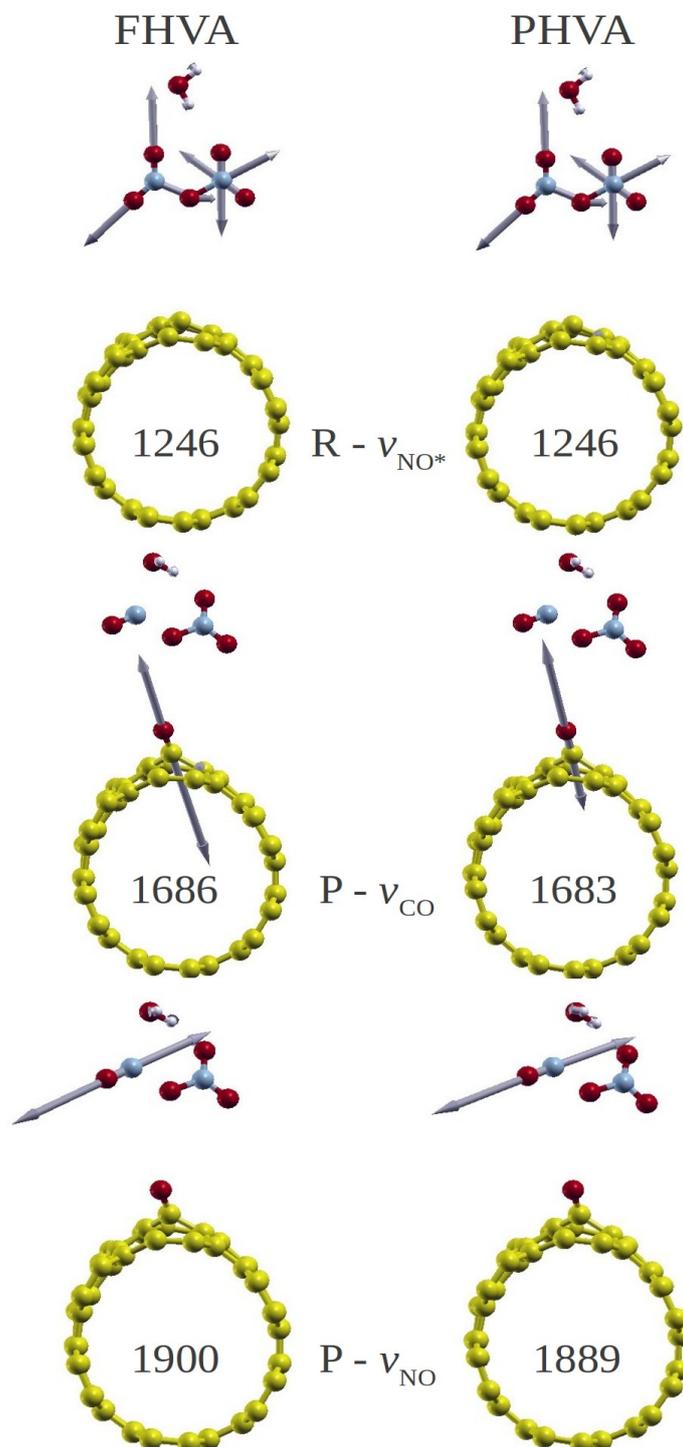


Figura 39 Alguns deslocamentos atômicos e frequências de estiramentos ν_{NO^*} (nas espécies NO_2^+ e NO_3^- species), ν_{CO} e ν_{NO} calculadas utilizando as análises total e parcial da matriz Hessiana para o reagente (R) e produto (P).

Considerando as correções térmicas para o processo químico como um todo, os valores de FHVA e PHVA apresentam-se similares. A metodologia PHVA foi utilizada para calcular a contribuição vibracional, como representado na Tabela 15. Inicialmente, somente as implicações energéticas sobre o processo foram analisadas. Para o meio desconsiderando a presença do solvente,

o processo inicia-se com uma rotação levemente exotérmica do cátion nitrogenado ($-1,4 \text{ kcal mol}^{-1}$; I1), seguido pelo seu ataque eletrofílico mais energético ($-32,4 \text{ kcal mol}^{-1}$; I2) ao sítio reativo. Como o processo de transferência de oxigênio é o foco, um rearranjo da estrutura envolvendo um processo endotérmico de $21,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (formação da oxaziridina; I3) é proposto. Esta absorção energética é balanceada por um processo fortemente exotérmico de liberação do íon nitrosônio ($-42,3 \text{ kcal mol}^{-1}$; I4) e sua posterior relaxação em direção ao ambiente de maior polaridade ($-15,9 \text{ kcal mol}^{-1}$; P). Incluindo o efeito de algumas moléculas de água, o ataque eletrofílico inicial torna-se mais exotérmico ($R \rightarrow I1: -11,4$ and $I1 \rightarrow I2: -35,1 \text{ kcal mol}^{-1}$) e a demanda energética para a formação do heterociclo torna-se maior ($30,1 \text{ kcal mol}^{-1}$). A produção do íon nitrosônio e a sua migração em direção ao íon nitrato apresentam-se menos exotérmicas, tendo novamente como principal contribuição a etapa $I3 \rightarrow I4$ ($-19,1 \text{ kcal mol}^{-1}$). A variação de energia total e a da energia livre de Helmholtz PHVA ($\Delta A\text{-PHVA}$) para o processo global $R \rightarrow P$ são numericamente iguais ($-70,2 \text{ kcal mol}^{-1}$), apesar de apresentarem diferenças em cada estágio. Para a grandeza $\Delta A\text{-PHVA}$, a contribuição dominante vem das respectivas energias internas e a parcela $T\Delta S$ contribui com 4-21%. A variação de energia $\Delta A\text{-FHVA}$ de $-72,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ representa uma correção relativamente pequena de 2.6 sobre a energia não corrigida. A ordem de grandeza numérica das energias calculadas aqui (ΔE , $\Delta A\text{-PHVA}$ e $\Delta A\text{-FHVA}$) mostraram-se semelhantes às apresentadas na referência ⁷⁴, de $-55 \text{ kcal mol}^{-1}$, para um processo análogo.

Tabela 15 Propriedades termodinâmicas para cada estágio ao longo do processo oxidativo (T = 298,15 K).

Parâmetros (kcal mol ⁻¹)	Estruturas						
	PHVA ^a					FHVA ^b	
	R → I1	I1 → I2	I2 → I3	I3 → I4	I4 → P	R → P	R → P
ΔE	-1,4	-32,4	21,8	-42,3	-15,9	-70,2	-70,2
ΔE_w^c	-11,4	-35,1	30,1	-19,1	-7,4	-42,9	-42,9
ΔU	-1,4	-32,5	21,8	-42,1	-16,1	-70,3	-70,4
$-T\Delta S$	0,2	1,3	-1,4	4,3	-4,3	0,1	-2,4
ΔA	-1,2	-31,2	20,4	-37,8	-20,7	-70,5	-72,8

a e b: Análise vibracional por Hessianas parciais e totais, respectivamente; c: energias totais incluindo as moléculas de água, como representado na Figura 35.

A espécie I3 foi caracterizada como um ponto de mínimo na superfície de energia potencial segundo os respectivos modos de frequências reais obtidos com a metodologia PHVA (Figura 40). Todavia, pode-se supor que um estado de transição para o processo representado na Figura 33 seria próximo do intermediário I3 e, portanto, a energia livre para a sua formação ($\Delta A = 20,4$ kcal mol⁻¹) pode ser considerada como uma estimativa para a reação apresentada na Figura 33.

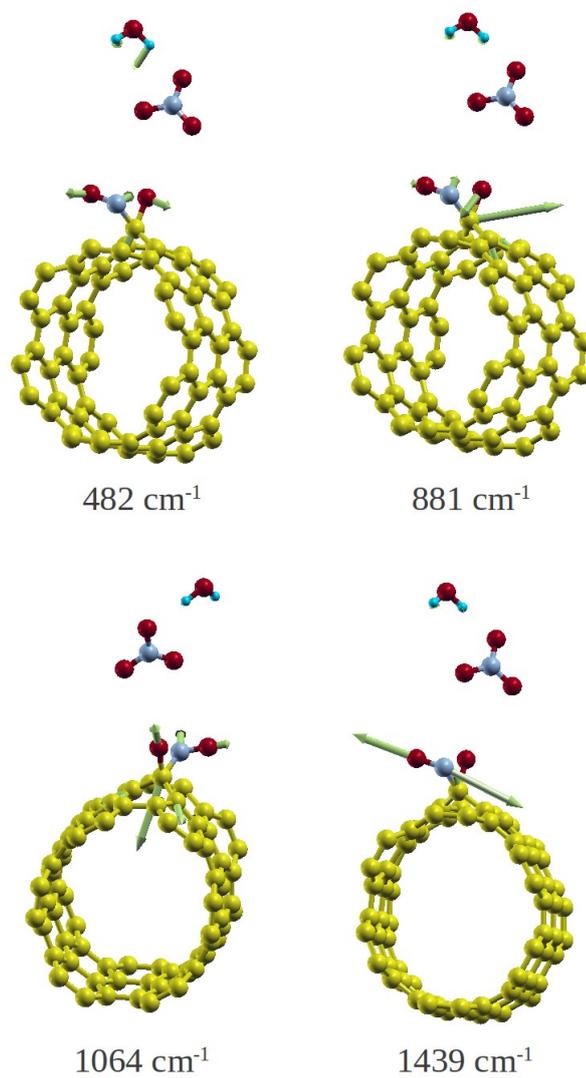


Figura 40 Modos vibracionais harmônicos envolvem o anel de oxaziridina presente no intermediário I3 calculados segundo a metodologia PHVA.

