

Universidade Federal de Juiz de Fora  
Pós-Graduação em Química  
Mestrado em Química

Arthur Barra Porto

MODELAGEM DE PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DE NANOTUBOS DE  
CARBONO DE PAREDE ÚNICA EM MEIO ÁCIDO

Juiz de Fora  
2013

Arthur Barra Porto

MODELAGEM DE PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DE NANOTUBOS DE  
CARBONO DE PAREDE ÚNICA EM MEIO ÁCIDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração Físico-Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre 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

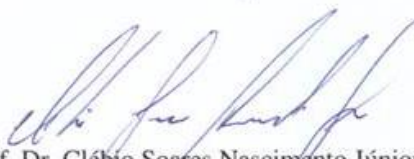
UFJF  
Pós-Graduação  
em Química

A presente dissertação, intitulada "**Modelagem de processos de oxidação de nanotubos de carbono de parede única em meio ácido**" de autoria de Arthur Barra Porto, submetida à Comissão Examinadora abaixo assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM QUÍMICA** em 28 de fevereiro de 2013.

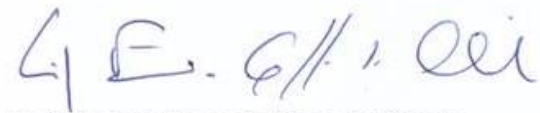
Juiz de Fora, 28 de fevereiro de 2013.



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



Prof. Dr. Clébio Soares Nascimento Júnior  
Universidade Federal de São João Del Rei



Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira  
Universidade Federal de Juiz de Fora

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me proporcionar todas as condições necessárias para execução deste trabalho, bem como me guiar e me iluminar nos momentos de dificuldades e dúvidas.

Aos meus pais, Milton e Marília pelo amor, apoio, compreensão e muita paciência, principalmente nos momentos em que minha exaustão falou mais alto, me orgulho muito em ter vocês, muito obrigado por tudo.

Aos meus familiares por todo apoio e compreensão durante toda a trajetória, espero um dia poder retribuir todo carinho e paciência que vocês sempre tiveram comigo.

Ao meu orientador Hélio Ferreira dos Santos, pela excelente orientação, tempo e atenção dedicados a este trabalho. Agradeço às críticas e elogios, sempre visando exigir o meu melhor.

Aos professores do departamento de Química da UFJF, que contribuíram na minha formação acadêmica, me proporcionando chegar até aqui.

Aos amigos Antônio (Ju), Leonardo (LEO) e Bruna pela amizade, atenção e por me auxiliar nos primeiros passos no NEQC (desde iniciação científica).

Aos amigos, também do NEQC, Willian (pelos gritos surpresas ao utilizar AMBER), Lucas (pelo excelente bom humor e companheirismo), Diégo (por ser a pessoa MAIS humilde que já conheci) e ao Eduardo (pelas mais diversas conversas, conselhos e claro pelas incontáveis caronas).

Aos jovens alunos do grupo, Pedro, Júlio, Thiago, Nathália e Raissa e ao professor Luiz Antônio, por tornarem o NEQC um lugar muito além de um laboratório, um ponto para se encontrar boas pessoas.

Aos amigos de graduação, Filipe, William, Gustavo's, Roberto, Danilo, Luiz, Daniel, Ana Paula e Dhieniffer, por serem excelentes amigos e companheiros, tornando possível a conclusão do curso de Bacharel em Química.

Aos amigos Augusto, Bruno, Thiago (Garibaldi), Thiago (Soneca), Tércio, Dudu, Victor, por serem excelentes amigos ao longo de incontáveis anos.

À FAPEMIG pela bolsa concedida à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e a Universidade Federal de Juiz de Fora.

## RESUMO

O presente trabalho se divide em duas etapas, a primeira constituída de uma análise de reatividade entre nanotubos de carbono (CNT) e o agente oxidante íon nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ) e a segunda etapa o estudo do *cluster* formado entre o íon nitrônio e sua primeira camada de hidratação.

Na primeira etapa, foi utilizada a metodologia da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), com funcional B3LYP e conjunto de funções de base 6-31G e 6-31G(d) para avaliar os três modelos de CNT propostos, todos isômeros com fórmula molecular  $\text{C}_{110}\text{H}_{20}$ , porém, dois contendo defeito topológico em diferentes arranjos e um perfeito. Nessa etapa, foram realizados cálculos de otimização de geometria e frequência vibracional dos sistemas isolados. Observou-se que os sistemas contendo defeito topológico levam a um rearranjo das cargas eletrônicas dispersas na superfície do CNT, resultando na criação de pontos de cargas positivas e negativas, susceptíveis ao ataque de nucleófilos e eletrófilos, respectivamente. Ainda dentro dessa etapa, foi avaliada a adsorção do íon nitrônio sobre o CNT em diversas posições, evidenciando que os sistemas contendo defeitos são mais reativos do que o tubo perfeito. Foi elaborada uma proposta para o princípio do mecanismo de oxidação, o qual leva a transferência de oxigênio para a superfície do tubo, formando um epóxido com liberação de NO.

Em uma segunda etapa foi analisado o *cluster*  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , com  $n=1,2,3$  e  $4$ , a fim de explorar as propriedades estruturais e energéticas desses sistemas. Diferentes níveis de teoria foram utilizados, incluindo os funcionais B3LYP, B972 e M062X, e também, MP2 e MP4, sendo aplicado, em todos os níveis, diversos conjuntos de funções de base, desde 6-31+G(d) até aug-cc-pVTZ. Alguns pontos relevantes foram observados, como o fato da carga positiva estar concentrada no átomo de nitrogênio com o aumento do número de moléculas de água e as energias de hidratação possuírem valores médios de  $-19,0\pm 0,4$  kcal/mol,  $-36,0\pm 0,7$  kcal/mol,  $-50,6\pm 0,8$  kcal/mol e  $-63,3\pm 0,8$  kcal/mol para  $n=1,2,3$  e  $4$  respectivamente.

**Palavras-Chave:** Nanotubo de Carbono. Íon Nitônio. Processos de oxidação.

## ABSTRACT

This work is divided in two parts; the first one consisted on the analysis of the interaction process between carbon nanotubes (CNT) and the oxidant agent nitronium ion ( $\text{NO}_2^+$ ). The second part addressed the analysis of structure and energy of the cluster formed between the nitronium ion and its first solvation shell.

In the first part we used the density functional theory (DFT) with B3LYP functional and basis set 6-31G and 6-31G(d) to evaluate the three CNT isomers with molecular formula  $\text{C}_{110}\text{H}_{20}$ , including two with topological defect in different arrangements. Geometry optimization and vibrational frequency calculations for isolated molecules were carried out. It was observed that the systems with topological defects led to a rearrangement of electronic charges in the CNT surface, resulting in positive and negative carbon atoms, which are more susceptible to nucleophilic and electrophilic attack, respectively. The nitronium ion adsorption on the CNT surface was also evaluated showing that the systems containing defects are more reactive than the pristine isomer. In addition, a proposal for the oxidation mechanism was made, leading to an epoxide group on the CNT surface and releasing a NO molecule.

In the second part, the cluster  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , with  $n = 1, 2, 3$  and 4, was analyzed in order to explore the structural and energy properties, as well as to assess the different methodologies. DFT approach with B3LYP, B972 and M062X functionals, and MP2 and MP4 with distinct basis sets, from 6-31G+(d) to aug-cc-pVTZ were used. The results showed that positive charge is concentrated on the nitrogen with increasing number of water and the average hydration energy were  $-19.0 \pm 0.4$  kcal/mol,  $-36.0 \pm 0.7$  kcal/mol,  $-50.6 \pm 0.8$  kcal/mol e  $-63.3 \pm 0.8$  kcal/mol for  $n=1, 2, 3$  e 4 respectively.

**Keywords: Carbon Nanotubes. Nitronium ion. Oxidation process.**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	(a) Modelo esquemático para obtenção dos parâmetros de classificação dos CNT, exemplificado para a espécie (6,1); (b) Estrutura tridimensional de um CNT com extremidade aberta.....7
Figura 2	(a) SWCNT. (b) MWCNT (c) SWCNT com extremidade fechada .....10
Figura 3	(a) Exemplo de um SWCNT com defeito <i>topológico</i> , destacado em verde; (b) Exemplo de um SWCNT com defeito do tipo <i>vacância</i> , destacado em verde; (c) Exemplo de SWCNT com defeito de <i>re-hibridização</i> nos quais os átomos em vermelho são, por exemplo, átomos de oxigênio; (d) Exemplo de um SWCNT com defeito <i>dopante</i> , nos quais os átomos em azul são átomos de nitrogênio.....18
Figura 4	Representação esquemática da formação do defeito SW, dada pela rotação da ligação C-C central em 90°.....19
Figura 5	Representação esquemática dos clusters existentes para $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , com $n=1,2,3$ e 4.....22
Figura 6	Tipos de CNT utilizados no presente estudo, em (a) Sistema 1, referente ao nanotubo de carbono perfeito; (b) Sistema 2, referente ao nanotubo de carbono com defeito SW ao longo do eixo do tubo; (c) Sistema 3, referente ao nanotubo de carbono com defeito SW na diagonal em relação ao eixo do tubo.....24
Figura 7	Posições de adsorção do íon nitrônio: (a) Três posições para o sistema 1; (b) Seis posições para o sistema 2; (c) Seis posições para o sistema 3.....24
Figura 8	Representação das formas de adsorção do íon nitrônio no CNT, em (a) tipo T1, (b) tipo T2 e em (c) tipo T3.....25
Figura 9	Distribuição de cargas ao longo dos nanotubos, com valores variando de -0,146e no vermelho claro até 0,146e no verde claro, sendo 0 na cor preta. (a) Sistema 1, (b) Sistema 2, (c) Sistema3.....26
Figura 10	Sistema 2 na posição de adsorção 2, (a) Aduto CNT + $\text{NO}_2^+$ , (b) Foco no $\text{NO}_2^+$ adsorvido, (c) Foco no nanotubo, no qual o átomo em preto indica o carbono no qual o $\text{NO}_2^+$ se encontra adsorvido .....30

Figura 11	Sistema 1 na posição de adsorção 3, (a) Aduto CNT + NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , (b) Foco no NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> adsorvido, (c) Foco no nanotubo, no qual o átomo em preto indica o carbono no qual o NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> se encontra adsorvido .....31
Figura 12	Sistema 2 na posição 6 em: (a) Aduto CNT+NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> em uma visão frontal, (b) Aduto CNT+NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> em uma visão superior, (c) Foco no epóxido formado na superfície do nanotubo e (d) Foco nos átomos de carbono, em preto os átomos de carbono do epóxido (C <sub>1</sub> e C <sub>2</sub> ) e vizinhos.....33
Figura 13	Representação esquemática para o processo de oxidação.....35
Figura 14	Representação das estruturas obtidas nos cálculos de IRC em (a) Foco no intermediário I <sub>1</sub> , (b) Foco no TS e (c) Foco no intermediário I <sub>2</sub> .....35
Figura 15	Representação dos vetores, referente aos modos vibracionais, da frequência imaginário obtida no TS, em (a) vista superior, (b) vista frontal.....37
Esquema 1	Ciclo Termodinâmico para o processo de transferência de oxigênio da espécie NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> para a superfície do tubo. Os valores de ΔG são indicados na figura.....38
Figura 16	Esquema proposto para representação do mecanismo de oxidação com íon nitrônio.....41
Figura 17	Representação das estruturas finais de otimização em cada nível proposto, juntamente com a simetria obtido para cada molécula.....44
Figura 18	Íon NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> explicitando os parâmetros estruturais de interesse.....44
Figura 19	Energia de hidratação para a reação NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + nH <sub>2</sub> O. (a) n=1, estrutura NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> , (b) n=2, estrutura NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , (c) n=3, estrutura NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> , (d) n=4, estrutura NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ; valores de BSSE para (e) n=1, (f) n=2, (g) n=3 e (h) n=4 .....50
Figura 20	Energia livre de Gibbs para a reação de hidratação NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>n</sub> onde 1 ≤ n ≤ 4 em (a) sem correção de BSSE, (b) com correção de BSSE.....52
Esquema 2	Procedimento autoconsistente.....85



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Resumo das técnicas de identificação e quantificação utilizada nos CNT .....	13
Tabela 2	Energias de ligação $\text{NO}_2^+ \dots \text{CNT}$ e propriedades termodinâmicas para os sistemas propostos, em kcal/mol, calculados no nível B3LYP/6-31G em fase gás.....	27
Tabela 3	Energias de ligação $\text{NO}_2^+ \dots \text{CNT}$ e propriedades termodinâmicas para os sistemas propostos em kcal/mol calculados no nível B3LYP/6-31G(d) em fase gás.....	28
Tabela 4	Disposição dos resultados obtidos para as geometrias finais (Geo.) para cada nível de teoria e conjunto de base utilizados. As geometrias finais foram obtidas como ponto de mínimo (M), como estado de transição (TS), possuindo mais de uma frequência imaginária (Y) ou não obtidas (X).....	43
Tabela 5	Parâmetros estruturais analisados nos clusters $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , com $n=1,2,3$ e $4$ , sendo que o os valores preenchidos com “X” representam que a estrutura não foi obtida no determinado nível de teoria, nem como ponto de mínimo nem como estado de transição.....	45

**LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS**

CNT	Nanotubo de Carbono ( <i>Carbon Nanotubes</i> )
SWCNT	Nanotubo de Carbono de Camada Única ( <i>Single Wall Carbon Nanotubes</i> )
MWCNT	Nanotubo de Carbono de Múltiplas Camadas ( <i>Multi Wall Carbon Nanotubes</i> )
CVD	Decomposição Química de Vapor ( <i>Chemical Vapor Decomposition</i> )
I.R.	Infravermelho ( <i>Infrared</i> )
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X
DFT	Teoria do Funcional de Densidade ( <i>Density Functional Theory</i> )
TG	Análise Termogravimétrica
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance
T1	Adsorção do íon nitrônio via oxigênio
T2	Adsorção do íon nitrônio via nitrogênio
T3	Adsorção do íon nitrônio com formação de epóxido
SW	Defeito do tipo <i>Stone-Wales</i>
TS	Estado de Transição ( <i>Transition State</i> )
IRC	Coordenada Intrínseca de Reação
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i>
R	Reagentes
I	Intermediário
BSSE	<i>Base Set Superposition Error</i>
MP	<i>Møller-Plesset</i>
HF	Hartree-Fock

CLOA	Combinação Linear de Orbitais Atômicos
STO	<i>Slater Type Orbitals</i>
GTO	<i>Gaussian Type Orbitals</i>
LSDA	<i>Local Spin-Density Approximation</i>
GEA	<i>Gradient Expansion Approximation</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>

## SUMÁRIO

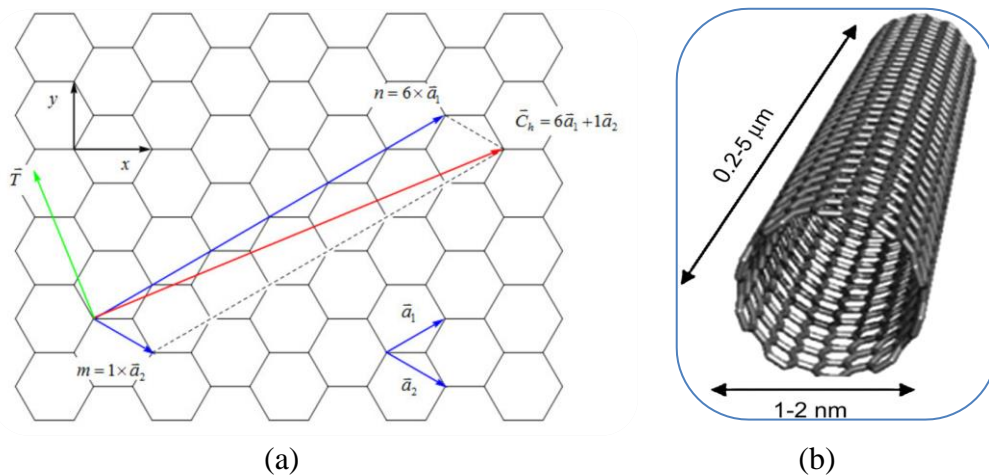
<b>1. INTRODUÇÃO.</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. ASPECTOS GERAIS DOS NANOTUBOS DE CARBONO (CNT)</b> .....	<b>13</b>
<b>1.2. TÉCNICAS DE ANÁLISE FÍSICAS E QUÍMICAS DE CNT.</b> .....	<b>17</b>
<b>1.3. QUÍMICA COMPUTACIONAL E OS CNT.</b> .....	<b>21</b>
<b>1.4. IMPERFEIÇÕES E MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NOS CNT.</b> .....	<b>23</b>
<b>1.5. O AGENTE OXIDANTE NO<sub>2</sub><sup>+</sup></b> .....	<b>27</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>28</b>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.</b> .....	<b>29</b>
<b>3.1. ANÁLISE ESTRUTURAL E ENERGÉTICA DOS ADUTOS FORMADOS ENTRE NO<sub>2</sub><sup>+</sup> E SWCNT.</b> .....	<b>29</b>
<b>3.2. ANÁLISE DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO.</b> .....	<b>40</b>
<b>3.3. ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO CLUSTER NO<sub>2</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>.</b> .....	<b>47</b>
<b>4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.</b> .....	<b>61</b>
<b>5. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>63</b>
<b>6. APÊNDICE – FORMALISMO TEÓRICO.</b> .....	<b>68</b>
<b>6.1. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER.</b> .....	<b>68</b>
<b>6.2. O MÉTODO DE HARTREE-FOCK</b> .....	<b>70</b>
<b>6.3. FUNÇÕES DE BASE</b> .....	<b>76</b>
<b>6.4.MÉTODOS PÓS-HARTREE-FOCK.</b> .....	<b>80</b>
6.4.1. Teoria da perturbação de møller-plesset.....	80
<b>6.5. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE</b> .....	<b>84</b>

## 1. INTRODUÇÃO.

### 1.1. ASPECTOS GERAIS DOS NANOTUBOS DE CARBONO (CNT)

O átomo de carbono possui a peculiar característica de formar diversas espécies alotrópicas, como diamante, grafite, fulereno e os nanotubos de carbono (CNT). Os CNT, descobertos por Iijima (IIJIMA, 1991), têm atraído a atenção dos mais diversos tipos de estudos e pesquisas devido às suas propriedades físicas e químicas, como por exemplo, o fato de possuírem uma tensão de ruptura 100 vezes maior que o aço, mesmo possuindo 1/6 da densidade e sendo flexíveis, são também excelentes condutores térmicos e elétricos e passíveis de amplas modificações químicas.

Basicamente os CNT são constituídos por átomos de carbono em um arranjo hexagonal, com hibridação nominal  $sp^2$ , distribuídos ao longo de um eixo originando tubos (Figura 1a), os quais possuem diâmetros da ordem de nanômetros e comprimento na ordem de micrômetros (Figura 1b). Baseado na Figura 1a pode-se explorar um pouco mais sobre o formalismo teórico utilizado para classificar os CNT, ressaltando alguns parâmetros de interesse.



**Figura 1:** (a) Modelo esquemático para obtenção dos parâmetros de classificação dos CNT, exemplificado para a espécie (6,1); (b) Estrutura tridimensional de um CNT com extremidade aberta.