4 CONSIDERAÇÕES GERAIS

4.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Do ponto de vista técnico, o presente trabalho teve início com uma etapa de compreensão em relação à construção das células, principalmente em relação ao parâmetro axial e a posição dos reagentes oxidantes em seu interior. A etapa de testes de variáveis estruturais e eletrônicas foi precedida do desenvolvimento de rotinas computacionais que possibilitassem a sua automatização, devido ao número significativo de cálculos a serem realizados nesta etapa. Por fim, foi realizada a etapa de estudo do sistema e processo químico propriamente dito.

Do ponto de vista científico, iniciou-se pelo estudo de qual seria uma disposição adequada da nanoestrutura e do reagente oxidante dentro de uma célula tetragonal. Como primeiro teste, foi realizada uma análise exploratória utilizando diferentes posições de partida do íon nitrônio em relação ao SWNT utilizado, seguido pelas suas otimizações de geometria. Interessantes estruturas foram obtidas, como as que se encontram em um mínimo local formado pela transferência do oxigênio do cátion para a região de defeito stone-wales (ST9 e ST10, seção 3.2). Além disso, para a estrutura ST10 pôde-se estimar a barreira energética de formação em $46,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, utilizando o método NEB. Porém, a utilização inicial de uma célula contendo carga líquida igual $+1e$ acarretou na incidência de interações coulombianas espúrias entre as unidades, o que implicou na necessidade de utilizar uma célula neutra ou realizar cálculos adicionais de correção de carga. Optou-se pela primeira opção, onde, além de permitir a utilização de uma carga nula, pôde permitir uma maior mimetização do processo químico, tendo em vista que a representatividade das espécies no meio reacional é aumentada no modelo computacional. Sendo assim, os novos reagentes utilizados nos cálculos foram, além do íon nitrônio, o íon nitrato e uma molécula de água, como fruto de uma dissociação ácido-base de duas moléculas de ácido nítrico (seção 3.2). No que diz respeito à representação da nanoestrutura, optou-se também por utilizar nessa passagem do trabalho um defeito de vacância em detrimento de um defeito stone-wales. Como discutido no capítulo 1, os defeitos de vacância podem apresentar uma maior reatividade química devido à valência incompleta para o átomo de carbono do defeito, mesmo com uma reconstrução, como apresentado na

seção 3.2. Foram realizadas análises estruturais, eletrônicas, vibracionais e termodinâmicas, as quais possibilitaram a proposição de um mecanismo de formação de carbonilas em SWNT contendo defeitos v1, utilizando o ácido nítrico como reagente. A proposta baseou-se em um ataque eletrofílico por parte do átomo de nitrogênio do íon NO_2^+ à vacância, seguido por um rearranjo levando à formação de um anel de oxaziridina e a sua posterior quebra análoga à uma proposta já difundida em química orgânica, conhecida como mecanismo de transferência de nitrogênio em oxaziridinas ligadas a cadeias aromáticas de Vidal seção 3.2. Por fim, foi ilustrado o caráter local dos modos vibracionais no sítio reacional tando do produto, quanto do reagente, utilizando as análise parcial (PHVA) e total (FHVA) da matriz Hessiana no cálculo de fônons. Por fim, pode-se ainda estimar a energia de helmholtz de cada etapa do mecanismo proposto, utilizando o método PHVA. O processo mostrou-se termodinamicamente favorável em $70,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, além de permitir uma estimativa para a barreira de energia envolvendo o anel da oxaziridina em $20,4 \text{ kcal mol}^{-1}$.

A nível molecular, os processos químicos de oxidação de CNTs, de forma geral, encontram-se ainda com muitas questões em aberto. Apesar de avanços nos últimos anos, uma etapa bastante curta do processo como a geração de uma carbonila inicial em defeitos v1 ainda podem apresentar significativas dificuldades de ordem química e técnica. O presente trabalho tinha como objetivos principais trazer um pouco mais de clareza a respeito das etapas elementares no processo inicial de oxidação de SWNTs em meio ácido. As estruturas aqui propostas, além de possibilitar a sua reutilização em novos trabalhos computacionais para o cálculo de outras propriedades não contempladas aqui, poderiam estimular pesquisadores experimentais a investigar dentro de seus resultados obtidos no estudo de processos análogos possíveis correlações entre seus dados e as estruturas aqui propostas.

4.2 PRODUÇÕES RESULTANTES DO TRABALHO DESENVOLVIDO

Tendo como base os estudos desenvolvidos entre os anos de 2009 e 2013 durante o curso de doutorado do programa de pós-graduação em química da Universidade Federal de Juiz de Fora, foram produzidos um seminário departamental em uma universidade no exterior, uma apresentação na forma de pôster em um congresso internacional e um trabalho aceito para

publicação em periódico indexado, como descrito abaixo:

- Apresentação de trabalho na forma de seminário departamental. Título: “Chemical oxidation of carbon nanotubes: a theoretical point of view” - Evento: Regular Meetings of Physics and Mathematics - Local: Università degli Studi di Udine, Itália (Department of Physics, Chemistry and Environment) - Data: 31 de maio de 2012.
- Apresentação de trabalho na forma de pôster. Título: “Single-wall carbon nanotubes oxidation with nitric acid: a solid state theoretical approach” - Evento: XXXVIII Congresso de Químicos Teóricos de Expressão Latina - Local: Natal (RN) - Data: 2 a 7 de dezembro de 2012.
- Trabalho publicado em periódico indexado. Autores: Antônio M. Da Silva, Jr., Hélio F. Dos Santos e Paolo Giannozzi - Título: “Carbonyl group generation on single-wall carbon nanotubes with nitric acid: a theoretical description” - Periódico: Chemical Physics Letters 582 (2013) 123–128 .

REFERÊNCIAS

1. Iijima, S. ;*Nature* **1991**, 354, 56.
2. Iijima, S.; Ichihashi, T. ;*Nature* **1993**, 363, 603.
3. Bethune, D. S.; Klang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. ;*Nature* **1993**, 363, 605.
4. Wang, B.; Ma, Y.; Wu, Y.; Li, N.; Huang, Y.; Chen, Y. ;*Carbon* **2009**, 47, 2112.
5. Mansour, A.; Razafinimanana, M.; Monthieux, M.; Pacheco, M.; Gleizes, A. ;*Carbon* **2007**, 45, 1651.
6. Kusaba, M.; Tsunawaki, Y. ;*Thin Solid Films* **2006**, 506-507, 255.
7. Guo, T.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Tomanek, D.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. ; *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10694.
8. Chen, J.; Gao, F.; Zhang, L.; Huang, S. ;*Materials Letters* **2009**, 63, 721.
9. Rohmund, F.; Falk, L. K. L.; Campbell, E. E. B. ;*Chem. Phys. Lett.* **2000**, 328, 369.
10. Journet, C.; Bernier, P. ;*Appl. Phys. A* **1998**, 67, 1.
11. Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. ;*Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 49.
12. Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E. ;*Science* **1996**, 273, 483.
13. Hou, P.-X.; Liu, C.; Cheng, H.-M. ;*Carbon* **2008**, 46, 2003.
14. Andrews, R.; Jacques, D.; Rao, A. M.; Derbyshire, F.; Qian, D.; Fan, X.; Dickey, E. C.; Chen, J. ;*Chem. Phys. Lett.* **1999**, 303, 467.
15. Cheng, H. M.; Li, F.; Sun, X.; Brown, S. D. M.; Pimenta, M. A.; Marucci, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. ;*Chem. Phys. Lett.* **1998**, 289, 602.
16. Satishkumar, B. C.; Govindaraj, A.; Sen, R.; Rao, C. N. R. ;*Chem. Phys. Lett.* **1998**, 47.
17. Datsyuk, V.; Kalyva, M.; Papagelis, K.; Parthenios, J.; Tasis, D.; Siokou, A.; Kallitsis, I.; Galiotis, C. ;*Carbon* **2008**, 46, 833.
18. Yu, H.; Jin, Y.; Peng, F.; Wang, H.; Yang, J. ;*J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 6758.
19. Najafi, E.; Kim, J.-Y.; Han, S.-H.; Shin, K. ;*Colloids Surf., A* **2006**, 284-285, 373.
20. Li, M.; Boggs, M.; Beebe, T. P.; Huang, C. P. ;*Carbon* **2008**, 46, 466.