Como discutido por Dresselhaus (SAITO; DRESSSELHAUS; DRESSELAHUS, 1998), para explicar a formação de um CNT, baseado na hipótese que eles são gerados pelo enrolar de uma folha de grafeno, devemos definir alguns parâmetros, sendo o vetor quiral ( $\vec{C}_h$ ) um dos mais importantes. O vetor quiral é conceitualmente definido como um vetor que

conecta dois pontos cristalograficamente iguais, em outras palavras, ele define a direção na qual a folha de grafeno será enrolada para gerar o CNT. Dentro do formalismo matemático, o vetor quiral pode ser definido como sendo dependentes dos vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , expresso em unidades vetoriais, conforme demonstrado a seguir:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (n, m \text{ são inteiros}, 0 \leq m \leq n) \quad (1)$$

As grandezas  $(n, m)$  são os índices de Hamada, os quais são responsáveis pela definição de direção e módulo do vetor quiral. A definição de vetor quiral, bem como das grandezas  $(n, m)$ , torna possível classificar os CNT em três grupos de acordo com os valores de  $n$  e  $m$ , ou seja, de acordo com a forma com que a folha de grafeno é enrolada. Assim, quando se tem um modelo no qual o valor de  $m=n$ , o vetor quiral é definido como sendo  $\vec{C}_h = (n, n)$ , gerando uma classe de CNT definidos como sendo *armchair*. Quando se tem  $m=0$ , o vetor quiral é definido como sendo  $\vec{C}_h = (n, 0)$  e os CNT são classificados como sendo do tipo *zig-zag* e por fim, quanto tem-se  $m \neq n$  e  $m \neq 0$  temos os CNT classificados como sendo do tipo *quiral*.

O vetor quiral pode ser utilizado para definir outras propriedades dos CNT, além da classificação quanto ao tipo, como por exemplo, o diâmetro do tubo ( $d_t$ ) porém, antes devemos fazer uma observação quanto aos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Devido ao fato de  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  não serem ortonormais entre si, o produto interno entre eles pode ser escrito como sendo:

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a \therefore \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = \frac{a^2}{2} \quad (2)$$

Sendo “ $a$ ” definido como uma constante de rede de uma folha de grafite bidimensional, possuindo um valor de 2,46 Å.

O diâmetro do tubo ( $d_t$ ), pode ser expresso em função do comprimento circunferencial ( $L$ ), que nada mais é que o módulo do vetor quiral, como demonstrado a seguir:

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

Ainda baseado no conceito de vetor quiral é possível definir o *ângulo quiral* ( $\Theta$ ), que também permite classificar os CNT nos tipos *armchair*, *zig-zag* e *quiral*. O ângulo quiral ( $\Theta$ ) é o ângulo formado entre o vetor quiral ( $\vec{C}_h$ ) e o vetor  $\vec{a}_1$ , de modo que tenhamos  $0 \leq \theta \leq 30^\circ$ . Para  $\Theta = 0^\circ$ , o CNT pode ser classificado como do tipo *armchair*. Para  $\Theta = 30^\circ$ , o CNT é classificado como *zig-zag*, e para outros valores, o CNT é classificado como *quiral*. Matematicamente o ângulo quiral pode ser definido como:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (4)$$

Por fim, baseado na Figura (1a), o último parâmetro a ser definido à respeito da classificação dos CNT é o vetor translação ( $\vec{T}$ ). O vetor translação é o vetor paralelo ao eixo do tubo, perpendicular ao vetor quiral e matematicamente pode ser expresso em função dos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  como a seguir:

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

Sendo que  $t_1$  e  $t_2$  são números inteiros calculados em função de  $n$  e  $m$ .

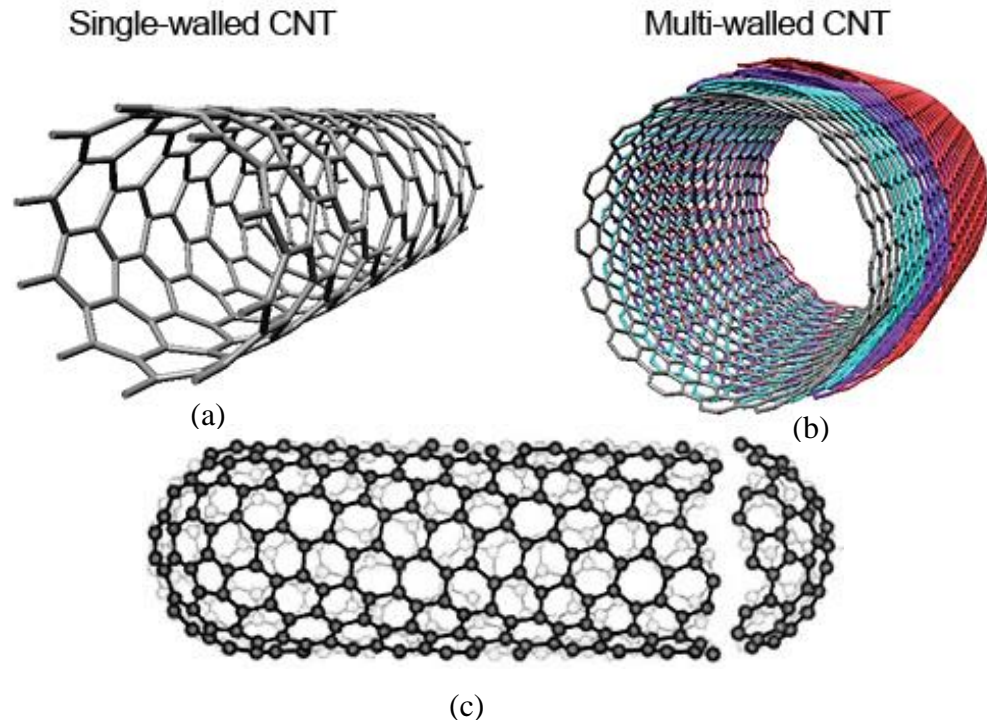
Uma vez que os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  são perpendiculares entre si, temos que o produto interno entre eles é igual a zero, assim, podemos utilizar as definições de  $\vec{C}_h$ ,  $\vec{T}$  e  $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2$  e obter que:

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n + m}{d_R} \quad (6)$$

onde  $d_R$  representa o máximo divisor comum entre " $2m + n$ " e " $2n + m$ ".

O modelo de classificação de CNT, abordado pela literatura, faz referência aos CNT compostos por apenas uma folha de grafeno, porém outro tipo é possível. Durante a síntese, os CNT produzidos podem apresentar características diferentes como, por exemplo, possuir extremidades abertas ou fechadas, ser de camada única – *Single Wall Carbon Nanotubes* (SWCNT) – ou de múltiplas camadas – *Multi Wall Carbon Nanotubes* (MWCNT) e ainda apresentar defeitos em suas estruturas. Na Figura 2 podemos observar um exemplo de um

SWCNT (2a) e um exemplo de um MWCNT (2b), ambos de camadas abertas, e um exemplo de um CNT com as extremidades fechadas (2c).



**Figura 2:** (a) SWCNT. (b) MWCNT (c) SWCNT com extremidade fechada.

É sabido que diferentes tipos de nanotubos possuem diferentes características, o que foi demonstrado em um dos trabalhos pioneiros de Saito (SAITO et al., 1992), no qual é relatado que tubos de camada única do tipo *armchair* são condutores e os *zig-zag* são condutores quando o vetor quiral possui “*n*” como múltiplo de três, caso contrário, o comportamento apresentado é de semicondutor. Neste trabalho é relatado ainda que à medida que o diâmetro do SWCNT aumenta, o comportamento tende a ser o mesmo de um condutor, resultando assim em duas variáveis fundamentais para se determinar a classificação entre condutor e semicondutor.

Em um trabalho mais recente, Mikhalchan (MIKHALCHAN et al., 2011) demonstrou as diferenças nas propriedades físico-químicas dos CNT, geradas devido ao tamanho dos diâmetros dos tubos. Para isso, o trabalho separa os CNT em seis faixas de diâmetros, resultando em seis amostras. Os resultados demonstram que, à medida que o diâmetro aumenta, a densidade da amostra se torna maior, sendo que a amostra que possui uma faixa de diâmetro entre 120 e 250 nm o valor é de  $0,360 \text{ g/cm}^3$ , já para a amostra com menor faixa de diâmetro entre 45 e 65 nm o valor é de  $0,084 \text{ g/cm}^3$ . Quanto menores forem o diâmetro, o



número de ramificações e mais uniforme for a amostra, maior será a área superficial específica do nanotubo, como é o caso para amostra com diâmetro na faixa de 60 à 80 nm, que apresenta um valor de  $420 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ , enquanto a amostra com diâmetro na faixa de 120 à 250 nm apresenta um valor próximo a  $120 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Assim, devido a essas diferentes formas possíveis de serem obtidas, temos diferentes CNT com diferentes propriedades físico-químicas, aguçando ainda mais o anseio por explorar todas as possibilidades oferecidas por esse material.

## 1.2. TÉCNICAS DE ANÁLISE FÍSICAS E QUÍMICAS DE CNT.

Nesse ponto, torna-se interessante uma breve discussão a respeito dos métodos de obtenção, caracterização e purificação dos CNT, a fim de elucidar um pouco das características dos processos, bem como, demonstrar que tais temas ainda não encontram-se esgotados e são fontes de estudos nos dias atuais.

Com relação à síntese dos CNT, conforme relatado recentemente por Journet (JOURNET; PICHER; JOURDAIN, 2012), em um artigo de revisão, existem várias técnicas de síntese que podem ser separadas em três classes de acordo com a temperatura. A classificação consiste em métodos de alta temperatura, nos quais a amostra, fonte de carbono, encontra-se em estado sólido e é necessário altas temperaturas (p.e. superiores  $3200^\circ\text{C}$ ) para sublimação da amostra; métodos de média temperatura, nos quais a amostra encontra-se em fase líquida ou gasosa; técnicas de baixa temperatura, nas quais são necessárias temperaturas entre  $350$  e  $1000^\circ\text{C}$ .

No presente texto serão abordadas três técnicas, duas técnicas de altas temperaturas que são: descarga por arco e ablação por laser e uma técnica de média temperatura que é a decomposição química de vapor (CVD). As técnicas citadas anteriormente serão discutidas brevemente a fim de explanar-se um pouco sobre a síntese dos CNT.

A técnica de descarga por arco foi a técnica utilizada por Iijima (IIJIMA, 1991) no trabalho em que foi demonstrado pela primeira vez a presença dos CNT. De modo simplório a técnica consiste em uma câmara de aço contendo dois eletrodos de grafite de  $5 - 20\text{mm}$  de diâmetro separados por uma distância de aproximadamente  $1\text{mm}$ , sob uma voltagem de  $20 - 25\text{V}$  e uma corrente elétrica de  $50 - 120\text{A}$ , em atmosfera inerte de He ou Ar. Uma vez em

funcionamento, a temperatura pode alcançar valores de até 6000°C levando a sublimação do anodo e a formação de CNT, que são depositados no eletrodo negativo, bem como nas paredes da câmara. A descarga por arco pode levar à produção tanto de MWCNT quanto de SWCNT, porém se o objetivo for a obtenção de SWCNT torna-se necessário a adição de catalisadores como Fe, Ni, Co e Pt no eletrodo de grafite situado no anodo. Os MWCNT gerados possuem, geralmente, comprimentos na ordem de micrômetros e diâmetros na faixa de 5 – 30nm, já os SWCNT, apresentam um comprimento na ordem micrômetros e diâmetros inferiores a 1,5 nm. Apesar de ser possível a produção em grande escala, a técnica não permite um grande controle das condições utilizadas durante a síntese, resultando em algumas desvantagens como, por exemplo, a produção de impurezas como carbono amorfo, fulerenos, folhas de grafeno, entre outras espécies (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2003, SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).

Na ablação por laser, tem-se um tubo de quartzo sob uma temperatura controlada entre 1000 – 1200°C, contendo uma fonte de carbono (p.e. uma pastilha de grafite contendo Co e Ni). O tubo é então preenchido com gás inerte e uma fonte dispara um feixe laser (Nd:YAG) sobre a pastilha de grafite, que é vaporizada e arrastada pelo gás inerte para um coletor de metal (p.e. Cu) situado na outra extremidade do tubo. O método permite a obtenção de MWCNT bem como SWCNT, porém para a obtenção de SWCNT torna-se necessário a dopagem da pastilha de grafite com catalisadores como, por exemplo, Co e Ni. A ablação por laser traz como vantagem a maior pureza dos produtos obtidos, com rendimentos entre 70 a 90%, porém a técnica possui a limitação de não proporcionar a produção em grande escala.

Por fim, temos a técnica de decomposição química de vapor, a qual consiste em se utilizar um gás inerte (p.e. Ar ou He) para arrastar o material fonte de carbono, podendo estar na fase líquida ou sólida, como por exemplo, hidrocarbonetos, para dentro de um forno à uma temperatura entre 600 ~ 1200°C contendo partículas de catalisadores, que assim como o material fonte de carbono, pode estar tanto em fase sólida, líquida ou gasosa. O CNT é gerado sobre as partículas dos catalisadores e é coletado após toda matéria fonte de carbono ter sido consumida. Segundo Kumar (KUMAR; ANDO, 2010), a técnica pode levar tanto a formação de MWCNT quanto de SWCNT bastando para isso que as condições de síntese sejam controladas, estipulando-se o tipo de catalisador e a temperatura utilizados. O diferencial trazido pela CVD, em comparação com as demais técnicas, é a baixa temperatura de síntese e a utilização de pressão ambiente, juntamente com melhores rendimentos e pureza dos produtos obtidos.

Torna-se interessante ainda demonstrar algumas técnicas possíveis de serem utilizadas para caracterizar os produtos obtidos, ressaltando os pontos fortes que levam à sua utilização. Dessa forma, temos na Tabela 1 uma adaptação do trabalho de Wepasnick (WEPASNICK et al., 2010) e de (BRADÃO, 2010) ressaltando as informações fornecidas pelas técnicas bem como suas limitações.

**Tabela1:** Resumo das técnicas de identificação e quantificação utilizada nos CNT

<b>Técnica</b>	<b>Informação fornecida</b>	<b>Limitações</b>
<b>Infravermelho (IR)</b>	Identificação de grupos funcionais.	Não é quantitativo e alguns modos são fracos para serem observados.
<b>Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS)</b>	Informações sobre a composição da superfície do CNT e informações sobre grupos funcionais.	Necessidade de grande quantidade de amostra (~5 mg) e alguns sinais podem ser ambíguos.
<b>Titulação</b>	Quantificação de grupos funcionais protônicos.	Necessidade de grande quantidade de amostra (> 10mg) e não traz informações a respeito de grupos funcionais básicos.
<b>Análise Termogravimétrica (TG)</b>	Concentração de grupos orgânicos fixados aos nanotubos.	Necessidade de grande quantidade de amostra (> 10mg) e algumas interpretações são subjetivas.
<b>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de varredura (SEM)</b>	Imagem de CNT e das camadas. Identificação de diâmetro, comprimento e dispersão.	Possíveis danos à superfície dos nanotubos devido a incidência do feixe de elétrons.
<b>Espectroscopia Raman</b>	Informações sobre diâmetro, qualitativamente sobre pureza e defeitos.	A leitura das bandas importantes podem ser enganosas ou feitas erradas.

Como comentado anteriormente, durante a produção dos CNT outras espécies são obtidas e são tratadas como impurezas (p.e. carbono amorfo, fulerenos, grafeno, partículas metálicas referentes aos catalisadores entre outras), dessa forma, assim como temos diversas técnicas de sínteses e caracterizações, temos também varias técnicas de purificação que podem ser divididas em dois grupos, as purificações químicas e as purificações físicas.

Segundo o trabalho de Ismail (ISMAIL et al., 2008), os métodos de purificações químicas envolvem técnicas em condições aquosas ou anidras. Os métodos que fazem utilização de condições aquosas normalmente empregam aquecimento, refluxo e soluções ácidas ou agentes oxidantes como, por exemplo,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{KMnO}_4$  entre outros, trazendo como vantagens a degradação dos subprodutos obtidos durante a síntese. Por outro lado, as soluções ácidas bem como os agentes oxidantes, são fortes e não possuem uma grande seletividade, resultando em um ataque aos CNT com consequente modificação química dos mesmos. O ataque à superfície do CNT pode levar à formação de grupos funcionais (p.e. carbonilas, hidroxilas, ácido carboxílicos entre outros) e, até mesmo, a degradação completa da amostra.

Com relação às técnicas anidras, tem-se o aquecimento da amostra a ser purificada em temperaturas que podem variar entre  $480^\circ\text{C}$  –  $750^\circ\text{C}$ , e utiliza-se como agentes oxidantes espécies como  $\text{O}_2$ , presente no ar,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . As principais vantagens da oxidação anidra é a remoção de carbono amorfo, além das condições mais facilmente controladas, se comparada com as técnicas que exigem meio aquoso, e um menor ataque à superfície dos CNT. Como desvantagem, tem-se uma maior dificuldade na remoção de partículas catalisadoras e na aplicação da técnica ao se tentar efetuar oxidação com seletividade de diâmetros.

Por fim, temos algumas técnicas de purificações físicas que consistem em filtração, ultra-sonificação e cromatografia. A filtração permite a separação das impurezas dos CNT, e uma separação seletiva dos nanotubos com relação ao comprimento. Já a utilização da ultra-sonificação, com alguns solventes específicos (p.e. diclorometano, o-diclorobenzeno) leva a uma solubilização dos CNT, principalmente MWCNT, tornando possível a separação das impurezas. A implementação de técnicas cromatográficas (p.e. Cromatografia líquida de alta performance, HPLC) torna possível a purificação dos CNT oxidados de acordo com o comprimento.

Os métodos físicos de separação não trazem resultados tão expressivos quanto às purificações químicas, porém, possuem como características positivas a possibilidade de se retirar as impurezas sem efetuar modificações químicas nos CNT.

### 1.3. A QUÍMICA COMPUTACIONAL E OS CNT.

No que tange a química computacional, os CNT são abordados visando a exploração de diversas propriedades, desde uma análise dos sistemas isolados, passando por uma exploração de energias envolvidas na formação de defeitos topológicos até a análise de reatividade dos CNT frente a outras moléculas, incluindo processos oxidativos. Em um trabalho de Jin Zhao e colaboradores (ZHAO; BALBUENA, 2008) foram abordados quatro CNT single-walled do tipo (5,5), (6,5), (7,5) e (9,1) utilizado como nível de cálculo o funcional B3LYP e a função de base 6-31G\*. O trabalho consistiu em analisar o deslocamento químico núcleo-independente (do inglês, *nucleus-independent chemical shift - NICS*) avaliando assim a aromaticidade dos SWCNT em função do comprimento dos mesmos. O trabalho demonstra que, para os sistemas (5,5) e (7,5) os valores de NICS variam periodicamente com o aumento do comprimento do tubo, ou seja, a aromaticidade tende a aumentar com o aumento do tubo, porém para o caso do (6,5) não há variações com o comprimento do tubo. Segundo os autores, os dados ainda são prematuros para se inferir qualquer previsão quanto à produção dos tubos, uma vez que sistemas do tipo (6,5) são obtidos em maior quantidade que os demais.