21. Okpalugo, T.; Papakonstantinou, P.; Murphy, H.; McLaughlin, J.; Brown, N. M. D. ;*Carbon* **2005**, *43*, 153.
22. Ramanathan, T.; Fisher, F. T.; Ruoff, R. S.; Brinson, L. C. ;*Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1290.
23. Kuznetsova, A.; Mawhinney, D. B.; Naumenko, V.; Yates, J. T.; Liu, J.; Smalley, R. E. ;*Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 292.
24. Maciel, I. O.; Anderson, N.; Pimenta, M. A.; Hartschuh, A.; Qian, H.; Terrones, M.; Terrones, H.; Campos-Delgado, J.; Rao, A. M.; Novotny, L.; Jorio, A. ;*Nature Mater.* **2008**, *7*, 878.
25. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R. ;*Carbon* **2002**, *40*, 2043.
26. Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. ;*Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105.
27. Sun, Y.-P.; Fu, K.; Lin, Y.; Huang, W. ;*Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1096.
28. Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S. S. ;*Adv. Mater.* **2005**, *17*, 17.
29. Niyogi, S.; Hamon, M. a.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. ;*Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1105.
30. Maciel, I. O.; Campos-Delgado, J.; Cruz-Silva, E.; Pimenta, M. A.; Sumpter, B. G.; Meunier, V.; López-Urías, F.; Muñoz-Sandoval, E.; Terrones, H.; Terrones, M.; Jorio, A. ;*Nano Lett.* **2009**, *9*, 2267.
31. Gong, K.; Du, F.; Xia, Z.; Durstock, M.; Dai, L. ;*Science* **2009**, *323*, 760.
32. Herbst, M. H.; Fernandes, M. I.; Rocco, A. M. ;*Quím. Nova* **2004**, *27*, 986.
33. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. ;*Carbon* **1995**, *33*, 883.
34. Liu, B. C.; Lee, T. J.; Jung, S. I.; Park, C. Y.; Choa, Y. H.; Lee, C. J. ;*Carbon* **2005**, *43*, 1341.
35. Wang, M.-S.; Chen, Q.; Peng, L.-M. ;*Small* **2008**, *4*, 1907.
36. Basiuk, E. V.; Monroy-Peláez, M.; Puente-Lee, I.; Basiuk, V. A. ;*Nano Lett.* **2004**, *4*, 863.
37. Brabec, C. J.; Maiti, A.; Bernholc, J. ;*Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 473.
38. Berber, S.; Kwon, Y.; Toma, D. ;*Phys. Rev., B* **2000**, *62*, 2291.
39. Zhou, O.; Fleming, R. M.; Murphy, D. W.; Chen, C. H.; Haddon, R. C.; Ramirez, A. P.; Glarum, S. H. ;*Science* **1994**, *263*, 1744.
40. Charlier, J.-C. ;*Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1063.
41. Fan, Y.; Goldsmith, B. R.; Collins, P. G. ;*Nature Mater.* **2005**, *4*, 906.
42. Li, X.; Niu, J.; Zhang, J.; Li, H.; Liu, Z. ;*J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2453.

43. Suenaga, K.; Wakabayashi, H.; Koshino, M.; Sato, Y.; Urita, K.; Iijima, S. ;*Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 358.
44. Allen, C. S.; Robertson, A. W.; Kirkland, A. I.; Warner, J. H. ;*Small* **2012**, *8*, 3810.
45. Chen, J.; Chen, Q.; Ma, Q. ;*J. Colloid Interf. Sci.* **2012**, *370*, 32.
46. Li, J.; Zhang, Y. ;*Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 2944.
47. Hu, H.; Yu, A.; Kim, E.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Bekyarova, E.; Haddon, R. C. ;*J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11520.
48. Dinadayalane, T. C.; Murray, J. S.; Concha, M. C.; Politzer, P.; Leszczynski, J. ;*J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1351.
49. Zhuang, H. L.; Zheng, G. P.; Soh, A. K. ;*Comput. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 823.
50. Al-Aqtash, N.; Vasiliev, I. ;*J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12970.
51. Krasheninnikov, a. V.; Lehtinen, P. O.; Foster, a. S.; Nieminen, R. M. ;*Chem. Phys. Lett.* **2006**, *418*, 132.
52. Mehmood, F.; Pachter, R.; Lu, W.; Boeckl, J. J. ;*J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10366.
53. Poelma, R. H.; Sadeghian, H.; Koh, S.; Zhang, G. Q. ;*Microelectronics Reliability* **2012**, *52*, 1279.
54. Valentini, L.; Armentano, I.; Lozzib, L.; Santuccib, S.; Kennya, J. M. ;*Mater. Sci. Eng.: C* **2004**, *24*, 527.
55. Zeng, H.; Zhao, J.; Hu, H.; Leburton, J.-P. ;*J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 083716.
56. Zanolli, Z.; Charlier, J.-C. ;*Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 165406.
57. Zadeh, Z. E.; Yadollahpour, M.; Ziaei-Rad, S.; Karimzadeh, F. ;*Comput. Mater. Sci.* **2012**, *63*, 12.
58. Touhara, H.; Okino, F. ;*Carbon* **2000**, *38*, 241.
59. Pekker, S.; Salvetat, J.-P.; Jakab, E.; Bonard, J.-M.; Forró, L. ;*J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7938.
60. Bahr, J. L.; Yang, J.; Kosynkin, D. V; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536.
61. Lin, S.; Hilmer, A. J.; Mendenhall, J. D.; Strano, M. S.; Blankschtein, D. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8194.
62. Bettinger, H. F. ;*J Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6922.
63. Barinov, A.; Gregoratti, L.; Dudin, P.; La Rosa, S.; Kiskinova, M. ;*Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1916.
64. Romanos, G. E.; Likodimos, V.; Marques, R. R. N.; Steriotis, T. A.; Papageorgiou, K.; Faria, J. L.; Figueiredo, L.; Silva, M. T.; Falaras, P. ;*J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8534.

65. Zhang, J.; Zou, H.; Qing, Q.; Yang, Y.; Li, Q.; Liu, Z.; Guo, X.; Du, Z. ;*J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3712.
66. Mawhinney, D. B.; Naumenko, V.; Kuznetsova, A.; Yates, J. T.; Liu, J.; Smalley, R. E. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2383.
67. Da Silva, A. M.; Junqueira, G. M. A.; Anconi, C. P. A.; Dos Santos, H. F. ;*J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10079.
68. Liu, P.; Arai, F.; Fukuda, T. ;*Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 113104.
69. Simmons, J. M.; Nichols, B. M.; Baker, S. E.; Marcus, M. S.; Castellini, O. M.; Lee, C.-S.; Hamers, R. J.; Eriksson, M. a ;*J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7113.
70. Hamon, M. A.; Stensaas, K. L.; Sugar, M. A.; Tumminello, K. C.; Allred, A. K. ;*Chem. Phys. Lett.* **2007**, *447*, 1.
71. Giannozzi, P.; Car, R.; Scoles, G. ;*J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1003.
72. Hamon, M. A.; Hu, H.; Bhowmik, P.; Niyogi, S.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. ;*Chem. Phys. Lett.* **2001**, *347*, 8.
73. Li, Y.; Zhang, X.; Luo, J.; Huang, W.; Cheng, J.; Luo, Z.; Li, T.; Liu, F.; Xu, G.; Ke, X.; Li, L.; Geise, H. J. ;*Nanotechnology* **2004**, *15*, 1645.
74. Gerber, I.; Oubenali, M.; Bacsa, R.; Durand, J.; Gonçalves, A.; Pereira, M. F. R.; Jolibois, F.; Perrin, L.; Poteau, R.; Serp, P. ;*Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11467.
75. Yang, C.-M.; Park, J. S.; An, K. H.; Lim, S. C.; Seo, K.; Kim, B.; Park, K. A.; Han, S.; Park, C. Y.; Lee, Y. H. ;*J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19242.
76. Tsang, S. C.; Chen, Y. K.; Harris, P. J. F.; Green, M. L. H. ;*Nature* **1994**, *372*, 159.
77. Tchoul, M. N.; Ford, W. T.; Lolli, G.; Resasco, D. E.; Arepalli, S. ;*Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5765.
78. An, K. H.; Park, J. S.; Yang, C.-M.; Jeong, S. Y.; Lim, S. C.; Kang, C.; Son, J.-H.; Jeong, M. S.; Lee, Y. H. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5196.
79. Cabria, I.; López, M. J.; Alonso, J. a ;*J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 214703.
80. Kim, K. K.; Bae, J. J.; Kim, S. M.; Park, H. K.; An, K. H.; Lee, Y. H. ;*Phys. Status Solidi B* **2009**, *246*, 2419.
81. Szaboo, A.; Ostlund, N. S.; *Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*; Dove Publications: New York, 1996.
82. Morgon, N. H.; Coutinho, K.; *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Livraria da Física: São Paulo, 2007.
83. Baroni, S.; de Gironcoli, S.; Dal Corso, A.; Giannozzi, P. ;*Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 515.
84. Hohenberg, P.; Kohn, W. ;*Phys. Rev.* **1964**, *136*, 884.
85. Kohn, W.; Sham, L. J. ;*Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
86. Ashcroft, N. M.; Mermin, N. D.; *Solid State Physics*; Holt Saunders: Philadelphia, 1976.

87. Martin, R. M.; *Electronic Structure: basic theory and practical methods*; Cambridge University Press: Cambridge, 2004.
88. Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: West Sussex, 1999.
89. Young, D.; *Computational Chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*; John Wiley & Sons, Inc.: West Sussex, 2004.
90. Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. ;*Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045.
91. Phillips, J. C.; Kleinman, L. ;*Phys. Rev.* **1959**, *116*, 287.
92. Herring, C. ;*Phys. Rev.* **1940**, *57*, 1169.
93. Vanderbilt, D. ;*Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
94. Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. ;*Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
95. Kittel, C.; *Introdução à Física do Estado Sólido*; Livros Técnicos e Científicos S.A.: Rio de Janeiro, 2006.
96. Seminar, J. M. ;*Int. J. Quant. Chem.* **1996**, *30*, 1271.
97. Alfè, D. ;*Comput. Phys. Commun.* **2009**, *180*, 2622.
98. Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougoussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. ;*J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 395502.
99. Ghysels, A. N.; Speybroeck, V. V. A. N.; Pauwels, E.; Catak, S.; Brooks, B. R.; Neck, D. V. A. N.; Waroquier, M. ;*J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 994.
100. Ghysels, A.; Van Speybroeck, V.; Verstraelen, T.; Van Neck, D.; Waroquier, M. ;*J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 614.
101. Hafner, J.; Zheng, W. ;*J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 194111.
102. De Moor, B. A.; Ghysels, A.; Reyniers, M.-F.; Van Speybroeck, V.; Waroquier, M.; Marin, G. B. ;*J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 1090.
103. McQuarrie, D. A.; *Statistical Thermodynamics*; University Science Books: Mill Valley, 1973.
104. Da Silva, A. M. Avaliação Teórica de Propriedades Estruturais e Ópticas Não-Lineares de Nanotubos de Carbono, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2009.
105. Wang, Y.; Liu, Z.-K.; Chen, L.-Q. ;*Acta Mater.* **2004**, *52*, 2665.
106. Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jonsson, H. ;*J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901.

107. Henkelman, G.; Jonsson, H. ;*J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9978.
108. Verlet, L. ;*Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98.
109. Da Silva, A. M.; Carvalho, A. C. M.; Junqueira, G. M. A.; Dos Santos, H. F. ;*Quím. Nova* **2009**, *32*, 315.
110. Perdew, J. P.; Wang, Y. ;*Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
111. Tang, W.; Sanville, E.; Henkelman, G. ;*J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 084204.
112. Mulliken, R. S. ;*J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
113. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. ;*Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
114. Gordon, M. S.; Binkley, S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2797.
115. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; *Gaussian 03; Gaussian, Inc.*, USA, 2004.
116. Caspersen, K. J.; Carter, E. a ;*Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 6738.
117. Santos, R. J. *Introdução à Álgebra Linear*; Imprensa Universitária da UFMG: Belo Horizonte, 2010.
118. Makov, G.; Payne, M. C. ;*Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 4014.
119. Dabo, I.; Kozinsky, B.; Singh-Miller, N.; Marzari, N. ;*Phy. Rev. B* **2008**, *77*, 115139.
120. Martyna, G. J.; Tuckerman, M. E. ;*J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2810.
121. Tian, Y.; Jiang, H.; Pfaler, J. V.; Zhu, Z.; Nasibulin, A. G.; Nikitin, T.; Aitchison, B.; Khriachtchev, L.; Brown, D. P.; Kauppinen, E. I. ;*J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1143.
122. Jorio, A.; Saito, R.; Hafner, J.; Lieber, C.; Hunter, M.; McClure, T.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. ;*Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1118.
123. Coutinho, K.; Canuto, S.; DICE: a Monte Carlo program for molecular liquid simulation, Brazil, 2009.
124. Kaukonen, M.; Gulans, A.; Havu, P.; Kauppinen, E. ;*J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 652.

125. Padilha, J. E.; Amorim, R. G.; Rocha, a. R.; da Silva, a. J. R.; Fazzio, a. ;*Solid State Commun.* **2011**, *151*, 482.
126. Kotakoski, J.; Krasheninnikov, a.; Nordlund, K. ;*Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 245420.
127. Thomas, J. A.; McGaughey, A. J. H. ;*J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084715.
128. Islam, M. F.; Rojas, E.; Bergey, D. M.; Johnson, a. T.; Yodh, a. G. ;*Nano Lett.* **2003**, *3*, 269.
129. Sljivancanin, Z. ;*Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 085421.
130. Kanai, Y.; Khalap, V. R.; Collins, P. G.; Grossman, J. C. ;*Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 1.
131. Ganji, M. D.; Afsari, A. ;*Phys. E* **2009**, *41*, 1696.
132. Dai, J.; Giannozzi, P.; Yuan, J. ;*Surf. Sci.* **2009**, *603*, 3234.
133. Emmons, D. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5739.
134. Vidal, J.; Damestoy, S.; Guy, L.; Hannachi, J.; Aubry, A.; Collet, A. ;*Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1691.
135. Nagy, G. ;*J. Electroanal. Chem.* **1996**, *409*, 19.
136. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, P.; Bertrand, G. ;*Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
137. Yuchen, M.; Lehtinen, P. O.; Foster, A. S.; Nieminen, R. M. ;*New J. Phys.* **2004**, *6*, 68.
138. Kim, D. H.; Yun, Y. S.; Jin, H. ;*Curr. Appl. Phys.* **2012**, *12*, 637.
139. Orellana, W.; Fuentealba, P. ;*Surf. Sci.* **2006**, *600*, 4305.
140. Ferreira, A. R.; Martins, M. J. F.; Konstantinova, E.; Capaz, R. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. a. ;*J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 1105.



Carbonyl group generation on single-wall carbon nanotubes with nitric acid: A theoretical description



Antônio M. Da Silva Jr.^{a,b}, Hélio F. Dos Santos^{a,*}, Paolo Giannozzi^{b,c,*}

^a NEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF, Juiz de Fora, Minas Gerais 36036-900, Brazil

^b Department of Chemistry, Physics and Environment, University of Udine, 33100 Udine, Italy

^c IOM-CNR, 34014 Trieste, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 May 2013

In final form 24 July 2013

Available online 31 July 2013

ABSTRACT

The initial steps of single-wall carbon nanotube (SWNT) oxidation in nitric acid were studied using a (6,6) supercell with a mono-vacancy defect and employing spin-polarised density functional theory. According to our results, the geometric changes that occur during the process are significantly localised around the vacancy. The carbonyl group generation does not change the metallic nature of the nanosystem. Vibrational thermal corrections calculated using full and partial Hessian vibrational analysis indicated a small contribution to the reaction energy. An overall favourable oxidation pathway is proposed and includes an initial NO_2^+ exothermic electrophilic attack followed by an endothermic oxaziridine formation.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Due to the chemical inertia of pristine (as-synthesised) carbon nanotubes (CNTs), activation steps are necessary prior to chemical modification [1]. In this sense, oxidative processes should be highlighted as a procedure for purification, removing amorphous carbon and catalyst particles, and surface activation [2]. According to some studies, oxidation occurs preferably at the positions of greatest stress [3–6]. Furthermore, cuts may be made on the tube surface, resulting in open-ended structures or holes in the tube walls [7].