A existência de defeitos topológicos nos CNT também é bem abordada sob a perspectiva dos cálculos computacionais. Dinadayalane e colaboradores (DINADAYALANE et al., 2010) avaliaram a reatividade de CNT, do tipo armchair (5,5), com fórmula molecular igual a  $C_{70}H_{20}$  com e sem defeito topológico do tipo Stone-Wales. Para tal análise, o trabalho traz resultados de energia média de ionização, ângulo de piramidalização, energia de adsorção, comprimentos de ligação, frequências vibracionais e efeitos da adsorção de átomos de H e F sobre os orbitais HOMO-LUMO. Para o cálculo de otimização de geometria dos CNT foi utilizado o funcional B3LYP com conjunto de funções de base 6-31G(d), já para energia de ionização foi empregado o nível HF/STO-5G, utilizando para isso o sistema otimizado no nível B3LYP/6-31G(d). Para adsorção dos átomos de H e F, tanto a otimização de geometria quanto as energias foram calculadas com UB3LYP/6-31G(d). Os resultados apontam que a energia média de ionização é um bom indicador de reatividade dos átomos de carbono, e que para o sistema contendo defeito Stone-Wales, o átomo de carbono mais reativo é o átomo que partilha dos anéis de cinco, seis e sete átomos. Por fim é demonstrado que a adsorção do átomo de flúor é mais negativa que a adsorção do hidrogênio, por uma diferença de 10 a 12 kcal/mol.

A reatividade de defeitos topológicos do tipo Stone-Wales também é explorada no trabalho de Bettinger (BETTINGER, 2005). Para isso o trabalho aborda sistemas como SWCNT do tipo (5,5) e (10,10), adsorvendo sobre os mesmos uma molécula de  $\text{CH}_2$  em diversas posições possíveis na superfície do CNT. Os cálculos de otimização de geometria foram feitos utilizando o nível de teoria PBE/3-21G, com as energias finais obtidas através de cálculos *single-point* no nível PBE/6-31G\*. Os resultados apontam que o defeito Stone-Wales possui regiões mais reativas que o sistema perfeito, bem como os arranjos do defeito, sobre a superfície do CNT, podem influenciar na reatividade, tornando o sistema mais ou menos reativo.

Os processos oxidativos também são explorados computacionalmente. No trabalho de Silva e colaboradores (SILVA et al., 2009) a oxidação de SWCNT com  $\text{O}_2$  é explorada amplamente, efetuando-se uma proposta para todo o processo de oxidação, desde adsorção da molécula de  $\text{O}_2$  até a formação dos grupos carbonílicos. O trabalho foi executado, tomando como ponto de partida, um CNT do tipo armchair (5,5) de fórmula molecular  $\text{C}_{90}\text{H}_{20}$  interagindo com a molécula de  $\text{O}_2$ . Para realização dos cálculos, o nível de teoria utilizado foi o B3LYP/6-31G(d), efetuando-se cálculos de otimização de geometria e de frequências vibracionais. As propriedades estruturais foram abordadas e, com relação às propriedades energéticas, os resultados apontam duas rotas para o processo de oxidação, elucidando a proposta mais viável, ou seja, a que envolve as menores energias. É demonstrado que a interação  $\text{CNT} + \text{O}_2$  é favorável, possuindo valores de  $\Delta H = -16,3$  kcal/mol e  $\Delta G = -5,0$  kcal/mol. O trabalho explora ainda as possíveis alterações nos espectros Raman com o avanço do processo de oxidação.

A utilização do íon nitrônio como agente oxidante foi explorada em dois trabalhos. O primeiro trabalho é de Cabria e colaboradores (CABRIA; LÓPEZ; ALONSO, 2008). Na tentativa de explicar o processo de oxidação, foi utilizado na simulação o sal  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ , bem como dois modelos de CNT, um (4,4) e um (7,0), utilizando-se como nível de cálculo o funcional PW91, com uma supercélula de parâmetros  $a=b=18$  Å, sendo considerado um potencial de corte de 270 eV para as ondas planas. Os resultados do trabalho demonstram tanto os dados estruturais como energéticos, sendo elucidado a forte interação entre CNT e o íon nitrônio, com energias de ligação de até 5,6 eV (aproximadamente 128 kcal/mol), bem como o fato do contra íon  $\text{BF}_4^-$  ser um mero espectador, não sendo relevante para o processo de adsorção do íon nitrônio. O segundo estudo de significativa relevância, quando se trata da interação  $\text{CNT}/\text{NO}_2^+$ , é o trabalho de Gerber e colaboradores (GERBER et al., 2011), no qual

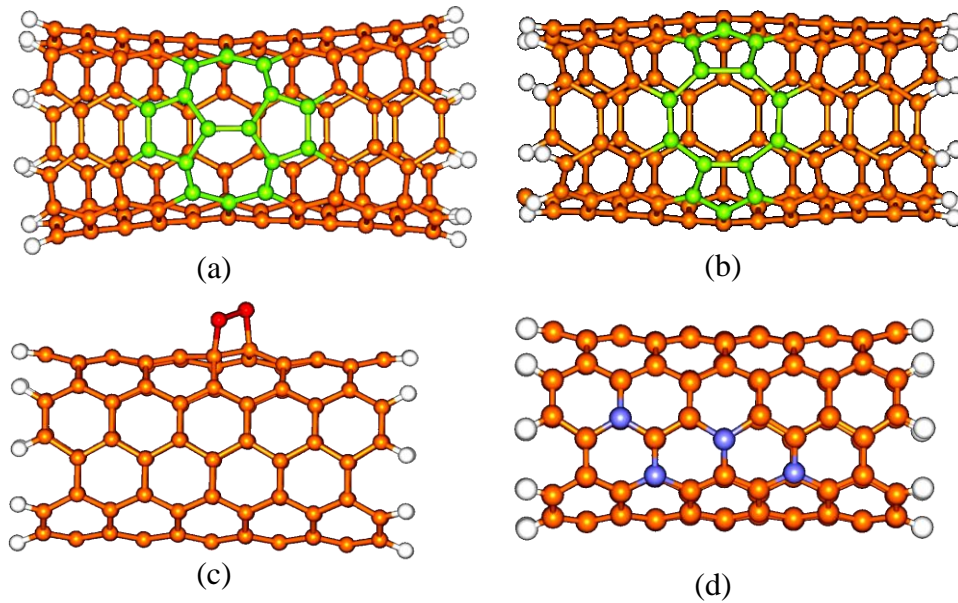
o processo de oxidação é abordado por um trabalho experimental e teórico. Amostras de MWCNT foram oxidadas em meio ácido  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  e o processo oxidativo foi acompanhado durante 8 horas. Para explicar os produtos formados através da oxidação foi utilizada a modelagem computacional. O sistema adotado para isso foi uma folha de grafeno, de pequeno tamanho, contendo um carbânion, no qual ocorreria o processo inicial da oxidação, sendo o íon nitrato o responsável pela oxidação. No trabalho foram analisados as propriedades estruturais e energéticas do sistema, obtidas através de cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais, todas feitas no nível de teoria PBE/6-31G(d,p). Como resultados o trabalho traz a quantidade dos grupos funcionais gerados com o decorrer do tempo de oxidação, auxiliado pela explicação do mecanismo de oxidação proposto pela simulação computacional.

A utilização da química computacional vai muito além dos trabalhos comentados anteriormente. Outros interesses podem e são explorados nos mais diversos trabalhos, como avaliação dos defeitos topológicos (HORNER et al., 2007; NONGNUAL; LIMTRAKUL, 2011; PAGE et al., 2009; SONG et al., 2006) e adsorção de outras espécies na superfície do CNT (FENG et al., 2005; LEE; YANG; PARR, 1988; ZHUANG; ZHENG; SOH, 2008). Dessa forma fica evidente que a química computacional tem muito a contribuir na área dos CNT visando as mais diversas propriedades.

#### 1.4. IMPERFEIÇÕES E MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NOS CNT.

Além dos diversos tipos de CNT, os quais foram comentados anteriormente no tópico 1.1, e das diferentes propriedades devido aos tipos de CNT, é válido ressaltar que alguns defeitos podem ser gerados em sua estrutura. A literatura relata quatro tipos de defeitos possíveis (BETTINGER, 2005): (i) *topológicos*, no qual os arranjos hexagonais dos átomos de carbono são substituídos por pentágonos e/ou heptágonos; (ii) *vacâncias*, no qual se tem anéis formados por nove ou mais átomos de carbono caracterizando buracos na superfície do tubo; (iii) *re-hibridização*, no qual os átomos de carbono possuem uma hibridação diferente de  $\text{sp}^2$  e, por fim, defeitos do tipo (iv) *dopante*, no qual alguns átomos de carbono são substituídos por outros, tais como boro (FUENTES et al., 2004; SATISHKUMAR et al.,

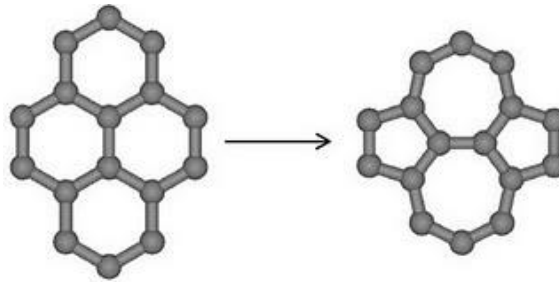
1999) e nitrogênio (GOLBERG et al., 2000; KUDASHOV; OKOTRUB, 2002). Tais defeitos encontram-se exemplificados na Figura 3.



**Figura 3:** (a) Exemplo de um SWCNT com defeito *topológico*, destacado em verde; (b) Exemplo de um SWCNT com defeito do tipo *vacância*, destacado em verde; (c) Exemplo de SWCNT com defeito de *re-hibridização* nos quais os átomos em vermelho são, por exemplo, átomos de oxigênio; (d) Exemplo de um SWCNT com defeito *dopante*, nos quais os átomos em azul são átomos de nitrogênio.

A existência de defeitos leva a alteração das propriedades do sistema como solubilidade, densidade de carga, condutividade elétrica e térmica, além da reatividade do tubo, que estão diretamente ligadas a uma melhor capacidade de se efetuar modificações químicas no mesmo (CHARLIER, 2002; CHEN; CHEN; MA, 2012; GAO; QU; YAO, 2010; GRUJICIC, 2003; HSIEH; WANG; LI, 2011; PRYLUTSKYY et al., 2001). Dentre os vários tipos de defeitos existentes nos CNT, um dos mais estudados é o defeito topológico denominado Stone-Wales (SW) (STONE; WALES, 1986), Figura 4, que consiste na formação de dois heptágonos e dois pentágonos, ao invés de quatro hexágonos, sendo o defeito gerado, teoricamente, pela rotação da ligação central aos hexágonos por um valor de  $90^\circ$ .





**Figura 4.** Representação esquemática da formação do defeito SW, dada pela rotação da ligação C-C central em 90°.

De acordo com alguns trabalhos existentes na literatura (BETTINGER, 2005; DINADAYALANE et al., 2010; HE; PAN, 2009), a presença dos defeitos SW leva a alterações na curvatura dos CNT, modificando assim sua reatividade e, como resultado, tem-se o surgimento de pontos mais e menos reativos, se comparado ao sistema perfeito.

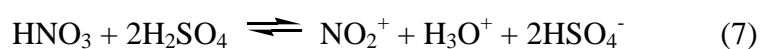
Devido às características citadas anteriormente, a literatura tem fornecido referências de estudos teóricos, experimentais e potenciais aplicações para CNT como, por exemplo: obtenção de compósitos condutores ou de alta resistência mecânica, dispositivos para armazenamento e conversão de energia, sensores, dispositivos semicondutores em escala nanométrica, dispersão de drogas, entre outras (BIANCO; KOSTARELOS; PRATO, 2005; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2003; ENDO et al., 2004; GONG et al., 2005; TROJANOWICZ, 2006).

Os CNT possuem também uma potencial aplicação na área de sensores de gases, onde os CNT são utilizados para armazenagem de  $H_2$  (CHEN; HUANG, 2009; GAYATHRI; GEETHA, 2007; PANELLA; HIRSCHER; ROTH, 2005) e retenção de gases como  $CO_x$  (ZHAO et al., 2002),  $NH_3$  (ELLISON et al., 2004),  $O_2$  (PARK; HAN; IHM, 2001; SILVA et al., 2009),  $O_3$  (AKDIM et al., 2007) e gases da família  $NO_x$  (HSIEH; WANG; LI, 2011; SAYAGO et al., 2008) que são originados na queima de combustíveis fósseis. Entretanto, para a aplicação prática dos CNT deve-se pensar em um controle maior na sua produção e purificação, visando obter compostos com dimensões topológicas definidas e quiralidades específicas. Nesse sentido, a química atual de CNT usa o fato dos diferentes tipos de CNT possuírem reatividades distintas e, portanto, reações de oxidação controlada são normalmente utilizadas na purificação de amostras brutas. Reações de oxidação em condições brandas são também fundamentais como pré-tratamento de amostras de CNT para inserção de grupos substituintes na superfície do tubo.

De forma geral, o mecanismo oxidativo envolve a geração de grupos oxigenados, normalmente carboxilas, hidroxilas e cetonas. Partindo dessa premissa, a literatura oferece vários trabalhos sobre a oxidação de CNT utilizando-se diferentes agentes oxidantes como O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e, em especial, NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (AN et al., 2006, AN et al., 2005; YANG et al., 2005). Apesar do desenvolvimento da química de CNT na última década, ainda é insipiente um mecanismo que explique todas as etapas do processo de oxidação, demonstrando os produtos formados e os subprodutos gerados nas reações de oxidação. A literatura fornece alguns trabalhos que visam tais explicações, utilizando para isso um acompanhamento através de espectroscopia Raman, onde são analisadas as mudanças de algumas bandas específicas (GERBER et al., 2011).

Como dito anteriormente, um dos caminhos utilizados para purificação das amostras de CNT é a oxidação, sendo que para isso um dos agentes utilizados é o íon nitrônio, que atua decompondo tubos com diâmetros inferiores a 1,1 nm, efetuando assim uma separação através do diâmetro do sistema. Experimentalmente, as amostras a serem purificadas são imersas em solução contendo íon nitrônio, de modo que se pode ter como foco a funcionalização do CNT ou a completa remoção dos tubos de pequenos diâmetros. Gerber e colaboradores (GERBER et al., 2011) utilizaram amostras de MWCNT, oxidando-as em meio ácido, especificamente ácido nítrico em refluxo. O trabalho traz a análise da formação de grupos oxigenados, gerados pela oxidação, em função do tempo de oxidação, para isso os MWCNT imersos em solução de HNO<sub>3</sub>, foram oxidados em um tempo total de 8 horas e sendo que o processo foi acompanhado a cada 2 horas.

Yang e colaboradores (YANG et al., 2005) utilizaram amostras de SWCNT, de diversos diâmetros, e como meio oxidante, a mistura HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Com o objetivo de avaliar o comportamento da amostra frente a tal meio oxidante, foi demonstrado que após a imersão das amostras, num tempo de 24 ou 48 horas, os CNT de diâmetros inferiores a 1,1 nm são completamente degradados. Assim, a oxidação através do íon nitrônio pode trazer resultados satisfatórios. Nos exemplos citados anteriormente, o íon nitrônio foi gerado pela reação entre ácido nítrico e ácido sulfúrico, conforme a Equação 7:

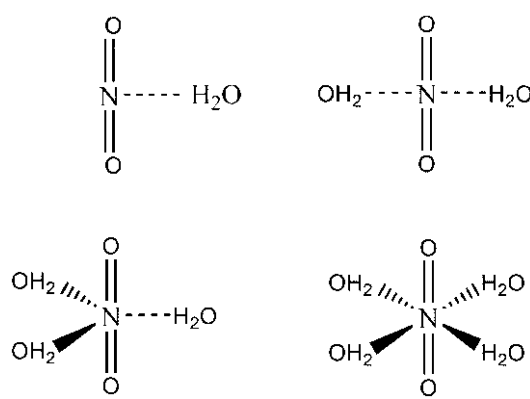


Porém, uma solução contendo íon nitrônio pode ser feita utilizando-se sais que contenham esse íon, como é o caso do hexafluoroantimoniato nitrônio ( $\text{NO}_2\text{SbF}_6$ ) ou tetrafluoroborato nitrônio ( $\text{NO}_2\text{BF}_4$ ).

### 1.5. O AGENTE OXIDANTE $\text{NO}_2^+$

No que tange às propriedades estruturais, o íon nitrônio não se encontra na natureza isolado na forma  $\text{NO}_2^+$ . Segundo a literatura (CAO et al., 1993; EDWARDS; TURNER; FAWCETT, 1995; GRANDINETTI; BENCIVENNI; RAMONDOT, 1992; LEE; RICE, 1992; NGUYEN; HEGARTY, 1984), o que ocorre é a formação de hidratos do tipo  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$  sendo que  $n=1,2,3$  e  $4$ , pois para valores de  $n$  maior que quatro o *cluster* deixa de existir na forma de interesse, contendo íon nitrônio como espécie central, e passa a ter o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  como espécie central. Segundo dados da literatura, quando  $n \leq 2$  a única forma existente para o *cluster*  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$  possui o íon nitrônio como espécie central, porém, quando temos  $n=3$  observa-se que 15% da solução passa a apresentar uma nova estrutura, contendo o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  como espécie central e quando temos  $n=5$ , mais de 80% é convertido no *cluster* com a espécie central sendo o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Dessa forma, o *cluster* de interesse é definido como sendo  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , com  $n=1,2,3$  e  $4$  e conforme a literatura, para cada valor de  $n$  temos uma conformação espacial diferente, conforme ilustrado na Figura 5.

Dessa forma, quando o objetivo é a análise de uma reação utilizando o íon nitrônio, fica evidente que a camada de hidratação existente é relevante para todos os aspectos, porém a literatura ainda é incipiente quanto à representação do mecanismo de atuação deste íon hidratado em hidrocarbonetos aromáticos e CNT, e de como a camada de hidratação (também denominada de *meso-shell*) influencia na reatividade do íon.



**Figura 5-** Representação esquemática dos clusters existentes para  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , com  $n=1,2,3$  e  $4$ .

Segundo os livros textos (BRUICE, 2006; SMITH; MARCH, 2007; SOLOMONS; FRYHLE, 2009), a utilização mais comum para íon nitrônio em compostos aromáticos é na reação de substituição eletrofílica, na qual tipicamente tem-se a saída de um grupo abandonador para entrada do grupo  $\text{NO}_2^+$ . De acordo com a discussão apresentada por Cardoso (CARDOSO; CARNEIRO, 2001), vários estudos foram feitos na literatura com a finalidade de auxiliar no entendimento dos mecanismos, propondo diversos modelos. Muitas informações importantes foram obtidas quanto ao comportamento do íon  $\text{NO}_2^+$  frente aos compostos aromáticos, porém quando nos limitamos ao campo da química computacional nos deparamos com resultados obtidos nos anos 80 e 90, de modo que os modelos utilizados empregavam cálculos semi-empíricos ou *ab initio* com funções de base mínima do tipo STO-3G, o que limita bastante a representação dos sistemas. Portanto, é evidente a necessidade de novos estudos que abordem o sistema de um modo mais completo sob a luz de uma melhor metodologia teórica.

## 2. OBJETIVOS

Como discutido na introdução da presente dissertação, os CNT tem-se apresentado como uma espécie química de grande valor científico, devido às suas potenciais aplicações nas mais diversas áreas, e a química de oxidação tem um papel fundamental no tratamento das amostras.