Studies of CNT oxidation may result in many benefits, including (i) improvement in purification processes, (ii) an increase in solubility, (iii) higher chemical reactivity, (iv) new strategies for chemical functionalisation and (v) insights into reaction mechanisms for carbon-based compounds. The interaction of oxidising reagents with CNTs, similar to the oxidation of alkenes, may result in the formation of C–OH, C=O, C–O–C, and O=C–OH functional groups [8,9]. The presence of these groups is often verified by infrared [10] and XPS [11] spectroscopies. A large number of commonly used oxidising agents and their structural consequences have been addressed in the literature. The most common oxidants include air [6], O_2 [12–15], O_3 [16–18], HCl [19], HNO_3 [6,9,20–21], and $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ [22]. Each oxidant has intrinsic characteristics and promotes distinct structural changes, which are not completely understood at the molecular level, although these processes date back to the mid-1990s [23]. Nonetheless, the products of these reactions are

commonly used as reagents for further chemical processing, for example, for the insertion of amines on the surface of the nanotubes [24]. Among the main oxidising species, the most important are HNO_3 (generally preferred due to its minimal damage on the CNT structures) and $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (this mixture is often more destructive) for liquid phase processes. These species provide purification of as-grown CNTs as well as surface functionalisation with oxygen-containing groups [8,22].

The experimental procedures used to obtain oxidised single-wall carbon nanotube (SWNT) in aqueous solution may involve heating to reflux [21], sonication [25], sonication followed by reflux [26], and hydrothermal autoclaving [8]. For nitric acid, the main products are oxygenated functional groups whose chemical identities and quantities depend on the reaction conditions [21]. According to Gerber et al. [21], for multi-wall carbon nanotube (MWNT) in reflux with an aqueous nitric acid solution (65% v/v) at 393 K, the oxidation reaction starts with the formation of carbonyl groups, which reach a maximum concentration after 1 h. After this, lactones, anhydrides, and carboxylic functional groups are generated. The phenol formation follows a parallel reaction process. Moreover, according to the authors, after four hours, the concentration of surface groups remains nearly constant. After 2 h of reaction, the functional groups are present in the following order: phenol > carbonyl > carboxylic > anhydride > lactone. Despite its chemical importance, the carboxylic group is not dominant. According to Romanos et al. [8], for SWNTs that are hydrothermally treated with an aqueous nitric acid solution (1.25% v/v) in an autoclave at 473 K, a similar order is observed, namely, phenol > carboxylic > lactone > anhydride > carbonyl. For both SWNTs and MWNTs, the phenol group is present in the greatest concentration.

* Corresponding authors. Fax: +55 3232293314.

E-mail addresses: helio.santos@ufjf.edu.br (H.F. Dos Santos), paolo.giannozzi@uniud.it (P. Giannozzi).

According to published studies [22,27,28], for both HNO_3 and $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ reagents, the NO_2^+ species acts as the oxidising agent. Cabria et al. [29], using a density functional theory (DFT) solid state approach, observed that NO_2^+ ion binds strongly to a perfect armchair (4,4) SWNT through a charge transfer mechanism, producing significant structural deformities in the vicinity of the adsorbed nitronium ion. The role of the counterion was also investigated (BF_4^- , for a nitronium tetrafluoroborate salt as the oxidising reagent). According to the authors, the anion does not play a primary role in the oxidation of SWNTs. Gerber et al. [21], using nanoflakes with a mono-vacancy defect (usually labelled v1) as a model to mimic CNTs, proposed a possible role of the NO_3^- species (through a nucleophilic attack) in oxidation reactions, thus broadening the range of possibilities for the respective mechanism. That particular vacancy defect has been widely studied in recent years, mainly due to its influence on chemical [30,31] and physical properties [32,33]. In addition, Kim et al. [34] showed that the nitronium hexafluoroantimonate salt (NHFA) can be used as a strong p-type dopant on SWNTs due to a charge transfer process from the SWNT to the NO_2^+ ion. Therefore, these oxidation processes may be useful in the technological applications of CNTs.

Given the importance of the oxidation processes of CNTs, in the present letter, the first step for carbonyl group formation was studied. The system chosen was an armchair (6,6) supercell (labelled a(6,6) hereafter) with a mono-vacancy defect. The computational methodology employed was the periodic boundary conditions (PBC) as implemented in the Quantum ESPRESSO (QE) package [35]. The oxidising agent used was the nitronium ion (NO_2^+) resulting from an acid–base HNO_3 dissociation. Structural, electronic, vibrational, and thermodynamic properties were calculated and discussed.

2. Calculation methodology

All *ab initio* calculations were performed using the Quantum ESPRESSO distribution [35] using spin-polarised DFT with a plane-wave basis set to represent the one-electron wave functions of the Kohn–Sham equations. The Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials [36] were used to describe the core electrons, and the

Table 1
Structural and electronic parameters used in the quantum calculations.

General informations about the nanosystem	
Chirality	Armchair (6,6)
Nominal diameter	8.14 Å
Defect	Reconstructed mono-vacancy
Minimum formula	$\text{C}_{71}^{\text{a}}(\text{C}_{71}\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_2)^{\text{b}}$
<i>Structural parameters used</i>	
$a = b, c$	18.00 Å, 7.39 Å
$\alpha = \beta = \gamma$	90.0°
<i>Self-consistency fied (SCF), ionic and cell convergence thresholds</i>	
SCF	1.0 μRy
Forces for ionic minimization	1.0 mRy a_0^{-1}
Pressures for cell optimization	0.5 kbar
Total energy	0.1 mRy atom ⁻¹
<i>Cutoff energies and k-point mesh</i>	
Plane-wave cutoff kinetic energy	25 ^c (40) ^d Ry
Charge-density cutoff energy	200 ^c (320) ^d Ry
k-Point mesh ($k_x \times k_y \times k_z$) ^e	1 × 1 × 8

^a The isolated and reactive systems, respectively.

^b The isolated and reactive systems, respectively.

^c Preprocessing (e.g. structural optimizations) and post-processing (e.g. phonon calculations at gamma point) jobs, respectively.

^d Preprocessing (e.g. structural optimizations) and post-processing (e.g. phonon calculations at gamma point) jobs, respectively.

^e Determined by the Monkhorst–Pack procedure.

PW91 generalised gradient approximation functional [37] was used to describe the exchange–correlation potential for the valence electrons. The additional technical details are summarised in Table 1.

3. Results and discussion

3.1. The SWNT + HNO_3 reaction model

For the CNT model, a supercell of an armchair (6,6) containing 71 carbon atoms was used. It included a reconstructed vacancy defect (v1) [38] to represent the topological defect, usually produced as-synthesised [3]. A greater supercell would be more representative of the ‘real’ system but would require too much computational power. Considering the oxidising environment, the first step is to define which species are available in the aqueous nitric acid solution. Initially, the following main processes can be considered Eqs. (1) and (2):

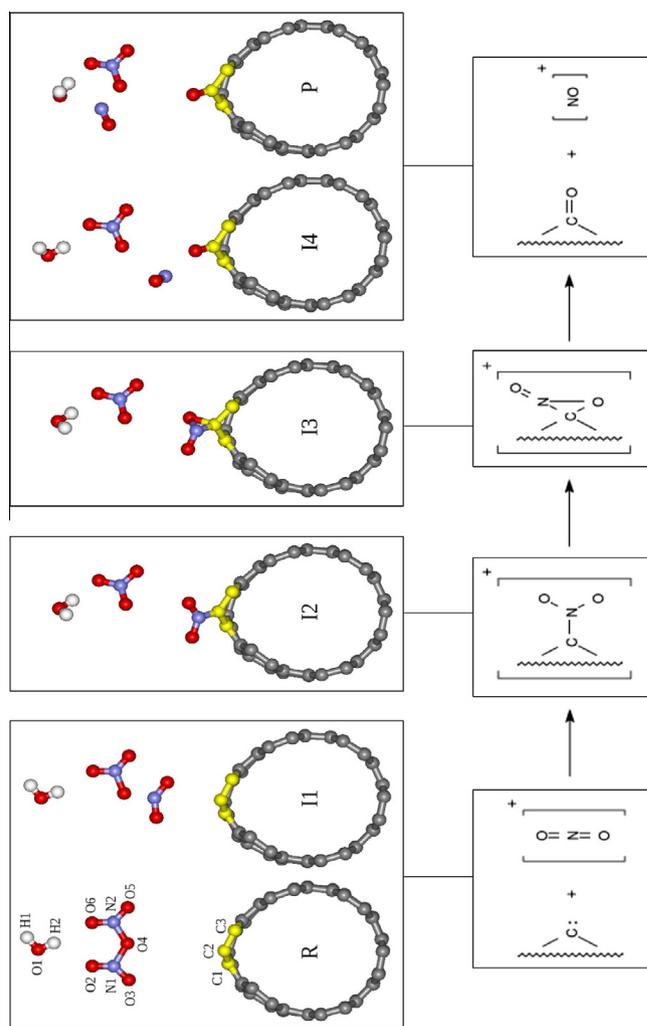
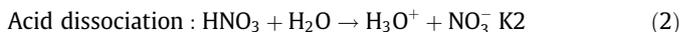
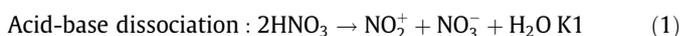


Figure 1. A schematic representation of the proposed chemical process (a transverse section of the structures are depicted). Only the highlighted carbon atoms (yellow colour) were included in the partial Hessian vibrational analysis. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 2

Optimized bond lengths (r , in Å), angles (\angle , in degree) and dihedrals (d , in degrees) for the species shown in Figure 1.

Structural parameter	Structure					
	R	I1	I2	I3	I4	P
r_{CC}	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43
$r_{C2C(1,3)}$ ^a	1.38	1.38	1.44	1.49	1.48	1.49
r_{C2N1}	6.30	3.71	1.44	1.45	3.22	6.19
r_{C2O3}	5.67	3.18	2.31	1.46	1.23	1.22
r_{N1O3}	2.27	1.19	1.25	1.56	2.36	5.24
r_{N1O2}	2.27	1.19	1.26	1.23	1.44	1.44
r_{N1O4}	1.60	1.71	4.19	4.10	3.02	1.85
$r_{N2O(4,5,6)}$	1.31	1.29	1.26	1.26	1.27	1.28
r_{O4H2}	4.13	3.71	3.54	3.55	3.22	2.85
$r_{O6HChE1}$	3.76	3.58	1.99	2.00	3.19	3.18
\angle_{C1C2C3}	119.5	118.8	113.8	107.4	109.1	108.4
\angle_{C2O4N1}	113.8	5.9	12.7	14.4	37.1	119.4
\angle_{O2N1O3}	134.9	137.5	125.1	120.9	104.7	73.2
$d_{O2N1N2O6}$	0.9	0.9	2.6	6.9	65.0	156.2
RMSD ^b	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

^a average value for the r_{C2C1} and r_{C2C3} bond lengths.

^b Root-mean-square deviation of the carbon atoms Cartesian coordinates with respect to the isolated a(6,6), except the C1, C2 and C3 atoms.

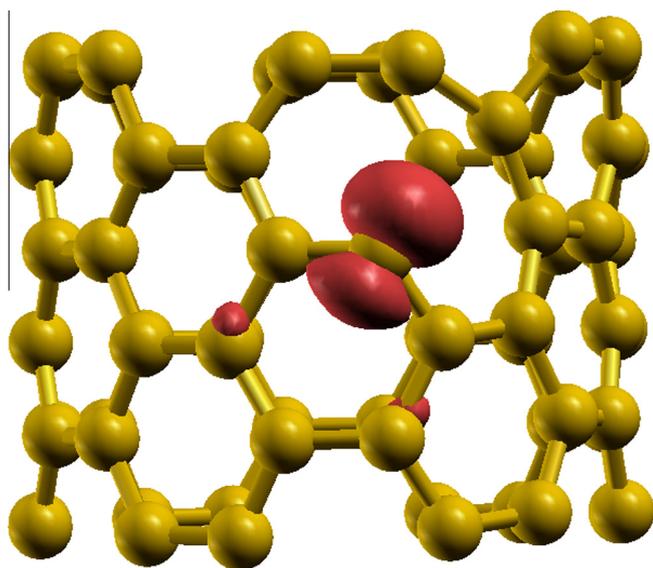
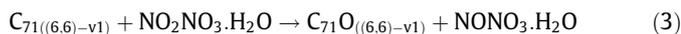


Figure 2. Representation of the isolated a(6,6)-v1 supercell and its spin polarisation (electronic density (up) – electronic density (down); isovalue = 0.003 e/a.u.³).

There may be at least five different species in solution (NO_2^+ , H_3O^+ , HNO_3 , H_2O , and NO_3^-). Assuming that HNO_3 is a strong acid, K2 is significantly greater than K1 (in the usual experimental ranges of temperature and pressure); therefore, it is possible to assume the following order of chemical availability: H_2O (solvent) \gg $\text{NO}_3^- > \text{H}_3\text{O}^+ > \text{NO}_2^+ \gg \text{HNO}_3$. Considering the significant passivity of water with respect to the non-chemically modified SWNTs [39,40], the NO_3^- , H_3O^+ and NO_2^+ species should be taken into account. For the oxygen transfer processes, the NO_2^+ nucleophilic species is more susceptible to reduction reactions (nitronium \rightarrow nitrosonium ion). Thus, the chemical process used consisted of a periodic a(6,6) interacting with the species derived from Eq. (1) as shown in Eq. (3).



The present reaction model does not rule out other chemical possibilities. It is just one possible method of accessing the experimentally obtained carbonyl groups as part of a more complex global process.

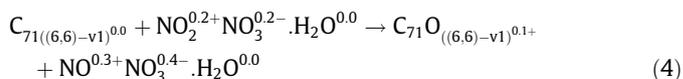
3.2. Structural analysis

The proposed chemical process is depicted in Figure 1. For every reactive species, the atomic coordinates of the oxygen labelled O4 were fixed at a C2–O4 of approximately 5.5 Å. According to our reaction model, the $R \rightarrow I1$ rotation ($\angle_{C2O4N1} = 113.8 \rightarrow 5.9$ degree; see Table 2) allowed the approach of the nitronium ion into the reactive site on the tube surface (C2), and the r_{C2N1} distance decreased from 6.30 to 3.71 Å. The next step considered is the migration of the NO_2^+ ion from the solute environment onto the nanotube surface under an electrophilic attack ($I1 \rightarrow I2$). The new C–N bond of 1.44 Å implies a decreased distance of the N–O bonds (NO_2^+) from 2.27 to 1.26 Å. Following the reaction pathway, after the electrophilic attack, the next step is an oxygen transfer process that is conducted through an oxaziridine-derivative [41] formation (I3). Due to its strain and the two strong electronegative oxygen atoms bound to the nitrogen, the oxaziridine ring may open following the Vidal nitrogen transfer mechanism [42], releasing a nitrosonium ion (I4). The carbonyl product P has a slightly greater separation between the ionic species and the nanosurface than the I4 species (I4: $r_{N1O3} = 2.36$ Å; P : $r_{N1O3} = 5.24$ Å). The chemical modification is significantly localised, as indicated by the root-mean-square deviation (RMSD) of the nonreactive carbon atom coordinates with respect to the isolated a(6,6) (smaller than 0.1 Å; see Table 2).

3.3. Electronic analysis

The isolated a(6,6)-v1 (Figure 2), despite its chemical similarity (two dangling bonds), does not display the electronic characteristics of conventional carbenes. This class of compounds usually shows singlet or triplet multiplicity and null charge [43]. However, according to our results, the divalent carbon atom depicted in Figure 2 has both an atomic charge (in e) and a magnetisation (in $\mu\text{B}/\text{cell}$) equal to 0.5. Analogous magnetic behaviour was found by Yuchen et al. for a short a(6,6) supercell [44]. Some similarities to carbenes arise when the ionic species are present in the supercell (R species; Figure 1), which changes these properties to a null charge and singlet multiplicity. It is important to make clear that the absolute value of magnetization depends on the size of unit cell and might be doubtful for small unit cell as that used here. Nevertheless, the same size of unit cell was used for all reactive species in the present study and, therefore, the magnetization might be analysed as relative quantity throughout the reaction pathway.

The studies addressing with CNT oxidation usually focus on nanostructures [45,46] and overlook the by-products. Therefore, the chemical identities sometimes become unclear. In general, nitrogen-based compounds are not found in appreciable quantities on the nanostructures after the chemical process. According to our model and considering a non-solvated medium, the nitrogenated compound to be released is the NO^{x+} species. Eq. (4) illustrates the process with R as the reactant and P as the product (see Figure 1). Despite the small calculated fractional charge, a qualitative interpretation may be performed. During the process, a residual charge is transferred from the carbon nanotube.