Devido a relevância do tema e falta de elucidação dos detalhes envolvidos nos processos oxidativos, o presente estudo trouxe como objetivo, em uma primeira etapa, efetuar

uma análise dos adutos formados entre o agente oxidante  $\text{NO}_2^+$  e SWCNT. Nessa primeira etapa desejava-se: (i) analisar a reatividade do CNT frente ao íon  $\text{NO}_2^+$ , (ii) verificar a influência de defeitos topológico e por fim, (iii) elucidar uma proposta para um possível caminho reacional envolvendo a oxidação dos CNT por meio do íon nitrônio.

Em uma segunda etapa, o presente estudo trouxe como objetivo a especificação química do *cluster*  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , na qual desejava-se verificar as propriedades estruturais e energéticas dos *cluster* passíveis de serem formados entre  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NO}_2^+$ . Juntamente com isso havia a proposta de explorar níveis de teoria diferentes a fim de se determinar quais podem ser aplicados em sistemas maiores e representar de forma satisfatória as propriedades dos clusters

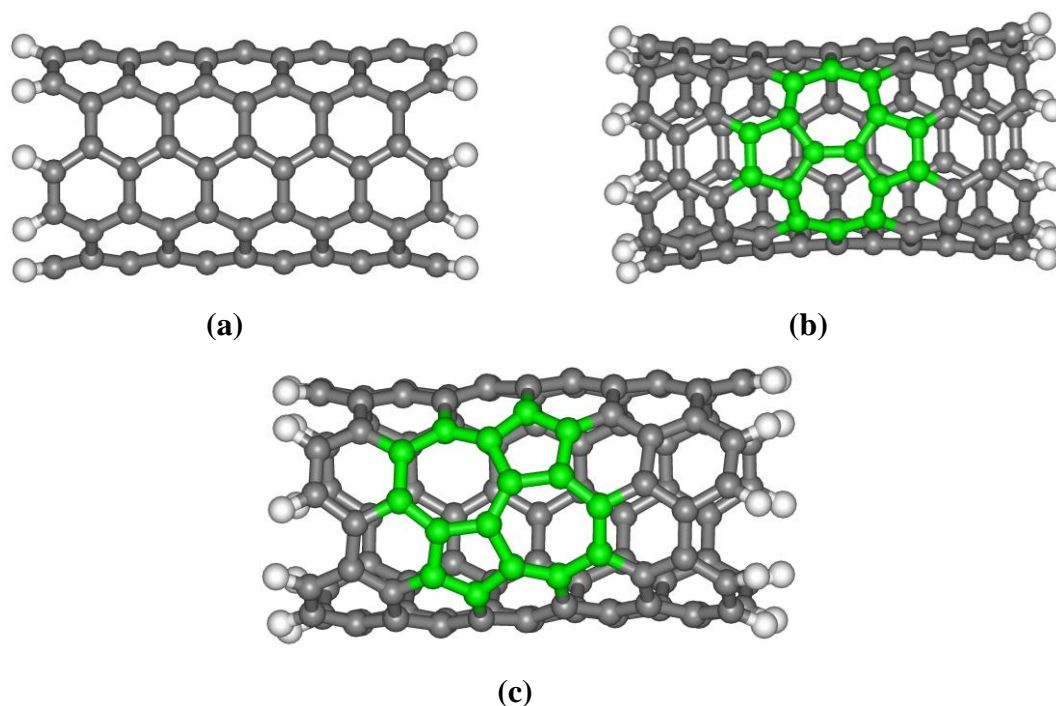
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Como dito anteriormente, os processos oxidativos são de grande importância nos estudos que envolvem CNT, seja para criar modificações estruturais visando diversas propriedades de interesse, seja para se efetuar purificações das amostras com um determinado parâmetro de seletividade. Um dos possíveis caminhos para tais finalidades é a utilização do íon nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ) como agente oxidante. Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo explorar os processos de interação entre a espécie  $\text{NO}_2^+$  e os CNT, utilizando para isso alguns modelos que serão comentados pontualmente no decorrer deste capítulo.

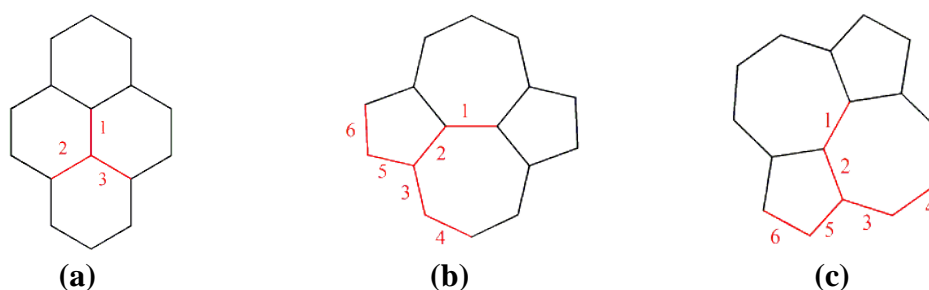
#### 3.1. ANÁLISE ESTRUTURAL E ENERGÉTICA DOS ADUTOS FORMADOS ENTRE $\text{NO}_2^+$ E SWCNT.

Na tentativa preliminar de se entender como ocorre a interação entre o íon nitrônio e os CNT, foi proposto um conjunto de modelos que consiste em três CNT de camada única do tipo *armchair* (5,5) com as extremidades abertas, sendo que a valência dos átomos de carbono das extremidades foram preenchidas por átomos de hidrogênio, gerando espécies com fórmula molecular  $\text{C}_{110}\text{H}_{20}$ . As dimensões aproximadas das estruturas são 13 Å de comprimento e 7 Å de diâmetro, sendo um tubo do tipo perfeito (*pristine*) e dois tubos contendo defeito do tipo SW em dois arranjos diferentes, conforme podemos observar na Figura 6.

O íon  $\text{NO}_2^+$  inicialmente foi tratado isolado, utilizando-se a DFT com o funcional B3LYP e conjunto de funções de base 6-31G e 6-31G(d). O resultado consiste em uma estrutura linear, sendo adsorvida horizontalmente sobre o nanotubo. A adsorção foi efetuada sobre a ligação carbono-carbono em várias posições propostas, conforme demonstradas na Figura 7 para melhor entendimento.



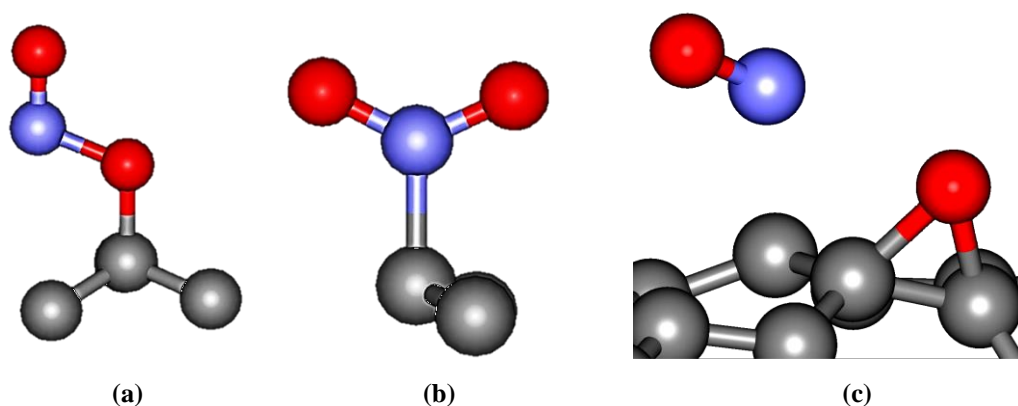
**Figura 6:** Tipos de CNT utilizados no presente estudo, em (a) Sistema 1, referente ao nanotubo de carbono perfeito; (b) Sistema 2, referente ao nanotubo de carbono com defeito SW ao longo do eixo do tubo; (c) Sistema 3, referente ao nanotubo de carbono com defeito SW na diagonal em relação ao eixo do tubo.



**Figura 7:** Posições de adsorção do íon nitrônio: (a) Três posições para o sistema 1; (b) Seis posições para o sistema 2; (c) Seis posições para o sistema 3.

Para realização dessa etapa do trabalho, foram utilizados os pacotes computacionais Gaussian 03 e Gaussian 09, sendo escolhido como nível de teoria a DFT com o funcional

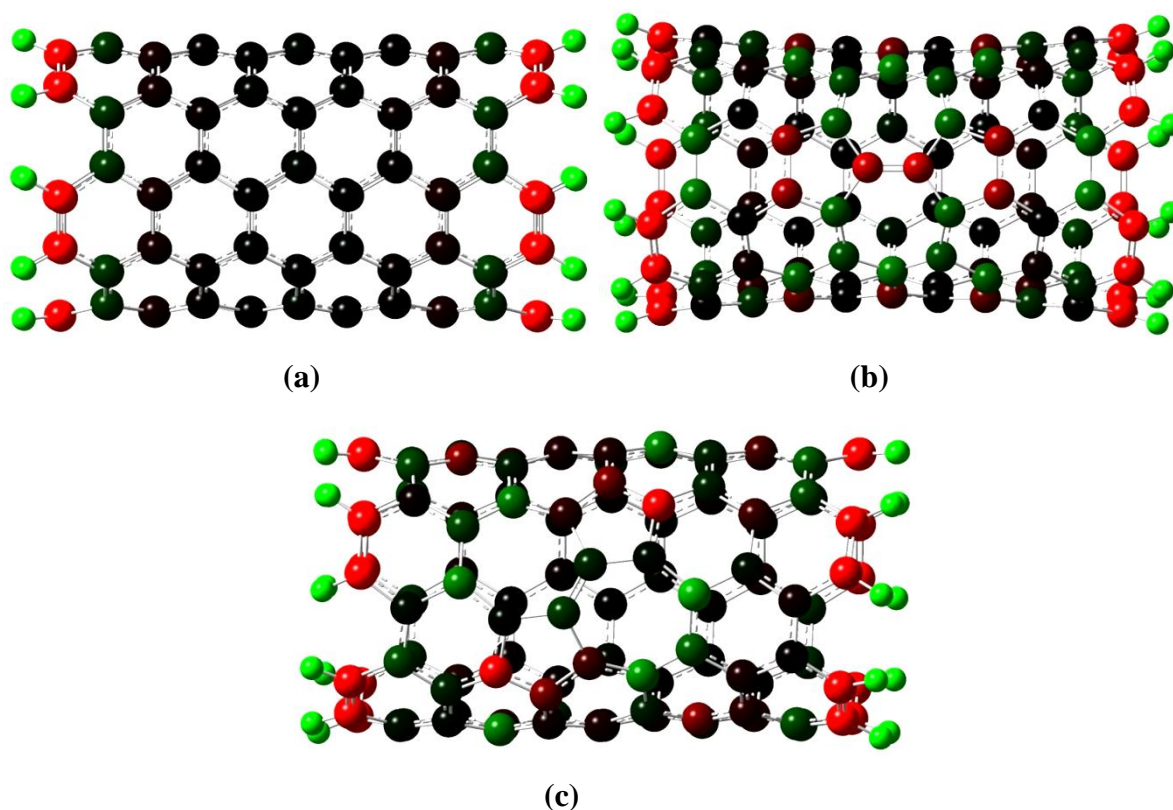
B3LYP, e um conjunto de funções de base 6-31G para todos os cálculos de otimização de geometria e frequência vibracionais. Além disso, foram feitos ainda cálculos de ordem de ligação na tentativa de elucidar a natureza da adsorção ocorrida no processo. No total foram 15 estruturas obtidas como ponto de mínimo na superfície de energia potencial que podem ser agrupadas em três tipos de produto final obtido. O primeiro tipo de adsorção observado (T1) foi com o íon nitrônio adsorvido sobre o CNT através de uma ligação entre oxigênio e CNT, o segundo tipo observado (T2) foi a adsorção do íon nitrônio através do átomo de nitrogênio e o último tipo de adsorção encontrado (T3) foi muito semelhante a um produto de oxidação, pois sobre o CNT encontrava-se um átomo de oxigênio formando um epóxido e uma molécula de NO aparentemente livre, conforme elucidado na Figura 8 a seguir



**Figura 8:** Representação das formas de adsorção do íon nitrônio no CNT, em (a) tipo T1, (b) tipo T2 e em (c) tipo T3.

Como foram propostos três tipos de adsorção possíveis para o  $\text{NO}_2^+$  na superfície do CNT, considerando cada sistema 1, 2 e 3, o tipo de adsorção mais estável foi reotimizado e tiveram suas propriedades calculadas no nível B3LYP/6-31G(d). Essa melhoria no nível de cálculo se deve ao fato da função “d” adicionada ser uma função de *polarização*, permitindo uma maior flexibilidade para função de onda total, descrevendo melhor o sistema.

Uma vez que o presente trabalho visou um estudo sobre reatividade dos CNT, tornou-se importante inicialmente, uma análise das estruturas isoladas antes da adsorção do agente oxidante  $\text{NO}_2^+$ , para que fosse avaliada a influência do defeito topológico SW sobre a estabilidade do sistema. Primeiramente, podemos observar na Figura 9 que a existência do defeito topológico do tipo SW altera de modo significativo a distribuição de cargas ao longo do tubo.



**Figura 9:** Distribuição de cargas ao longo dos nanotubos, com valores variando de  $-0,146e$  no vermelho claro até  $0,146e$  no verde claro, sendo 0 na cor preta. (a) Sistema 1, (b) Sistema 2, (c) Sistema 3.

A primeira característica marcante a ser percebida é a influência do próprio modelo, que por ser relativamente pequeno e com as bordas saturadas com hidrogênio, resulta em uma maior dispersão das cargas positivas para os hidrogênios e negativas para os carbonos ligados aos hidrogênios, característica essa que prevalece em todos os três modelos propostos. Feita a devida ressalva, podemos comparar os Sistemas 2 e 3 com o Sistema 1, percebendo assim que, em ambos os casos, a inserção do defeito topológico altera a distribuição de cargas ao longo do tubo criando pontos de cargas positivas e negativas na região contendo defeito. Estas regiões são, portanto, susceptíveis a ataques de eletrófilos e nucleófilos, respectivamente. Ainda com relação às alterações nas cargas provocadas pela inserção do defeito topológico, é possível citar que os nanotubos contendo defeitos SW e SW na diagonal, Sistemas 2 e 3 respectivamente, são menos estáveis na fase gás por uma diferença de energia livre ( $\Delta G$ ) de  $75,2$  kcal/mol e  $63,0$  kcal/mol para os sistemas 2 e 3, respectivamente. Baseado nisso, espera-se que o sistema contendo defeito SW seja mais reativo, o que é confirmado em nossos resultados contidos na Tabela 2, apresentada a seguir.



**Tabela 2:** Energias de ligação  $\text{NO}_2^+ \dots \text{CNT}$  e propriedades termodinâmicas para os sistemas propostos, em kcal/mol, calculados no nível B3LYP/6-31G em fase gás.

	Posição	Tipo de adsorção	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
Sistema 1	1	T2	-107,0	-106,3	-96,0
	2	T1	-115,8	-115,1	-104,2
	3	T1	-115,8	-115,1	-104,2
Sistema 2	1	T2	-137,0	-135,1	-123,7
	2	T2	-138,0	-135,1	-123,7
	3	T1	-135,8	-134,5	-123,8
	4	T2	-122,4	-120,9	-110,0
	5	T1	-136,5	-135,6	-124,9
	6	T3	-100,7	-100,3	-89,0
Sistema 3	1	T1	-128,7	-127,7	-116,9
	2	T2	-128,8	-127,0	-115,6
	3	T2	120,3	-118,6	-107,1
	4	T1	-118,2	-117,6	-107,2
	5	T2	-123,0	-121,9	-111,2
	6	T2	-123,0	-121,9	-111,5

Para iniciarmos a discussão sobre reatividade e a análise da energia de ligação para todos os sistemas propostos, vamos assumir que a energia de ligação seja calculada como na Equação 16:

$$\Delta E_{\text{Ligação}} = E_{\text{CNT} \dots \text{NO}_2^+} - (E_{\text{CNT}} + E_{\text{NO}_2^+}) \quad (8)$$

Desse modo, é possível observar na Tabela 2 que, para o Sistema 1, as posições de adsorção 2 e 3 possuem a mesma energia de ligação, isso por que ambas são isômeras e mais reativas que a posição 1.

Analisando agora o sistema com defeito SW ao longo do eixo do tubo, Sistema 2, podemos ver que as posições 4 e 6 são as menos reativas, com a posição 4 possuindo um valor de energia livre de ligação próxima a do sistema perfeito,  $\Delta G = -110,0$  kcal/mol. Para a posição 6, temos uma energia livre de ligação de  $\Delta G = -89,0$  kcal/mol, caracterizando-se

assim, como sendo menos reativa que o Sistema 1, porém, para as outras posições nós podemos ver que todas são mais reativas que o sistema perfeito, com uma diferença de energia maior que  $\Delta G = -19,1$  kcal/mol. Analisando a energia livre de ligação podemos concluir que a posição 5 é mais reativa que as outras, pois apresenta em módulo, o maior valor de  $\Delta G$ , seguida das posições 3, 2 e 1.

Para o Sistema 3, podemos notar que todas as posições propostas para a adsorção são mais reativas que o sistema perfeito, mas em geral são menos reativas que o Sistema 2, exceto para a posição 6 do Sistema 2. Em detalhes, a posição 1 é a mais reativa, seguida da posição 2, com energias livre de ligação de  $\Delta G = -116,9$  kcal/mol e  $\Delta G = -115,6$  kcal/mol respectivamente. A posição 6 é a menos reativa no Sistema 2, mas se olharmos para o Sistema 3 podemos ver que a posição 6 se torna mais reativa que no Sistema 2, em consequência da posição do defeito SW sobre a superfície do nanotubo.

Uma vez elucidado na Tabela 2 quais são as posições mais estáveis, será apresentado na Tabela 3 os valores energéticos para algumas estruturas obtidas no nível B3LYP/6-31G(d) e as propriedades estruturais serão discutidas em seguida.

**Tabela 3:** Energias de ligação  $\text{NO}_2^+ \dots \text{CNT}$  e propriedades termodinâmicas para os sistemas propostos em kcal/mol calculados no nível B3LYP/6-31G(d) em fase gás.

	Posição	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
Sistema 1	3	-99,3	-98,9	-88,1
	2	-120,4	-118,7	-107,4
Sistema 2	5	-120,3	-119,3	-108,5
	6	-87,8	-76,6	-87,7
Sistema 3	1	-111,1	-110,4	-99,6
	2	-111,3	-109,9	-98,6

Observando a Tabela 3, fica evidente se observar uma forte influência nos resultados devido à adição de uma função “d” de polarização. Para o Sistema 1 na posição 3, ocorreram variações de 16,5 kcal/mol para energia de ligação, 16,2 kcal/mol para entalpia de ligação e de 16,1 kcal/mol para energia livre de ligação.

Para o Sistema 2 as posições 2 e 5 apresentam valores muito próximos, de modo que a variação exercida pela adição da função “d” foi semelhante. Para as posições 2 e 5, houve variações de 17,6 kcal/mol e 15,7 kcal/mol na energia de ligação respectivamente, de

16,4 kcal/mol e 16,3 kcal/mol na entalpia de ligação e por fim variações de 15,7 kcal/mol e 15,3 kcal/mol na energia livre de ligação. Para a posição 6, as variações foram de 12,9 kcal/mol para energia de ligação, 23,7 kcal/mol para entalpia de ligação e de 1,3 kcal/mol para energia livre de ligação.

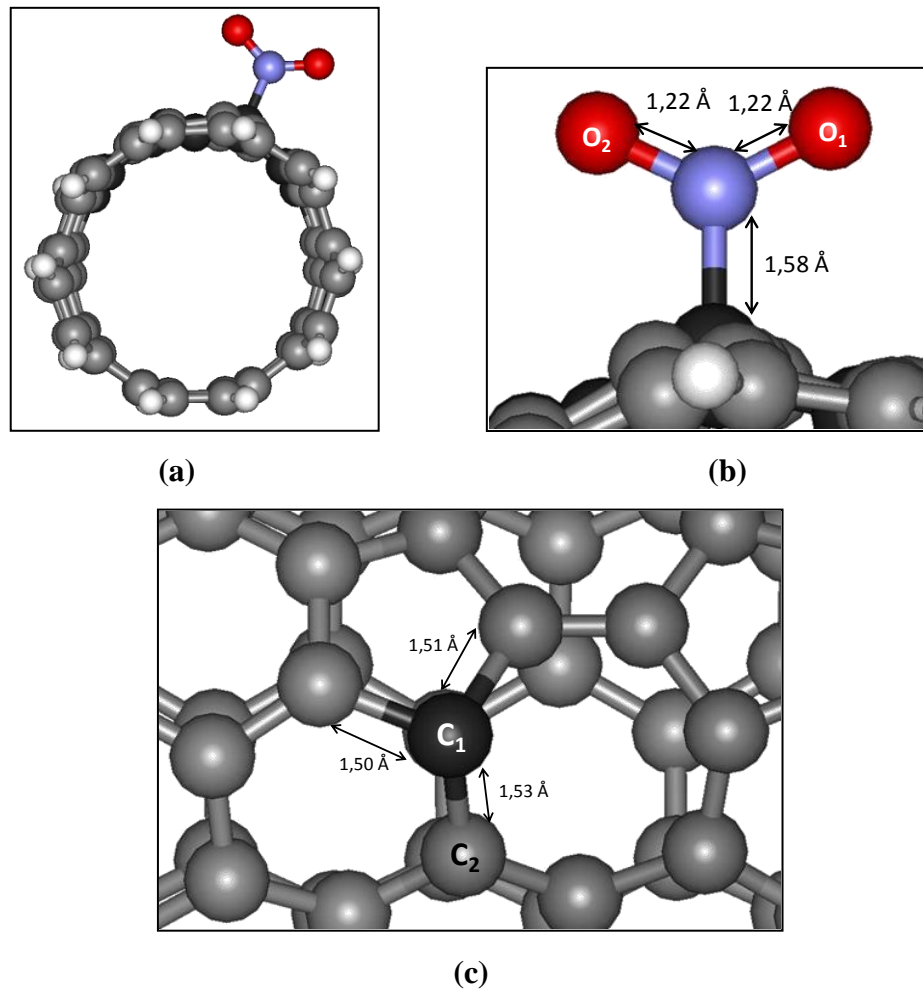
Assim como no Sistema 2, para o Sistema 3, as posições 1 e 2 apresentam valores muito próximos, de modo que as variações foram, respectivamente para as posições 2 e 5, de 17,6 kcal/mol e 17,5 kcal/mol na energia de ligação, de 17,3 kcal/mol e 17,3 kcal/mol na entalpia de ligação e por fim variações de 17,3 kcal/mol e 18,3 kcal/mol na energia livre de ligação. A discussão das propriedades estruturais será feita de modo mais seletivo à seguir.

Conforme anteriormente comentado, o defeito SW promove alterações na reatividade do CNT, possuindo diferentes reatividades para diferentes posições de adsorção. Na tentativa de elucidar a questão de como ocorre à adsorção do agente oxidante, será demonstrado os três tipos estruturas finais obtidas no presente trabalho, sendo discutidas algumas propriedades estruturais relevantes. Tais estruturas foram obtidas no nível B3LYP/6-31G(d), sendo demonstrada apenas uma estrutura para cada tipo de adsorção.

Antes de começarmos as discussões vamos enfatizar que, de acordo com nossos cálculos à 6-31G(d), que o  $\text{NO}_2^+$  molecular apresenta estrutura linear e possui uma ordem de ligação entre nitrogênio e oxigênio de aproximadamente 2 com um comprimento de ligação 1,16 Å. As cargas de Mulliken são de +0,15e para cada oxigênio e +0,7e para o nitrogênio. Para o CNT perfeito, de acordo com nossos cálculos, a distância média entre os átomos de carbono é de 1,43 Å com uma ordem de ligação próxima a 1,3, consistente com o sistema  $\pi$ -conjugado.

Feito as devidas considerações podemos apresentar a primeira figura de interesse, Figura 10, para a discussão das propriedades estruturais desejadas.

Na Figura 10(a) temos a estrutura otimizada com o íon nitrônio adsorvido no Sistema 2 na posição 2, e em (b) e (c) temos as alterações referentes a adsorção em questão. Vamos iniciar a discussão pela Figura 10(b), na qual percebemos que o íon nitrônio tem sua estrutura linear alterada para uma estrutura angular. O ângulo formado entre os átomos de O-N-O é de 126,9°, o que é explicado pela transferência de cargas do tubo para o  $\text{NO}_2^+$ , bem como a formação de uma ligação entre nitrogênio e o carbono do CNT.



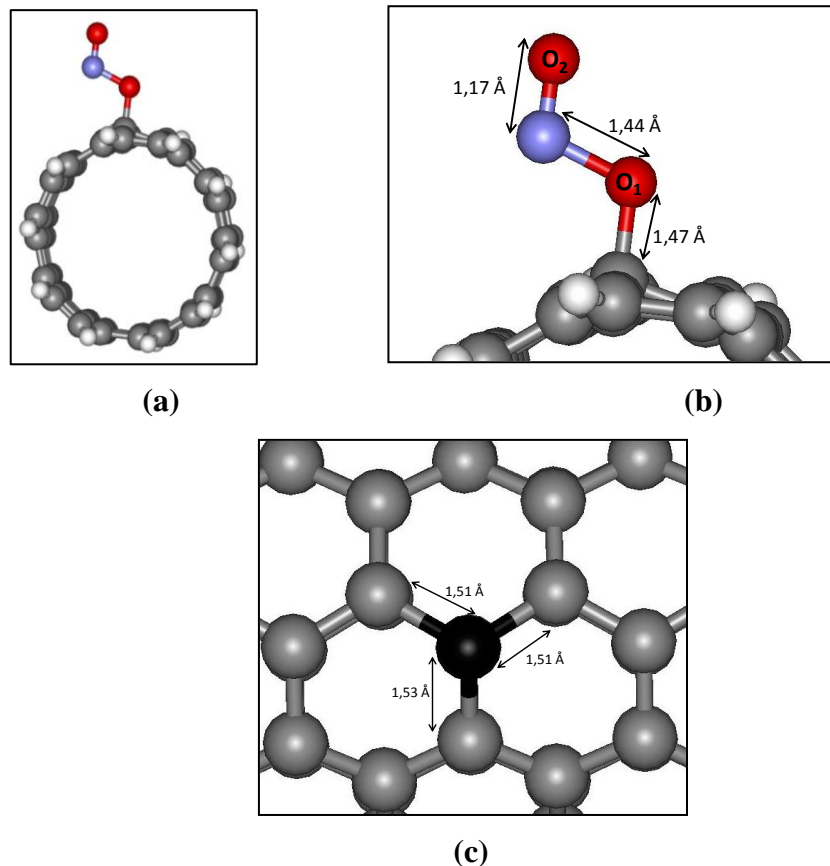
**Figura 10:** Sistema 2 na posição de adsorção 2, (a) Aduto CNT +  $\text{NO}_2^+$ , (b) Foco no  $\text{NO}_2^+$  adsorvido, (c) Foco no nanotubo, no qual o átomo em preto indica o carbono no qual o  $\text{NO}_2^+$  se encontra adsorvido.

Em detalhes, a espécie  $\text{NO}_2^+$  adsorvida no tubo passa a ter comprimento de ligação entre os átomos de nitrogênio e oxigênio de aproximadamente 1,22 Å e uma ordem de ligação entre os mesmo átomos de 1,1 com o surgimento de uma ligação entre nitrogênio e carbono, possuindo um comprimento de ligação de 1,58 Å e uma ordem de ligação de aproximadamente 0,7. Se analisarmos as cargas na espécie  $\text{NO}_2^+$  percebemos uma alteração, uma vez que as novas cargas encontram-se distribuídas de modo a termos o nitrogênio com carga +0,52e e ambos os oxigênios com carga -0,37e. Dessa forma, a espécie  $\text{NO}_2^+$  perde a característica de estar carregada positivamente e sua estrutura linear passa a apresentar uma carga negativa num valor de -0,22e e um arranjo angular. Na análise do CNT, Figura 10(c), percebemos uma alteração no comprimento de ligação entre os átomos de carbono  $\text{C}_1$ , no qual o íon nitrônio foi adsorvido, de modo a termos um aumento na mesma, passando de 1,43 Å e uma ordem de ligação igual a 1,3 para um comprimento de ligação de aproximadamente 1,52

e uma ordem de ligação de aproximadamente 0,9. O carbono  $C_1$  apresentou uma carga de  $-0,17e$ , já o carbono  $C_2$  apresenta uma carga positiva de  $0,06e$  e encontra-se abaixo do oxigênio  $O_1$ .

Dentre todas as estruturas propostas no presente trabalho, algumas apresentaram a mesma estrutura final, mudando obviamente a posição sobre a qual o  $NO_2^+$  se encontra, que foram as estruturas do Sistema 1 na posição 1, Sistema 2 nas posições de adsorção 1 e 4 e o Sistema 3 nas posições 2, 3, 5 e 6.

Na Figura 11 temos o Sistema 1 na posição de adsorção 3, e seguindo a mesma metodologia da Figura 10, temos em (a) uma visão frontal da estrutura final de otimização e em (b) e (c) temos os resultados das alterações causadas pela adsorção do  $NO_2^+$  no CNT.



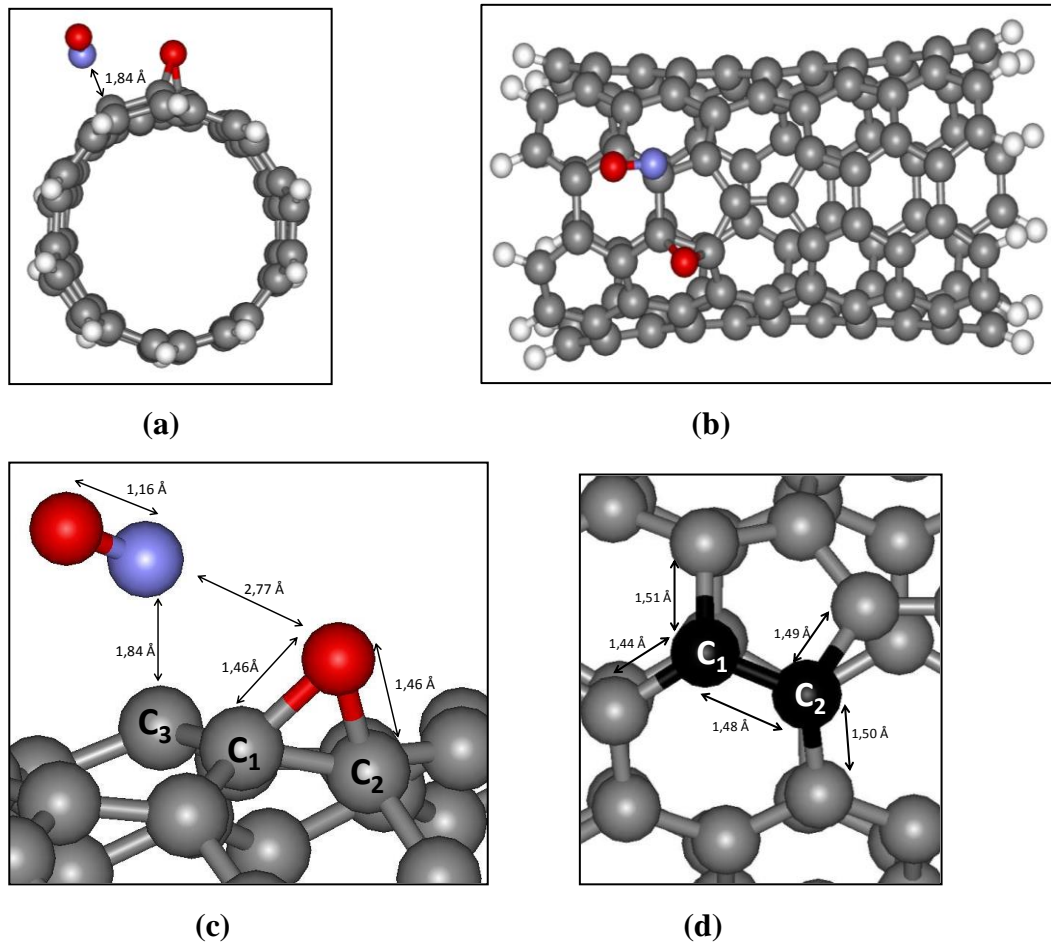
**Figura 11:** Sistema 1 na posição de adsorção 3, (a) Aduto CNT +  $NO_2^+$ , (b) Foco no  $NO_2^+$  adsorvido, (c) Foco no nanotubo, no qual o átomo em preto indica o carbono no qual o  $NO_2^+$  se encontra adsorvido.

Percebemos que, novamente, o íon nitrônio perde sua forma linear passando a apresentar uma estrutura angular, com um ângulo de  $109,9^\circ$ , e ainda, o surgimento de uma ligação entre um oxigênio  $O_1$  e um átomo de carbono. Podemos observar que o íon nitrônio também tem seu comprimento da ligação alterado entre o nitrogênio e o átomo de oxigênio

O<sub>1</sub>, passando a apresentar um valor de 1,44 Å e uma ordem de ligação próxima a 1. Já a outra ligação, entre nitrogênio e oxigênio O<sub>2</sub>, se mantém com comprimento de 1,17 Å e ordem de ligação de aproximadamente 2. Quanto à análise das cargas, temos uma transferência de elétrons do nanotubo para o íon nitrônio resultando em uma espécie carregada negativamente, uma vez que o nitrogênio passa a apresentar carga de +0,30e, o oxigênio O<sub>2</sub> passa a apresentar uma carga de -0,21e e oxigênio O<sub>1</sub> passa a apresentar uma carga de -0,39e. No nanotubo temos alterações para o átomo de carbono, no qual o NO<sub>2</sub><sup>+</sup> encontra-se ligado, passando a apresentar comprimento de ligação, com os átomos de carbono vizinhos, de aproximadamente 1,51 Å e uma ordem de ligação igual a 1. Com base nesses dados e na estrutura obtida, temos informações valiosas para supor um mecanismo que envolva os passos do processo de oxidação. Nesse ponto, basicamente temos o enfraquecimento da ligação oxigênio-nitrogênio e a formação da ligação oxigênio-carbono, levando a suposição de que haja uma ruptura total da ligação entre nitrogênio e oxigênio ligado ao nanotubo, liberando um íon NO<sup>+</sup> ou uma molécula de NO, conforme discutido em detalhes no decorrer do texto, formando um epóxido na superfície do CNT. Para essa estrutura final de otimização, obteve-se também outros sistemas com as mesmas características que são os Sistemas 1 na posição 2, Sistema 2 nas posições 3 e 5 e Sistema 3 nas posições 1 e 4.

Das estruturas obtidas no presente trabalho, a mais interessante é a estrutura apresentada na Figura 12, sistema 2 posição 6, na qual podemos perceber em (a) e (b) que a proposta de mecanismo de oxidação se confirma como suposto, onde tem-se a ruptura da ligação entre nitrogênio-oxigênio formando um epóxido na superfície do nanotubo com a consequente liberação de uma molécula de NO.

Obviamente essa é uma suposição de um possível passo do caminho de oxidação, utilizando para isso o agente oxidante NO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Outros caminhos são possíveis, bem como as etapas sucessivas não são o foco desse trabalho. Dessa forma, se analisarmos a Figura 12.a percebemos que o nitrogênio da molécula de NO encontra-se a uma distância de 1,84 Å do átomo de carbono C<sub>3</sub> com a existência de uma ordem de ligação de 0,6, o que é coerente, uma vez que os cálculos foram feitos no vácuo e tal atração eletrostática é esperada, pois o carbono C<sub>3</sub> possui carga de -0,17e e o nitrogênio possui carga de +0,16e



**Figura 12:** Sistema 2 na posição 6 em: (a) Aduto CNT+NO<sub>2</sub><sup>+</sup> em uma visão frontal, (b) Aduto CNT+NO<sub>2</sub><sup>+</sup> em uma visão superior, (c) Foco no epóxido formado na superfície do nanotubo e (d) Foco nos átomos de carbono, em preto os átomos de carbono do epóxido (C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>) e vizinhos.

A análise da Figura 12(c) revela que a molécula de NO tem um comprimento de ligação de 1,16 Å e uma ordem de ligação de 2,1. É revelado ainda a transferência de elétrons do nanotubo para a molécula de NO, na qual o nitrogênio passa a apresentar uma carga de +0,16e e o oxigênio apresenta uma carga de -0,10e, o resultado é uma molécula com carga total positiva, porém com um pequeno valor. Dessa forma, a maior quantia da carga positiva, existente inicialmente no íon nitrônio, encontra-se agora no nanotubo. Analisando o epóxido formado no nanotubo, nos deparamos com ligação entre carbono C<sub>1</sub> e o oxigênio com um comprimento de 1,46 Å e uma ordem de ligação de aproximadamente de 0,9, sendo os valores idênticos para interação entre oxigênio e carbono C<sub>2</sub>.

Para a Figura 12(d), na qual podemos analisar somente a estrutura do nanotubo, percebemos que a ligação entre os carbonos C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>, na qual se localiza o epóxido, possui um comprimento de ligação de 1,48 Å e uma ordem de ligação de 0,9, evidenciando uma

diminuição da ordem ligação, uma vez que no sistema antes da oxidação a ordem de ligação era de 1,3 entre os átomos de carbono.

Nesta etapa do trabalho ficaram evidentes três formas de adsorção do íon nitrônio na superfície de um nanotubo de carbono, sendo uma delas uma proposta razoável para a explicação do princípio do mecanismo de oxidação na ausência do solvente.

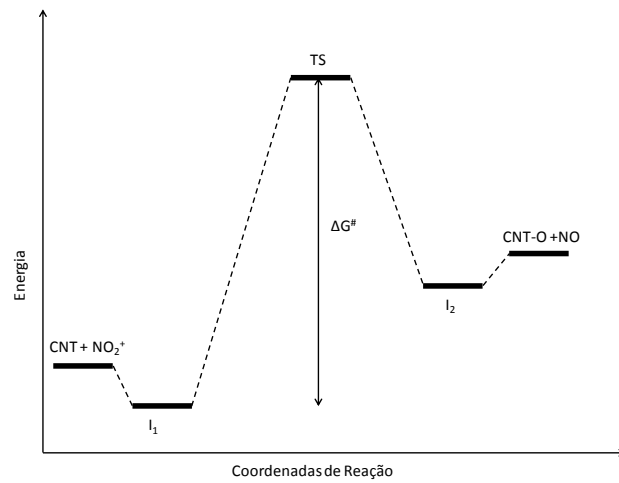
### 3.2. ANÁLISE DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO.

Como demonstrado anteriormente em nosso estudo inicial, o íon nitrônio pode se ligar ao CNT de três diferentes maneiras, sendo uma delas muito semelhante ao produto final de oxidação. Para investigar o mecanismo de reação envolvido no processo de oxidação, a estrutura apresentada na Figura 12 foi utilizada como estrutura base para a procura de um estado de transição (TS), que pudesse relacionar um produto final de oxidação com uma possível estrutura de partida para a reação.