The electronic states change with the oxidation of each structure. Figure 3a illustrates the density of states (DOS) plotting for all species. The metallic nature of the isolated defective tube [47]

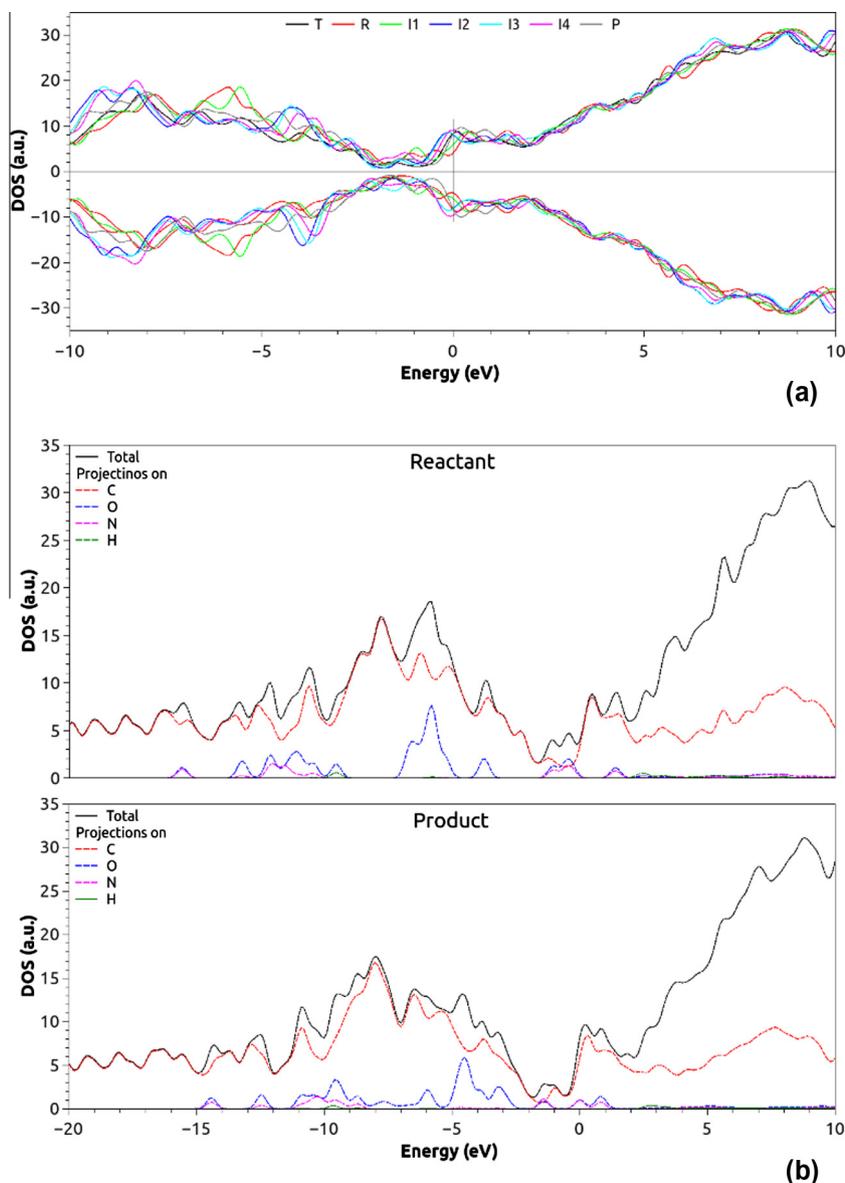


Figure 3. Spin-resolved DOS plotting for all species along the oxidative process (T: isolated a(6,6)-v1) and spin-up PDOS for the reactant (a) and product (b).

(black line) remains unchanged during each stage of the oxygen transfer process. The most substantial modifications occur below the Fermi level (FL) with the spin up and down differentiations highlighted only for the I2, I3 and I4 species (greater total magnetisations, equal to 1.5, 1.6 and 1.2 μ_B /cell, respectively). Figure 3b shows the projected density of states (PDOS) plotting for the reactant and product. For both structures, the carbon atom contributions are dominant. However, for a small range close to the FL, the oxygen and nitrogen atom contributions are greater than the carbon ones. In addition, a greater contribution from the heteroatoms (O and N) to the Fermi level electronic states may be observed for the product (Figure 3b).

3.4. Vibrational and thermodynamic analysis

For a system containing N atoms, the full Hessian vibrational analysis (FHVA) considers a $3N \times 3N$ Hessian matrix of which the mass-weighting and diagonalisation yield $3N$ frequencies and normal modes. This standard normal modes analysis becomes prohibitive for large and complex systems due to the high computational cost required. In contrast, the partial Hessian vibrational

analysis (PHVA) reduces the computational effort by calculating only selected/relevant normal modes for a specific application [48]. It enables the choice of a different number of ‘free’ (N_{free}) and ‘fixed’ (N_{fixed}) atoms to be or not be displaced (labelled as $\{N_{\text{free}}, N_{\text{fixed}}\}$ from henceforth) [49]. The ‘frozen’ atoms are modelled as infinite masses during the frequency calculation and do not contribute directly to the vibrational modes, despite their influence over each original Hessian matrix component and post-SCF calculation. The PHVA does not alter the description of the potential energy surface (PES) but reduces the Hessian matrix to a $3N_{\text{free}} \times 3N_{\text{free}}$ dimension and yields $3N_{\text{free}}$ eigenvalues and eigen vectors. To evaluate the thermal contributions to the total energy during each stage of the chemical process, we used a {13, 68} scheme, as depicted in Figure 1. The portion coloured as gray was kept fixed, and the remaining portion (C-yellow, H, N, and O atoms) was free.

To calculate the thermodynamic corrections from the vibrational contributions, the methodology described by Ferreira et al. [50] was used. For the reactant (R) and product (P), the FHVA and PHVA approaches were checked (Figure 4). With respect to the harmonic frequencies and atomic displacements, good

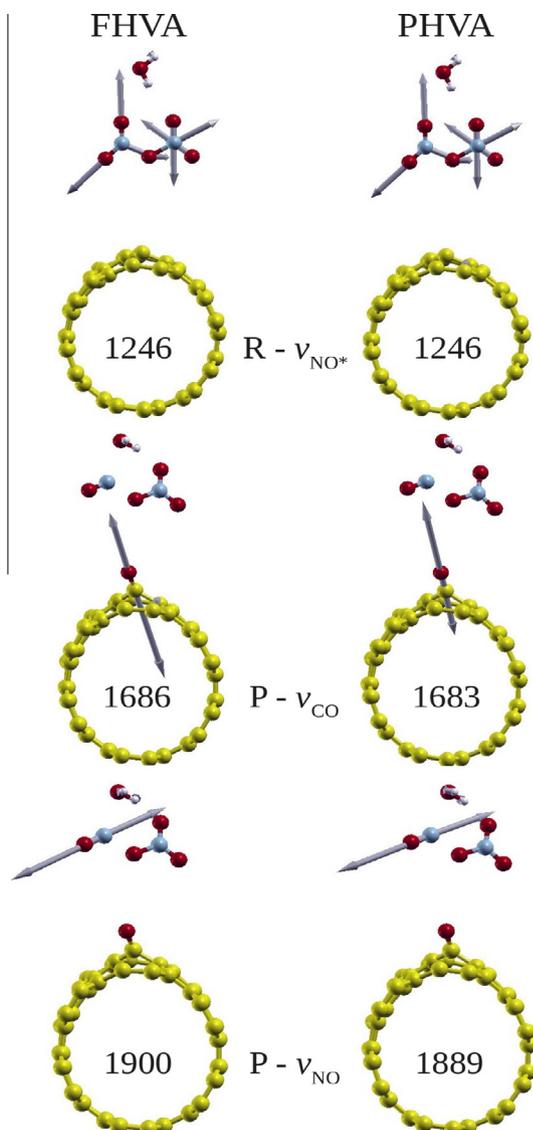


Figure 4. Atomic displacements and ν_{NO^*} (in the NO_2^+ and NO_3^- species), ν_{CO} and ν_{NO} stretching frequencies calculated using the full and partial Hessian vibrational analysis for the reactant (top) and product (bottom).

agreement between the corresponding normal modes was found. To illustrate this finding, Figure 4 shows the NO stretching (in the NO_2^+ and NO_3^- species) for the *R* species, and the CO (carbonyl) and NO (nitrosonium ion) stretching are shown for the *P* species. For the selected reactant vibrational properties, there is no visible difference between the harmonic frequencies and the atomic displacements. For the product, the bond stretching presented small differences, less than 3 cm^{-1} between the FHVA and PHVA corresponding modes (see Figure 4). Despite the good agreement between FHVA e PHVA approaches, it should bear in mind that only hard normal modes are calculated and, therefore, the reduced Hessian diagonalization gives satisfactory frequencies. Nonetheless, thermodynamic properties, mainly entropy, are quite sensitive to the soft normal modes and thus, FHVA might be necessary for accurate prediction of absolute values. This drawback is minimised when reaction energies involving isomer species (monomolecular process) are desired due cancellation of contributions from low frequency modes (soft modes) which should be strongly delocalised. For the process investigated in the present letter, ΔA for the global reaction ($R \rightarrow P$) differs by only $2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ when FHVA and

Table 3

Thermodynamic properties calculated for each stage along the oxidative process ($T = 298.15 \text{ K}$).

Parameters (kcal mol^{-1})	Structure						
	PHVA ^a						FHVA ^b
	$R \rightarrow I1$	$I1 \rightarrow I2$	$I2 \rightarrow I3$	$I3 \rightarrow I4$	$I4 \rightarrow P$	$R \rightarrow P$	$R \rightarrow P$
ΔE	-1.4	-32.4	21.8	-42.3	-15.9	-70.2	-70.2
ΔU	-1.4	-32.5	21.8	-42.1	-16.1	-70.3	-70.4
$-T\Delta S$	0.2	1.3	-1.4	4.3	-4.3	0.1	-2.4
ΔA	-1.2	-31.2	20.4	-37.8	-20.7	-70.2	-72.8

^a Partial hessian vibrational analysis.