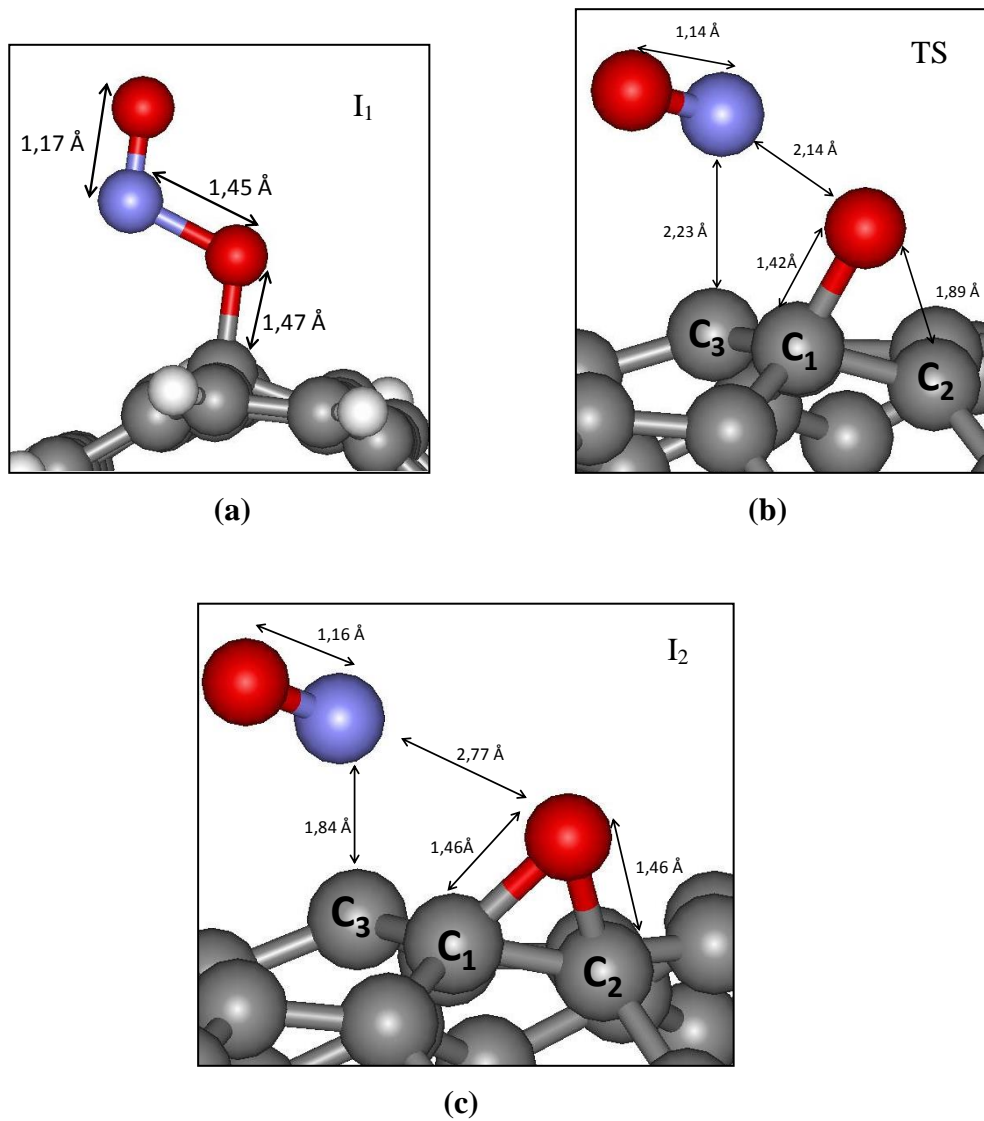
Com esse objetivo foi, utilizado o funcional B3LYP com conjunto de funções de base 6-31G(d), sendo proposto uma estrutura que foi otimizada como TS e validada com cálculo de frequência vibracional. Após a confirmação do TS, o passo seguinte foi o cálculo da coordenada intrínseca de reação (IRC) para encontrar as espécies determinadas como intermediários de reação. As propriedades energéticas foram exploradas, sendo efetuados também cálculos *single-point* com solvente implícito, através da metodologia PCM no nível B3LYP/6-31G(d), para os intermediários e estado de transição.

A representação genérica de uma curva obtida pelo cálculo de IRC encontra-se na Figura 13, destacando pontualmente as espécies de interesse, e na Figura 14, tem-se a imagem das estruturas obtidas como TS e intermediários de reação, porém é destacado somente a região de interesse, ou seja, a região de adsorção do íon nitrônio.





**Figura 13:** Representação esquemática para o processo de oxidação.



**Figura 14:** Representação das estruturas obtidas nos cálculos de IRC em (a) Foco no intermediário  $I_1$ , (b) Foco no TS e (c) Foco no intermediário  $I_2$ .

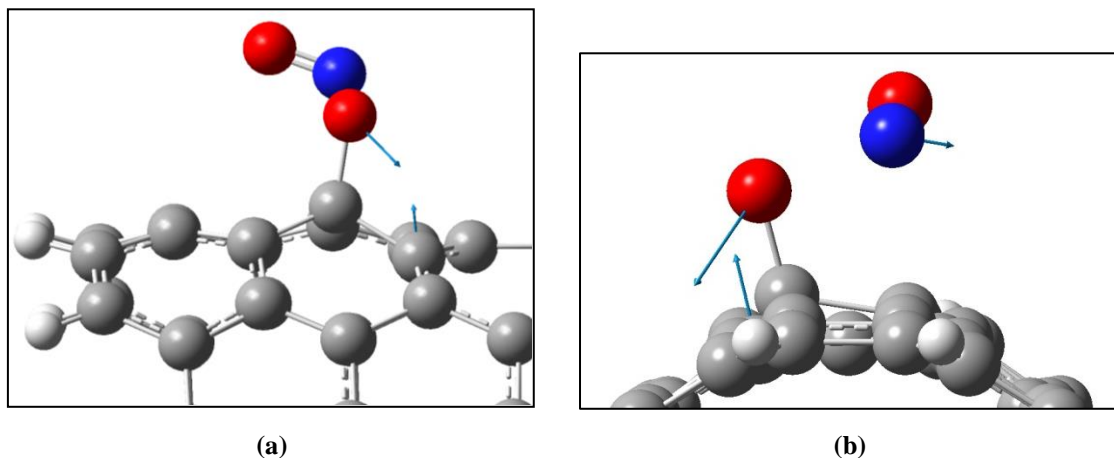
Podemos observar na Figura 13(a) que o intermediário  $I_1$  é muito similar à estrutura demonstrada na Figura 11 na qual o íon  $\text{NO}_2^+$  é adsorvido no CNT pelo oxigênio. Analisando o intermediário  $I_1$ , temos que, novamente, o íon nitrônio perde sua característica linear e assume uma conformação angular com um ângulo de  $109,9^\circ$ . Novamente, a explicação para tal característica é a transferência de carga entre CNT e íon  $\text{NO}_2^+$ , uma vez que as cargas eletrônicas são de  $+0,31e$  para o nitrogênio,  $-0,39e$  para o oxigênio ligado ao CNT e  $-0,21e$  para o outro oxigênio. Com relação aos parâmetros estruturais, tem-se uma ligação formada entre oxigênio e CNT que possui um comprimento de ligação de  $1,47 \text{ \AA}$  com uma ordem de ligação de  $0,8$ . Já para o íon nitrônio, tem-se uma ligação entre nitrogênio e oxigênio ligado ao tubo num comprimento de  $1,45 \text{ \AA}$  e uma ordem de ligação de aproximadamente  $1$ , por fim para a interação entre nitrogênio e o átomo de oxigênio não ligado ao tubo tem-se uma ligação com  $1,17 \text{ \AA}$  de comprimento e uma ordem de aproximadamente  $2$ .

Na Figura 14(b) tem-se destaque as propriedades estruturais referentes ao TS obtido, caracterizado por uma única frequência imaginária com um valor de  $451,8 \text{ cm}^{-1}$ . Observa-se que o oxigênio ligado ao CNT possui uma ligação com carbono  $C_1$ , com o comprimento de  $1,42 \text{ \AA}$  e uma ordem de  $0,9$ , e está a uma distância de  $1,89 \text{ \AA}$  do carbono  $C_2$  com uma ordem de ligação de  $0,4$ . Para o oxigênio ligado ao CNT tem-se uma carga de  $-0,50e$  e para os carbonos  $C_1$  e  $C_2$  com cargas de  $+0,14$  e  $+0,7$  respectivamente, sugerindo novamente uma aproximação entre oxigênio e carbono  $C_2$  para formação do epóxido. Com relação à molécula de NO, tem-se uma ligação entre nitrogênio e oxigênio numa ordem de  $2,1$  com uma distância de  $1,14 \text{ \AA}$  e encontra-se afastada do oxigênio, ligado ao carbono  $C_1$ , por uma distância de  $2,14 \text{ \AA}$  com uma ordem de ligação muito pequena,  $0,2$ , sugerindo novamente que o mecanismo de oxidação envolve a liberação de uma molécula de NO. A molécula de NO encontra-se a uma distância de  $2,23 \text{ \AA}$  do carbono  $C_3$ , o que é consequência das cargas de Mulliken das espécies, pois o átomo de nitrogênio possui uma carga de  $+0,21e$  e o carbono  $C_2$  possui uma carga de  $-0,11e$ , sugerindo inicialmente uma atração eletrostática, porém, há uma ordem de ligação de aproximadamente  $0,3$ . Por fim, entre os carbonos  $C_1$  e  $C_2$  a ligação passa a apresentar um comprimento de  $1,46 \text{ \AA}$ , com ordem de ligação de  $0,9$ .

Com relação ao TS, apresentado na Figura 14(b), é interessante demonstrar os vetores referentes aos modos vibracionais, da frequência imaginária em  $451,8 \text{ cm}^{-1}$ . Para isso, observamos na Figura 15(a) e (b) que os vetores indicam que o átomo de oxigênio ligado ao CNT aproxima-se do outro átomo carbono para formar a estrutura do epóxido. Além disso,

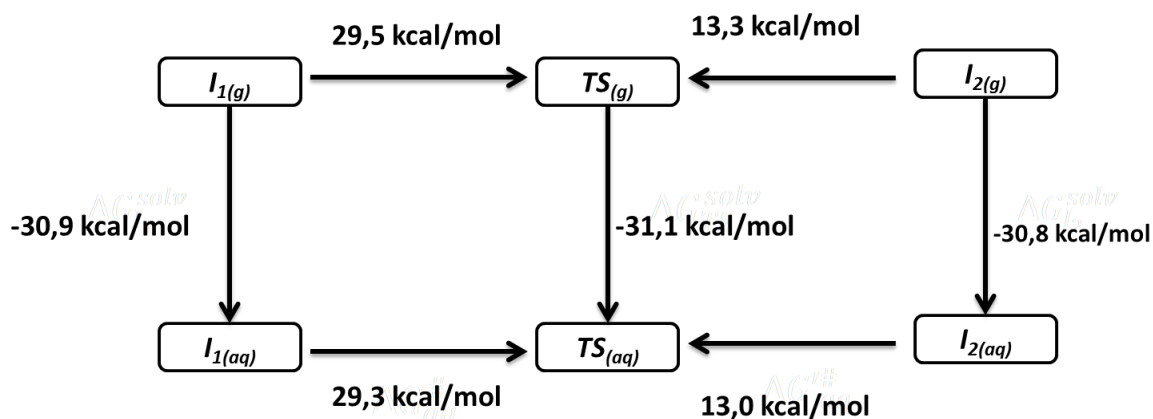
existe um vetor sobre o átomo de nitrogênio indicando um movimento de afastamento em relação ao átomo de oxigênio ligado ao tubo, sugerindo a liberação de uma molécula de NO.

Com relação ao intermediário I<sub>2</sub> demonstrado na Figura 14(c), podemos observar que o mesmo se assemelha muito a estrutura obtida como ponto de mínimo demonstrada na Figura 12. Percebemos então que a ligação entre oxigênio e carbono C<sub>1</sub> é de 1,46 Å com uma ordem de ligação de 0,9, sendo esses valores os mesmo para a ligação entre oxigênio e carbono C<sub>2</sub>. Com relação à molécula de NO, ela encontra-se afastada do oxigênio ligado ao tubo por uma distância de 2,77 Å e próximo do carbono C<sub>3</sub> a uma distância de 1,84 Å, com uma ordem de ligação de 0,6, caracterizando assim uma interação fraca possivelmente devido a uma interação eletrostática, uma vez que, o nitrogênio possui uma carga de +0,17e enquanto o carbono C<sub>3</sub> possui uma carga eletrônica de -0,18e. Por fim, o nitrogênio encontra-se ligado ao outro átomo de oxigênio que possui uma carga eletrônica de -0,11e, resultando assim em uma molécula com carga de próxima de zero, porém positiva no valor de +0,06. A distância de ligação entre nitrogênio e oxigênio é de 1,16 Å e a ordem de ligação é de 2.1.



**Figura 15:** Representação dos vetores, referente aos modos vibracionais, da frequência imaginário obtida no TS, em (a) vista superior, (b) vista frontal

As propriedades energéticas do processo de oxidação podem ser demonstradas no ciclo termodinâmico a seguir (Esquema 1):



**Esquema 1:** Ciclo Termodinâmico para o processo de transferência de oxigênio da espécie  $\text{NO}_2^+$  para a superfície do tubo. Os valores de  $\Delta G$  são indicados na figura.

Analisando o ciclo termodinâmico percebemos que, a barreira direta,  $I_1 \rightarrow \text{TS}$  é maior que a barreira reversa,  $I_2 \rightarrow \text{TS}$ , sendo a primeira num valor de 29,5 kcal/mol e a segunda de 13,3 kcal/mol, ambas em fase gás. Os cálculos para fase aquosa levaram a uma energia de solvatação igual a -30,9 kcal/mol, -31,1 kcal/mol e -30,8 kcal/mol para as estruturas  $I_1$ ,  $\text{TS}$  e  $I_2$ , respectivamente. Percebemos então que o efeito de solvente é muito semelhante para todos os sistemas, provavelmente pelo arranjo do sistema, uma vez que apenas a conformação estrutural do  $\text{NO}_2^+$  é diferente nas estruturas. Conseqüentemente, as barreiras energéticas se mantiveram com valores muito próximos, sendo de 29,3 kcal/mol para o processo direto e de 13,0 kcal/mol para a barreira reversa. A partir dos valores das barreiras é possível obter as constantes de velocidades, dessa forma, para a reação direta o valor é de  $k = 2,16 \times 10^{-9}$  L/mol s e para reação reversa é de  $k = 1873,17$  L/mol s.

A proposta do mecanismo de oxidação de CNT com  $\text{NO}_2^+$  no presente trabalho, traz uma possível explicação de como a reação se inicia, ou seja, como o átomo de oxigênio é transferido para a superfície do CNT. Segundo a proposta apresentada, a molécula de NO liberada tem uma carga eletrônica positiva pequena (0,06e), tornando possível duas explicações a respeito da proposta: uma envolvendo a liberação de uma molécula de NO e outra envolvendo a liberação de um íon  $\text{NO}^+$ . Segundo o trabalho apresentado por Cardoso (CARDOSO; CARNEIRO, 2001), a utilização do íon nitrônio no processo de oxidação e/ou substituição em espécies aromáticas recebeu ao longo do tempo, e ainda recebe uma atenção especial tanto em investigações experimentais quanto teóricas. Apesar dos estudos datarem da

década de cinquenta, ainda hoje não está definido o mecanismo de oxidação utilizando íon nitrônio como agente oxidante, existindo assim diversos mecanismos propostos na literatura.

Embasado por experimentos feitos em fase gás, utilizando um modelo constituído de um anel aromático interagindo diretamente com o íon  $\text{NO}_2^+$ , a literatura traz uma informação diferenciada da usualmente observada em reações em fase aquosa, conforme observado na equação a seguir (CARDOSO; CARNEIRO, 2001):



Apesar da grande diferença entre os modelos utilizados no presente trabalho e no exemplo anterior, fica evidente na Equação 9, que em fase gás, o comportamento do íon nitrônio é diferente, executando uma oxidação, com transferência do átomo de oxigênio para o anel aromático, ao invés da comum substituição. A explicação para tal fenômeno se deve ao fato da reação liberar uma grande quantidade de energia, e uma vez que o estudo foi feito em fase gás, não existia outras espécies para absorver a energia liberada, tornando possível assim o surgimento de uma reação de oxidação que envolvesse a transferência do átomo de oxigênio (CARDOSO; CARNEIRO, 2001).

Uma vez que o presente trabalho foi executado em fase gás, a liberação da molécula de NO, conforme discutido anteriormente na demonstração do TS, pode ser explicada pela ausência de outras espécies para absorver o calor liberado pela reação. Porém, uma vez que a reação ocorre em meio aquoso, ou seja, existem outras espécies para absorver a energia liberada pela reação entre CNT e íon nitrônio, é provável que não haja a liberação de uma molécula de NO com carga próxima de zero.

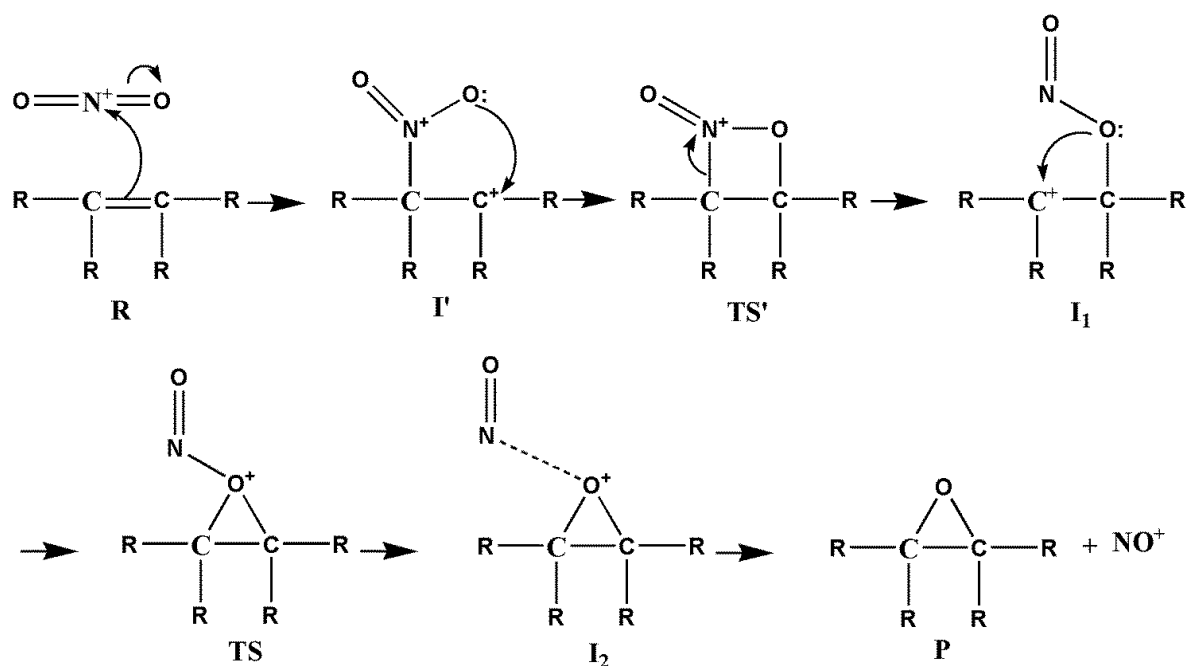
No que tange às informações a respeito dos subprodutos da reação de oxidação, a atual literatura fornece poucos dados, uma vez que o foco mais comum dos trabalhos é a identificação e quantificação dos grupos funcionais gerados sobre os CNT. Dessa forma, não se tem informações experimentais das espécies liberadas no processo, porém sabe-se que não há formação de grupos nitrogenados sobre a superfície do CNT, deixando claro que a oxidação ocorre, bem como a transferência do átomo de oxigênio, porém tem-se como questões não respondidas qual o mecanismo de oxidação envolvido no processo, bem como os subprodutos liberados.

Tendo como base as premissas anteriores, a outra proposta traz a oxidação do CNT com a consequente liberação de um íon  $\text{NO}^+$ . No presente trabalho, a molécula de NO

liberada apresenta uma carga próxima de zero, porém apesar de pequena, a carga é positiva e além disso, existe uma ligação entre o átomo de nitrogênio, da molécula de NO, com o átomo de carbono, do CNT, confirmada pelos cálculos de ordem de ligação. Dessa forma, os resultados demonstrados anteriormente também podem auxiliar na proposta de liberação do íon  $\text{NO}^+$ , pois uma vez que o íon  $\text{NO}^+$  liberado se liga ao CNT, o qual é uma espécie rica em elétrons, pode haver uma nova transferência de cargas negativas do CNT para o íon  $\text{NO}^+$ , explicando assim a carga total próxima de zero observada para a molécula de NO, bem como a ordem ligação entre nitrogênio e o CNT. Uma proposta de mecanismo que demonstre desde a aproximação do íon nitrônio frente ao CNT, até à liberação da espécie  $\text{NO}^+$ , é demonstrada na Figura 16 através de um modelo.

Os reagentes (**R**) são demonstrados no início da reação, seguido pelo intermediário **I'** e do **TS'**. Uma vez que o CNT possui uma grande densidade eletrônica e a carga positiva do íon nitrônio encontra-se concentrada no nitrogênio, assim a proposta consiste em uma aproximação do íon nitrônio com a formação da primeira ligação entre nitrogênio e CNT. O **TS'** é uma proposta que conecta o intermediário **I'** ao intermediário **I<sub>1</sub>**. O intermediário **I<sub>1</sub>** seria equivalente ao intermediário **I<sub>1</sub>** demonstrado na Figura 13(a), desse modo o **TS'** é um estado de transição que propõem um rearranjo estrutural entre a espécie **I'**, que possui a ligação efetuada pelo nitrogênio, e a espécie **I<sub>1</sub>**, que possui a ligação efetuada pelo oxigênio.

As etapas que envolvem as espécies **I'** e **TS'** fazem parte de uma proposta não mapeada no presente estudo, mas visam explicar todo o caminho reacional. Já as espécies **I<sub>1</sub>**, **TS** e **I<sub>2</sub>** foram mapeadas, apresentadas e discutidas anteriormente na Figura 13.



**Figura 16:** Esquema proposto para representação do mecanismo de oxidação com íon nitrônio.

Assim, a luz dos resultados oferecidos pela literatura, bem como dos resultados obtidos e demonstrados no presente trabalho, torna-se possível expor uma proposta para a reação de oxidação de CNT com  $\text{NO}_2^+$ , demonstrando os intermediários de reação bem como os estados de transição envolvido no processo. Segundo o modelo apresentado, a transferência do oxigênio para o CNT fica elucidada e um dos subprodutos da reação é demonstrado, sendo explicado a suas características tanto do ponto de vista teórico, no qual tem-se um molécula de NO com carga próxima de zero, bem como uma proposta mais próxima da realidade experimental, na qual supõem-se a liberação de uma íon de  $\text{NO}^+$  com uma carga positiva de +1.

### 3.3. ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO CLUSTER $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ .

Como comentado anteriormente na introdução do presente trabalho, o íon nitrônio, quando em solução, forma um *cluster* do tipo  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , com  $n=1,2,3$  e  $4$ . Torna-se então interessante e necessário um estudo de tal sistema, a fim de elucidar suas propriedades, uma vez que camada de hidratação pode contribuir de forma significativa para interação do íon nitrônio com outras espécies, como por exemplo, os CNT.

Com essa premissa em destaque, nessa segunda etapa do trabalho, foram propostos diversos arranjos para as espécies possíveis de serem formadas com o cluster  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , onde  $n \leq 4$ . Na tentativa de sistematizar o estudo, foram propostos dois possíveis arranjos para o sistema com  $n=1$  e três possíveis arranjos para o sistema com  $n \geq 2$ , de modo que as estruturas foram classificadas de acordo com o grupo de ponto. O resultado foi um conjunto de onze moléculas estudadas, a fim de se determinar quais são as mais estáveis, bem como suas propriedades estruturais e termodinâmicas.

Para efetuar os cálculos, foi utilizado o pacote computacional Gaussian 09 e foram feitos cálculos de otimização de geometria e frequência vibracionais nos níveis de teoria MP2 com as funções de base 6-31+G(d) e aug-cc-pVDZ. Cálculos DFT foram também realizados com funcionais B3LYP, M062X e B972 com a base 6-31+G(d) para geometrias e frequências vibracionais. No nível DFT, para os três funcionais propostos, foram feitos cálculos de energia (single-point) com as funções de base 6-31+G(2d), 6-311+G(3d), 6-311+G(3d,2f), aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ. Cálculos de energia no nível MP4 (SDQ) também foram realizados para as geometrias obtidas em MP2, utilizando as funções de base 6-31+G(d), 6-31+G(2d), 6-311+G(3d), 6-311+G(3d,2f), aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ. Por fim, para os valores de energia de hidratação bem como energia livre de hidratação, foram feitos cálculos de correção de superposição de base (*BSSE*) para quase todos os níveis e funções de base propostas.

O número de cálculos efetuados foi relativamente grande, e os resultados foram organizados na Tabela 4, de modo a deixar evidente quais estruturas foram obtidas, quais delas possuíam suas geometrias finais caracterizadas como ponto de mínimo ou estado de transição e quais eram os grupos de ponto de cada uma delas.

Da Tabela 4 percebemos que algumas estruturas não foram obtidas, nem como ponto de mínimo nem como estado de transição, identificadas na tabela como “X”, sendo assim excluídas das análises. As estruturas obtidas como estado de transição de 1ª ordem, possuindo uma única frequência imaginária, representam uma mudança estrutural que convergem para as estruturas obtidas como pontos de mínimo, não sendo assim relevante para as análises posteriores, bem como as estruturas que possuem mais de uma frequência imaginária, identificadas como “Y”. Com base nessas observações, o presente estudo restringiu-se a analisar somente as estruturas obtidas como ponto de mínimo em todos os níveis de teoria propostos, que podem ser resumidas como sendo as estruturas destacadas na Tabela 4. Para



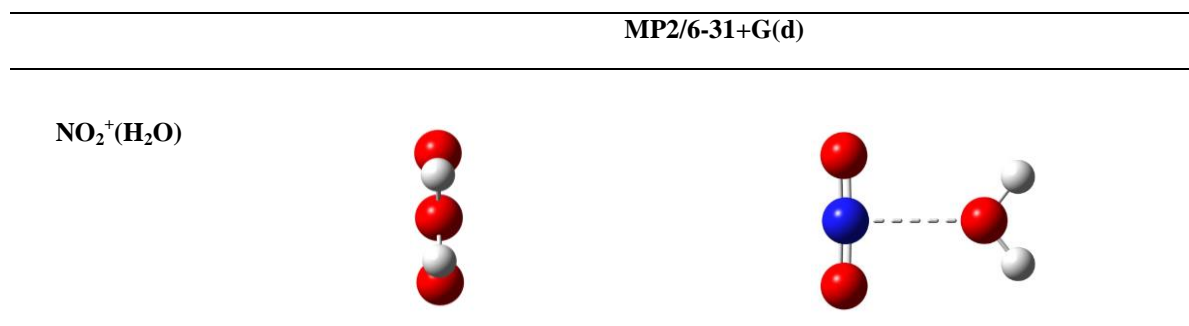
simplificar a notação, a partir desse ponto, as estruturas tratadas, nesse estudo, foram:  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_1$ ,  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$ .

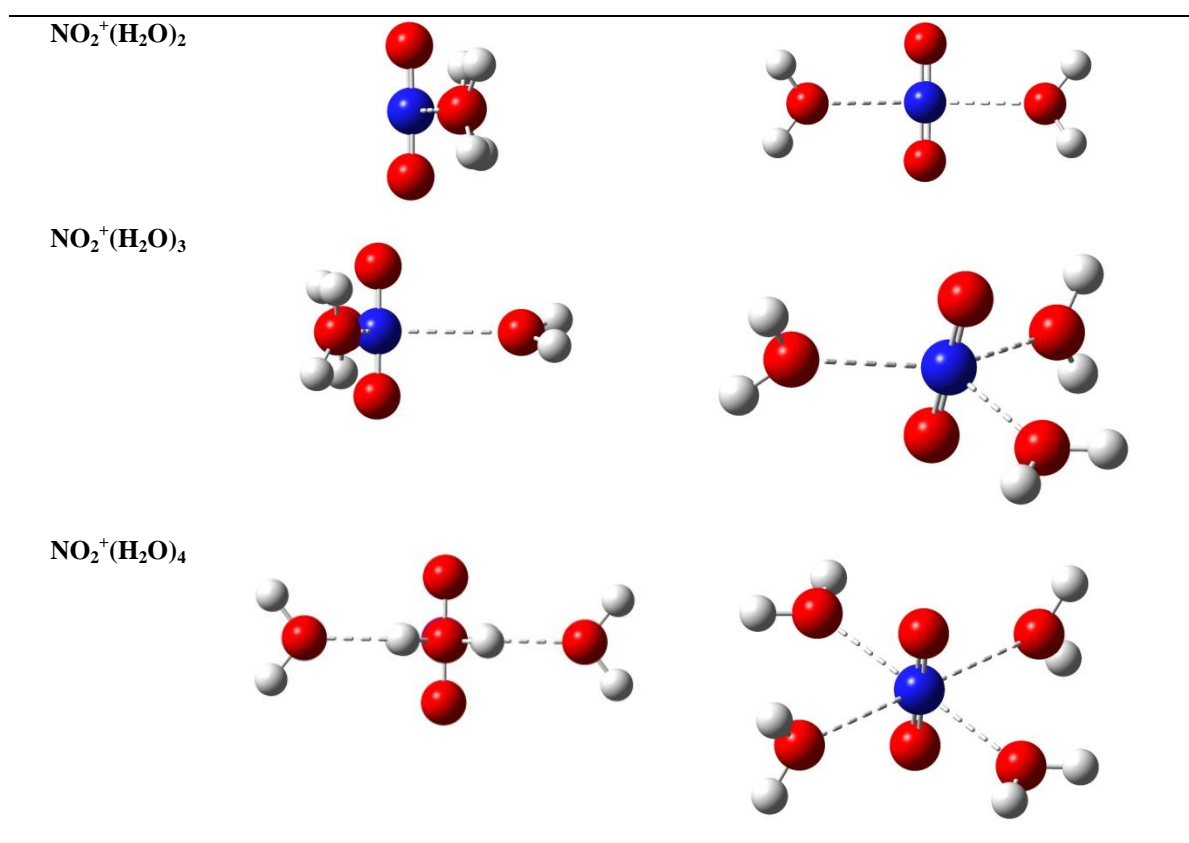
**Tabela 4:** Disposição dos resultados obtidos para as geometrias finais (Geo.) para cada nível de teoria e conjunto de base utilizados. As geometrias finais foram obtidas como ponto de mínimo (M), como estado de transição (TS), possuindo mais de uma frequência imaginária (Y) ou não obtidas (X).

	MP2/ 6-31+G(d)		MP2/ aug-cc-pVDZ		M062X/ 6-31+G(d)		B3LYP/ 6-31+G(d)		B972/ 6-31+G(d)	
	Geo.	Simetria	Geo.	Simetria	Geo.	Simetria	Geo.	Simetria	Geo.	Simetria
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_1$	M	$C_2$	X	X	X	X	M	$C_1$	M	$C_1$
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_1$	M	$C_{2v}$	M	$C_{2v}$	M	$C_{2v}$	M	$C_{2v}$	M	$C_{2v}$
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$	M	$C_1$	M	$C_s$	M	$C_1$	M	$C_1$	M	$C_1$
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$	TS	$D_{2h}$	TS	$D_{2h}$	TS	$D_{2h}$	TS	$D_{2h}$	TS	$D_{2h}$
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$	M	$C_{2v}$	TS	$C_{2v}$	M	$C_{2v}$	M	$C_{2v}$	M	$C_{2v}$
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_3$	M	$C_1$	M	$C_1$	M	$C_2$	M	$C_1$	M	$C_1$
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_3$	Y	$D_{3h}$	M	$D_{3h}$	M	$D_{3h}$	Y	$D_{3h}$	Y	$C_s$
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_3$	Y	$D_3$	M	$C_1$	M	$C_2$	M	$D_3$	M	$C_1$
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$	M	$C_2$	M	$C_2$	X	X	M	$C_1$	M	$C_1$
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$	Y	$D_{4h}$	Y	$D_{4h}$	Y	$D_{4h}$	Y	$D_{4h}$	Y	$D_{4h}$
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$	Y	$D_4$	Y	$D_4$	Y	$D_4$	M	$D_4$	M	$D_4$

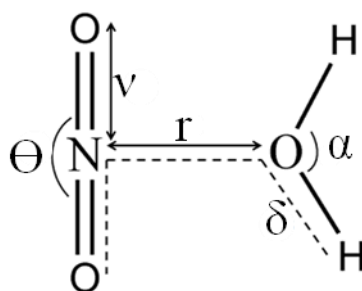
Para exemplificar as estruturas que serão analisadas, na Figura 17 à seguir, tem-se as estruturas finais otimizadas no nível MP2/6-31+G(d) para os *cluster* contendo de 1 à 4 moléculas de água. Os parâmetros estruturais são discutidos na Tabela 5 a seguir.

**Figura 17:** Representação das estruturas finais de otimização em cada nível proposto, juntamente com a simetria obtido para cada molécula.





Para iniciar a análise das propriedades estruturais tem-se na Figura 18 o exemplo geral dos parâmetros de interesse.



**Figura 18:** Íon  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_1$  explicitando os parâmetros estruturais de interesse.

Os parâmetros de interesse consistem na distância  $\nu$  nitrogênio-oxigênio, do íon  $\text{NO}_2^+$ ; na distância  $r$  nitrogênio-oxigênio, da molécula de água; no ângulo  $\Theta$ , do íon  $\text{NO}_2^+$ , no ângulo  $\alpha$ , da molécula de água e no diedro  $\delta$ , formado entre o íon nitrônio e a água. Os valores de tais parâmetros seguem expostos na Tabela 5, sendo válido ressaltar alguns pontos, como por exemplo, alguns parâmetros apresentaram mais de um valor, destacado em parentesis, isso se

deve ao fato de haver mais de um valor para o mesmo parâmetro, como o caso do ângulo formado pelas moléculas de água.

**Tabela 5.** Parâmetros estruturais analisados nos clusters  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , com  $n=1,2,3$  e  $4$ , sendo que os valores preenchidos com “X” representam que a estrutura não foi obtida no determinado nível de teoria, nem como ponto de mínimo nem como estado de transição.

	MP2		M062X	B3LYP	B972
	6-31+G(d)	aug-cc-pVDZ	6-31+G(d)	6-31+G(d)	6-31+G(d)
<i><math>\alpha</math></i>					
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_1$	104,44	103,71	105,25	105,59	105,14
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$	104,44	103,65	105,11	105,01	104,70
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_3$	104,48 (104,83)	103,66 (103,96)	105,20 (105,71)	104,96 (105,18)	104,74 (104,97)
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$	104,50 (104,98)	103,41 (105,27)	X	104,99 (105,38)	104,76 (105,13)
<i><math>r</math></i>					
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_1$	2,45	2,44	2,36	2,37	2,40
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$	2,49	2,48	2,43	2,48	2,52
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_3$	2,53	2,52 (2,53)	2,45 (2,46)	2,53 (2,55)	2,55 (2,57)
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$	2,55 (2,57)	2,54 (2,63)	X	2,58 (2,59)	2,60 (2,62)
<i><math>\theta</math></i>					
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_1$	177,33	177,26	175,38	172,55	173,95
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$	178,08	178,04	178,62	176,54	178,90
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_3$	179,09	179,50	177,94	179,42	179,34
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$	179,99	180,00	X	180,00	180,00
<i><math>\delta</math></i>					
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_1$	0	0	0	0	0
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$	-1,17 (1,19)	1,59 (-1,59)	1,12 (-1,12)	-2,33 (2,33)	-1,06 (1,06)
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_3$	-2,23 (2,03)	-1,13 (1,20)	-3,51 (-0,30)	1,16 (4,28)	3,92 (0,77)
	(-89,87)	(-90,12)	(83,63)	(83,23)	(-95,03)
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$	1,39(1,25)	16,95 (16,95)	X	0,16 (0,16)	-0,29 (90,00)
	(89,50)(-90,70)	(90,00) (-90,01)		(90,00) (-90,00)	(-0,28) (90,00)
<i><math>\nu</math></i>					
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_1$	1,15	1,15	1,12	1,13	1,12
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$	1,15	1,14	1,12	1,13	1,12
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_3$	1,15	1,14	1,11	1,12	1,12
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$	1,15	1,14	X	1,12	1,12

Cargas de Mulliken para Nitrogênio					
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_1$	0,70	1,10	0,68	0,64	0,65
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$	0,75	1,22	0,71	0,69	0,67
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_3$	0,76	1,38	0,64	0,67	0,65
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$	1,18	2,30	X	0,87	0,90
Cargas de Mulliken para Oxigênio					
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_1$	0,14	-0,11	0,16	0,17	0,17
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$	0,14	-0,13	0,15	0,16	0,17
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_3$	0,14	-0,19	0,19	0,18	0,20
$\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$	0,06	-0,40	X	0,16	0,16

Iniciamos então a discussão sobre as propriedades estruturais analisando alguns fatores relevantes para o cluster como, por exemplo, a distância  $r$ , uma vez que o ângulo  $\alpha$  para as moléculas de águas sofrem variações muito pequenas ao se analisar os níveis propostos, bem como o número de águas presentes no cluster.

Para os valores de  $r$  percebemos que dentro do mesmo nível de teoria, como no MP2, o tipo de função base utilizado não influencia de modo relevante no valor observado, com exceção do *cluster*  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$ , no qual temos duas moléculas de água a uma distância de 2,54 Å e duas moléculas de água a uma distância de 2,64 Å para MP2/aug-cc-pVDZ, o que diverge do valor observado para MP2/6-31+G(d) que apresenta duas moléculas de água a uma distância 2,55 Å e duas moléculas a uma distância de 2,57 Å, representando uma diferença de aproximadamente 0,07 Å entre os valores.