^b Full hessian vibrational analysis.

PHVA approaches are used, corresponding to $\sim 3\%$ of the total ΔA values.

The PHVA was used to calculate the vibrational contributions to the reaction energies, as depicted in Table 3. The process starts with a rotation of the nitrogenated cation ($R \rightarrow I1$, $\Delta A = -1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) followed by a much more exergonic electrophilic attack on the tube ($I1 \rightarrow I2$, $\Delta A = -31.2 \text{ kcal mol}^{-1}$). As the oxygen-transfer is the focus, a rearrangement that requires $20.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($I2 \rightarrow I3$, oxaziridine formation) is necessary. This endergonic process is balanced by a strong exergonic ring opening process ($I3 \rightarrow I4$, nitrosonium production; $-37.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) and relaxation into the more ionic environment ($I4 \rightarrow P$, $-20.7 \text{ kcal mol}^{-1}$; see Table 3). The total PHVA-Helmholtz free energy (PHVA- ΔA) for the $R \rightarrow P$ process is $-70.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. From the values in Table 3 we note that the dominant contributions come from the internal energies (ΔE and ΔU), and the $T\Delta S$ portion corresponds only to 4–21%. Lastly, the overall profile for the reaction pathway suggests the formation of the oxaziridine ring ($I2 \rightarrow I3$) as the ‘rate determining step’, even though the transition state (TS) has not been found. The $I3$ species was characterized as a minimum point on the potential energy surface with all PHVA vibrational modes predicted to be real (see Figure S1 as Supplementary Material). Nevertheless, we suggest that the true TS must be close in energy and structure to the $I3$ intermediate and, therefore, the free energy barrier (ΔA) might be extrapolated for carbonyl generation around 20 kcal mol^{-1} .

4. Concluding remarks

In the present letter, spin-polarised DFT calculations were conducted for the structural, electronic, vibrational and energetic analysis of a modelled SWNT + HNO_3 chemical reaction. The system studied was an armchair (6,6) supercell with a mono-vacancy defect, considering a reaction environment of NO_2^+ , NO_3^- , and H_2O from the acid–base HNO_3 dissociation. As the reaction progresses, the carbonyl group generation does not change the metallic nature of the nanosystem and, depending on the reaction stage, the density of states might increase or decrease on the Fermi level. As predicted by the root-mean-square deviation of the passive carbon atom coordinates (not greater than 0.1 \AA , with respect to the isolated a(6,6)) and from the vibrational thermal contribution using the full and partial Hessian vibrational analysis (FHVA and PHVA, respectively), oxygen incorporation is a significantly localised process. There were only small differences between the atomic displacements and the harmonic frequencies predicted for the *R* and *P* species by both the FHVA and the PHVA models. An overall favourable oxidation (FHVA- $\Delta A = 72.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) was calculated, and the predicted thermal contributions corresponded to only 4% of the total energy. The chemical process included an initial NO_2^+ exothermic electrophilic attack followed by the endothermic oxaziridine formation. We believe the results reported in this study

might add to the molecular description of oxidation of CNT and assist the experimentalist in the characterization of intermediate species.

Acknowledgments

The authors (HFDS and AMDS) would like to thank the Brazilian agencies CNPq, CAPES and FAPEMIG for financial support. AMDS would like to thank the CAPES for the PDSE graduate scholarship (process 6789-11-0). In addition, HFDS and AMDS are grateful to Hélio Anderson Duarte and his Research Group in Theoretical Inorganic Chemistry for providing computational resources for the vibrational frequencies analysis.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.07.058>.

References

- [1] P.-X. Hou, C. Liu, H.-M. Cheng, *Carbon* 46 (2008) 2003.
- [2] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* 106 (2006) 1105.
- [3] A. Barinov, L. Gregoratti, P. Dudin, S. La Rosa, M. Kiskinova, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1916.
- [4] Y. Fan, B.R. Goldsmith, P.G. Collins, *Nat. mater.* 4 (2005) 906.
- [5] H.F. Bettinger, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6922.
- [6] X. Li, J. Niu, J. Zhang, H. Li, Z. Liu, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2453.
- [7] J. Li, Y. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 2944.
- [8] G.E. Romanos et al., *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8534.
- [9] J. Zhang et al., *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3712.
- [10] D.B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J.T. Yates, J. Liu, R.E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2383.
- [11] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. Mclaughlin, N.M.D. Brown, *Carbon* 43 (2005) 153.
- [12] A.M. Da Silva, G.M.A. Junqueira, C.P.A. Anconi, H.F. Dos Santos, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10079.
- [13] P. Liu, F. Arai, T. Fukuda, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 113104.
- [14] M.A. Hamon, K.L. Stensaas, M.A. Sugar, K.C. Tumminello, A.K. Allred, *Chem. Phys. Lett.* 447 (2007) 1.
- [15] P. Giannozzi, R. Car, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 1003.
- [16] J.M. Simmons et al., *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 7113.
- [17] E. Najafi, J.-Y. Kim, S.-H. Han, K. Shin, *Colloids Surf. A* 284–285 (2006) 373.
- [18] M. Li, M. Boggs, T.P. Beebe, C.P. Huang, *Carbon* 46 (2008) 466.
- [19] V. Datsyuk et al., *Carbon* 46 (2008) 833.
- [20] Y. Li et al., *Nanotechnology* 15 (2004) 1645.
- [21] I. Gerber et al., *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 11467.
- [22] C.-M. Yang et al., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19242.
- [23] S.C. Tsang, Y.K. Chen, P.J.F. Harris, M.L.H. Green, *Nature* 372 (1994) 159.
- [24] T. Ramanathan, F.T. Fisher, R.S. Ruoff, L.C. Brinson, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1290.
- [25] M.N. Tchoul, W.T. Ford, G. Lolli, D.E. Resasco, S. Arepalli, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5765.
- [26] H. Yu, Y. Jin, F. Peng, H. Wang, J. Yang, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6758.
- [27] K.H. An et al., *J. Electron. Mater.* 35 (2006) 235.
- [28] K.H. An et al., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5196.
- [29] I. Cabria, M.J. López, J.A. Alonso, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 214703.
- [30] J. Robles, M.J. López, J.A. Alonso, *Eur. Phys. J. D* 61 (2011) 381.
- [31] A. Galano, M. Francisco-marquez, A. Martínez, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 8302.
- [32] R.H. Poelma, H. Sadeghian, S. Koh, G.Q. Zhang, *Microelectron. Reliab.* 52 (2012) 1279.
- [33] Z.E. Zadeh, M. Yadollahpour, S. Ziaei-Rad, F. Karimzadeh, *Comp. Mater. Sci.* 63 (2012) 12.
- [34] K.K. Kim, J.J. Bae, S.M. Kim, H.K. Park, K.H. An, Y.H. Lee, *Phys. Status Solidi B* 246 (2009) 2419.
- [35] P. Giannozzi et al., *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
- [36] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [37] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [38] J.E. Padilha, R.G. Amorim, A.R. Rocha, A.J.R. da Silva, A. Fazzio, *Solid State Commun.* 151 (2011) 482.
- [39] J.A. Thomas, A.J.H. McGaughey, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 084715.
- [40] M.F. Islam, E. Rojas, D.M. Bergey, A.T. Johnson, A.G. Yodh, *Nano Lett.* 3 (2003) 269.
- [41] W.D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5739.
- [42] J. Vidal, S. Damestoy, L. Guy, J.-C. Hannachi, A. Aubry, A. Collet, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 1691.
- [43] D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* 100 (2000) 39.
- [44] Y. Ma, P.O. Lehtinen, A.S. Foster, R.M. Nieminen, *New J. Phys.* 6 (2004) 68.
- [45] Y.-C. Chiang, W.-H. Lin, Y.-C. Chang, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2401.
- [46] J. Chen, Q. Chen, M. Qing, *J. Colloid Interface Sci.* 370 (2012) 32.
- [47] W. Orellana, P. Fuentealba, *Surf. Sci.* 600 (2006) 4305.
- [48] A. Ghysels, V.V. Speybroeck, E. Pauwels, S. Catak, B.R. Brooks, D.V. Neck, M. Waroquier, *J. Comp. Chem.* 31 (2010) 994.
- [49] B.A. De Moor, A. Ghysels, M.-F. Reyniers, V.V. Speybroeck, M. Waroquier, G.B. Marin, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 1090.
- [50] A.R. Ferreira et al., *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 1105.