Uma vez que os cálculos utilizando-se MP4 foram feitos apenas para correção de energia, a referência para as propriedades estruturais é o nível de cálculo MP2, dessa forma, quando comparamos os resultados obtidos utilizando-se MP2/6-31+G(d) com os demais funcionais da DFT percebemos que, para o cluster  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_1$ , todos os funcionais subestimam o valor da distância “ $r$ ”, chegando a apresentar um desvio de até 0,09 Å para o funcional M062X, o qual apresenta o menor valor de “ $r$ ”. Segundo Grandinetti e colaboradores (GRANDINETTI; BENCIVENNI; RAMONDOT, 1992), que simulou a estrutura e estabilidade do íons  $\text{H}_4\text{NO}_4^+$ , em níveis como MP2/6-31G, o valor de “ $r$ ” é de 2,42 Å com um nível de teoria MP2/6-31G(d,p) e a geometria final obtida também possui uma simetria do tipo  $C_{2v}$ . Ainda com relação à distância “ $r$ ”, percebemos que o valor do desvio entre DFT e MP2 tende a diminuir à medida que o *cluster* se torna maior, pois

podemos perceber que os valores obtidos com a DFT convergem para os valores obtidos com MP2, sendo o B3LYP o funcional que apresenta melhores resultados, comparados ao MP2.

Com relação ao ângulo  $\theta$ , ângulo O-N-O do íon nitrônio, percebemos que, com o *cluster* contendo apenas uma molécula de água, o íon nitrônio deixa de ser linear e passa a ser levemente angular, característica essa que se perde à medida que mais moléculas de água são adicionadas ao *cluster*, resultando em uma tendência da estrutura assumir uma conformação linear com um ângulo  $\theta = 180^\circ$ .

Com relação aos níveis de teorias utilizados, percebemos que para o MP2 o tipo de base utilizado é indiferente, pois os resultados são semelhantes, já quando se compara o MP2 com a DFT, com a mesma base, percebemos que quando o cluster apresenta a sua menor forma,  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_1$ , os funcionais tendem a subestimar os valores de  $\theta$ . Assim como ocorrido com a distância  $r$ , chegando a apresentar um desvio de até  $4,8^\circ$ , quando comparamos MP2 com o funcional B3LYP, uma vez que este apresenta o menor valor de  $\theta$ , porém à medida que o cluster aumenta de tamanho os funcionais da DFT tendem a apresentar o mesmo valor que o apresentado pelo MP2.

A análise dos ângulos diedros formados entre as moléculas de água e o íon nitrônio não torna possível uma discussão detalhada que permita a comparação entre os métodos, uma vez que ao se observar os valores na Tabela 5, é possível perceber que estes valores são todos diferentes para cada nível de teoria utilizado, porém, de modo geral, as estruturas são muito semelhantes conforme demonstrado na Figura 17. Para o cluster contendo apenas uma molécula de água percebemos que o diedro  $\delta$  é igual a zero para todos os níveis, já para o cluster com  $n=2$  percebemos que as moléculas de água tendem a uma orientação paralela ao íon nitrônio resultando em um  $\delta$  próximo de zero. Para o cluster contendo três moléculas de água percebemos que temos duas moléculas de água que mantêm uma orientação próxima de paralela ao íon nitrônio, assim como ocorreu para o cluster com  $n=2$ , e a terceira molécula de água tende a ficar perpendicular ao íon nitrônio, com um valor de  $\delta$  próximo a  $90^\circ$ . Por fim, para o cluster contendo quatro moléculas de água, percebemos a tendência de termos duas moléculas de água paralelas ao íon nitrônio com  $\delta$  próximo de zero e duas moléculas de água tendendo a uma posição perpendicular com  $\delta$  próximo a  $90^\circ$ .

Com relação à distância  $\nu$  percebemos que ela é praticamente indiferente ao tamanho do cluster, não importando assim o número de moléculas de águas presentes. O nível de teoria pouco influencia na distância O-N do íon nitrônio, uma vez que dentro da DFT existe uma variação muito pequena para o valor de  $\nu$  para os funcionais testados, sendo que o funcional

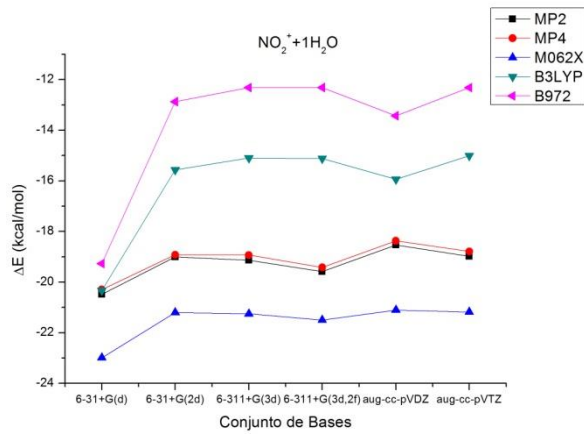
M062X apresenta um valor mais distante do referencial MP2, subestimando o comprimento da ligação e apresentando um desvio de até 0,04 Å ao se comparar com o valor obtido com MP2/6-31+G(d).

Quando analisamos a última parte da Tabela 5, composta pelas cargas de Mulliken para os átomos de nitrogênio e oxigênio da molécula de  $\text{NO}_2^+$ , percebemos valores bem diferentes para os níveis de teoria propostos. Analisando primeiramente os resultados do nível MP2, percebemos que a diferença existente entre os dois tipos de bases propostas influenciam drasticamente nos resultados observados.

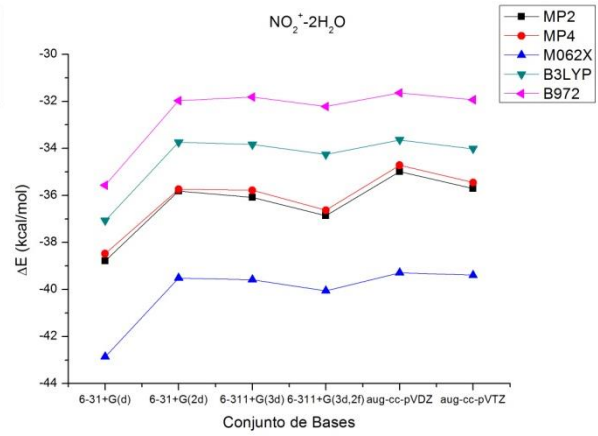
Os resultados obtidos com a base aug-cc-pVDZ demonstram que a carga positiva sobre o átomo de nitrogênio aumenta consideravelmente à medida que o cluster aumenta, chegando até um valor de 2,3e e a carga sobre oxigênio chega a ser negativa a um valor de -0,4e. Já os resultados para o próprio MP2, com a base 6-31+G(d), não extrapola os valores das cargas, apresentando um comportamento mais sutil e coerente. Para o nível MP2/6-31+G(d) podemos perceber que a carga +1 do íon nitrônio tende a se concentrar no átomo de nitrogênio à medida que  $n$  cresce, provavelmente devido à influência dos oxigênios das moléculas de águas que ficam voltados diretamente para o nitrogênio e as cargas dos átomos de oxigênio, do íon  $\text{NO}_2^+$ , tendem a um valor próximo de zero.

De modo semelhante ao MP2/6-31+G(d), os funcionais da DFT apresentam como resultado a concentração da carga positiva +1 sobre o átomo de nitrogênio, porém, somente quando  $n=4$ , e para o oxigênio a carga permanece praticamente a mesma independente do tamanho do cluster. De um modo geral, para a análise pontual de cargas a DFT apresenta um resultado satisfatório se comparado aos resultados em MP2.

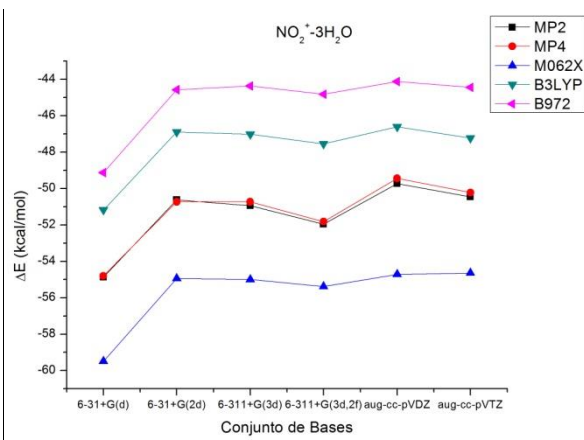
Com relação às propriedades energéticas dos sistemas propostos, iniciaremos as análises das energias de hidratação para a reação de  $\text{NO}_2^+ + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , com  $n$  variando de 1 até 4, ou seja, será abordado a energia envolvida nas interações do íon nitrônio com as moléculas de água, de  $n=1$  até  $n=4$ , e não uma análise da influência da água como solvente. A Figura 19 mostra os valores de energia de hidratação ( $\Delta E_h$ ) para diferentes níveis de teoria, sendo que os resultados apresentados encontram-se corrigidos com valores obtidos nos cálculos de *BSSE*.



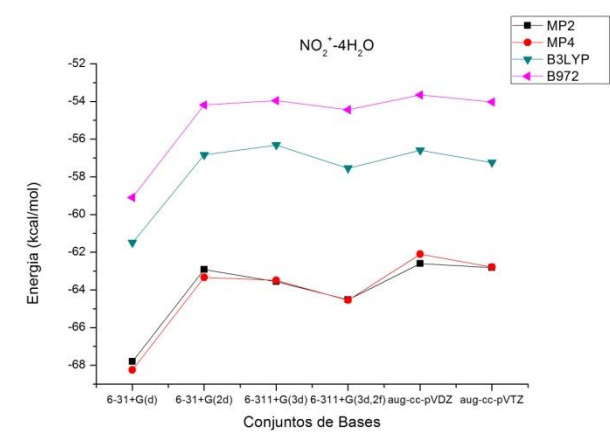
(a)



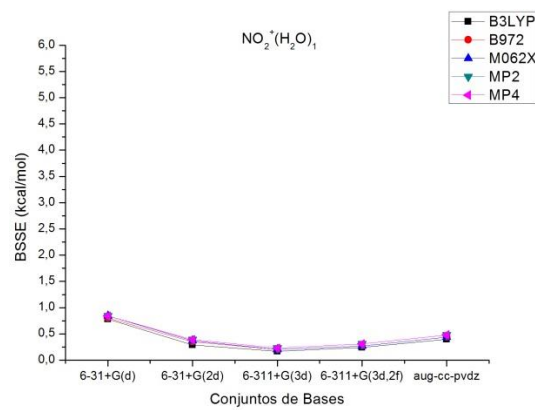
(b)



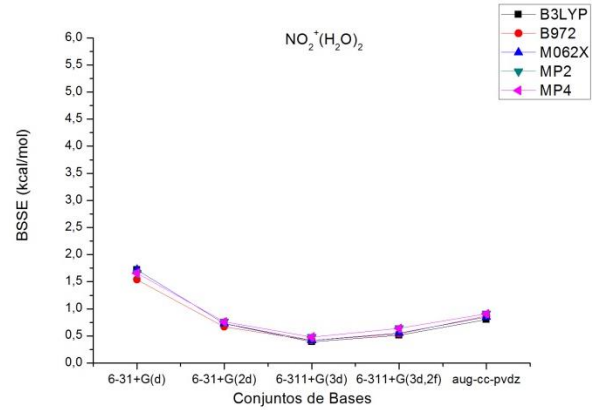
(c)



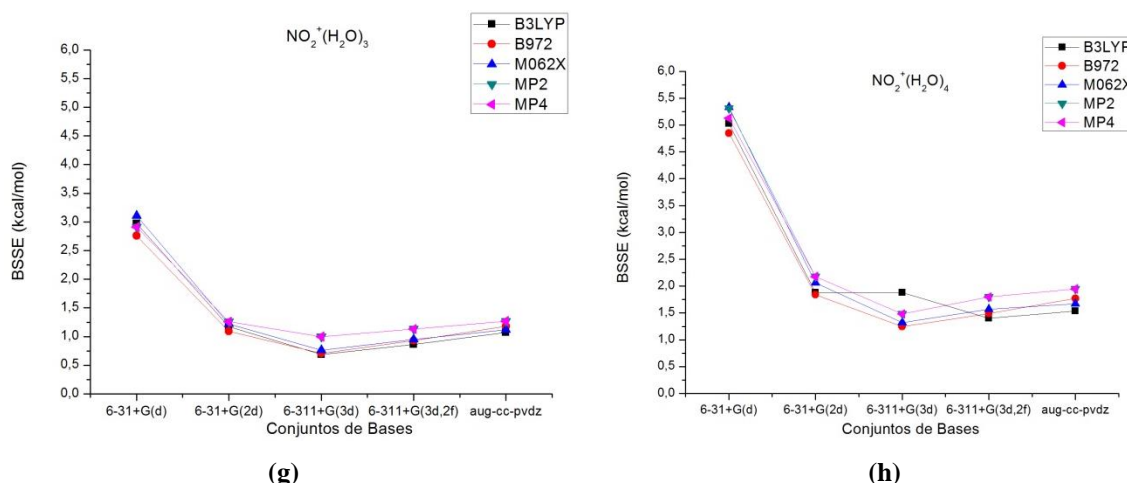
(d)



(e)



(f)



**Figura 19:** Energia de hidratação para a reação  $\text{NO}_2^+ + n\text{H}_2\text{O}$ . (a)  $n=1$ , estrutura  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_1$ , (b)  $n=2$ , estrutura  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$ , (c)  $n=3$ , estrutura  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_3$ , (d)  $n=4$ , estrutura  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$ ; valores de BSSE para (e)  $n=1$ , (f)  $n=2$ , (g)  $n=3$  e (h)  $n=4$ .

Algumas considerações gerais podem ser feitas com base nos gráficos apresentados na Figura 19, sendo a primeira, a utilização da base 6-31+G(d) apresenta sempre um resultado, em módulo, muito maior que os resultados obtidos com as demais bases, caracterizando assim um comportamento significativamente divergente frente aos demais resultados, o que levou a exclusão destes dados das análises posteriores.

A segunda característica marcante é que dentre os métodos utilizados no presente estudo, o MP4 foi considerado como possuindo os valores mais precisos de modo a serem adotados como valores de referência para comparação com os valores DFT. A terceira característica comum a todos os gráficos é que o comportamento da energia de hidratação apresenta um perfil de curva muito semelhante, independente do número de águas presentes ou do nível de teoria utilizado, ocorrendo apenas a influência das funções base nos resultados obtidos.

Uma característica relevante do ponto de vista computacional, é que a energia de hidratação possui seu valor saturado na função de base 6-31+G(2d), sofrendo pequenas oscilações quando utilizamos funções de base maiores que esta. Essa informação é de grande valia, uma vez que deixa evidente que se o objetivo for extrair do sistema a energia de hidratação do sistema  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , não há a necessidade de se usar uma função de base muito maior que uma 6-31+G(2d), pois aumentaria o custo computacional e forneceria um resultado semelhante ao obtido com a base 6-31+G(2d).



Por fim, com relação aos gráficos dos valores de BSSE, é possível notar o padrão apresentado, uma vez que, a menor base utilizada 6-31G+(d), apresenta uma maior correção de BSSE para todos os cluster, de  $n=1$  até  $n=4$ . A partir desta base, os valores para as correções tendem a sofrer poucas oscilações.

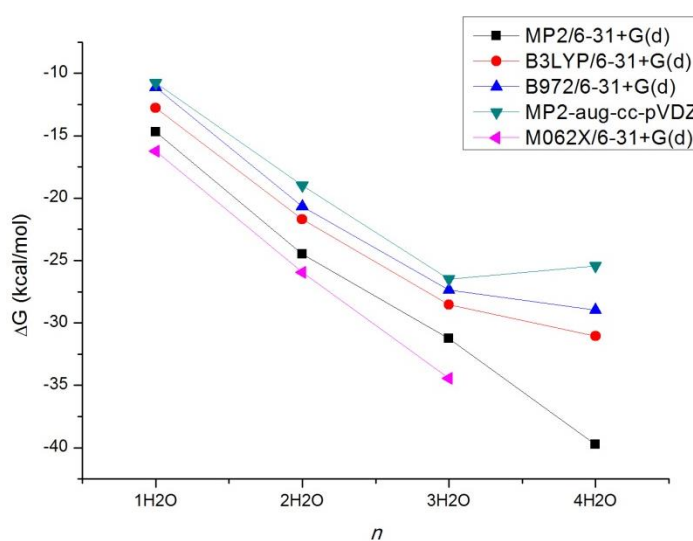
Podemos agora iniciar uma discussão mais pontual sobre a Figura 19. No item (a) da Figura 19, temos que para a DFT, a média dos valores de energia de hidratação fica próximo à  $-12,7 \pm 0,5$  kcal/mol com funcional B972, já para o funcional B3LYP o valor é aproximadamente  $-15,4 \pm 0,4$  kcal/mol e para o funcional M062X o valor é de aproximadamente  $-21,2 \pm 0,2$  kcal/mol. Os valores entre MP2 e MP4 divergem por no máximo 0,2 kcal/mol, de modo que a média dos valores obtidos em ambos os níveis é de  $-19,0 \pm 0,4$  kcal/mol. Dessa forma, a diferença entre os valores obtidos pela DFT comparados com o MP4 são de  $3,6 \pm 0,8$  kcal/mol,  $2,2 \pm 0,6$  kcal/mol e  $-6,3 \pm$  kcal/mol para os funcionais B3LYP, M062X e B972 respectivamente, sendo válido lembrar que para esse caso Timothy (LEE; RICE, 1992) apresentou valores na faixa de  $-18,8$  kcal/mol até  $-21,1$  kcal/mol para energia total de hidratação em diversos níveis de teoria.

Na Figura 19(b), temos os níveis MP2 e MP4 com um valor médio para a energia de hidratação de  $-36,0 \pm 0,7$  kcal/mol, já para a DFT nos funcionais B972, M062X e B3LYP têm-se as médias das energias de hidratação como sendo  $-31,9 \pm 0,2$  kcal/mol,  $-39,6 \pm 0,3$  kcal/mol,  $-33,9 \pm 0,3$  kcal/mol respectivamente, assim a diferença dos métodos da DFT comparados ao MP4 são de aproximadamente  $4,1 \pm 0,9$  kcal/mol,  $-3,6 \pm 1,0$  kcal/mol e  $-2,1 \pm 1,6$  kcal/mol para os funcionais B972, M062X e B3LYP, respectivamente.

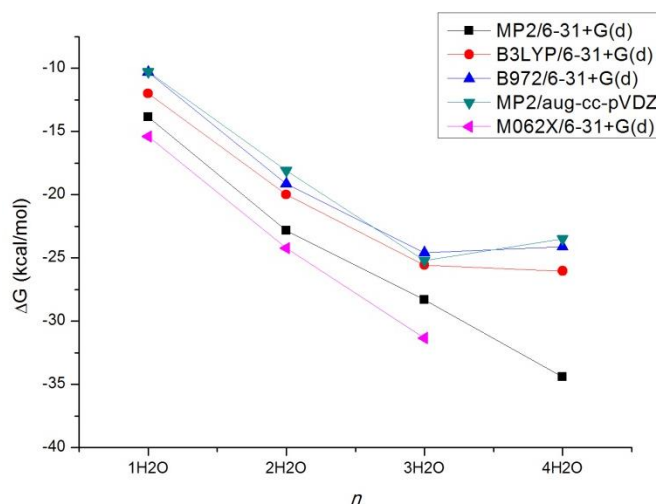
Ao se observar a Figura 19(c) nota-se que os valores médios das energias de hidratação são de  $-50,6 \pm 0,8$  kcal/mol para os níveis MP2 e MP4 e de  $-54,9 \pm 0,3$  kcal/mol,  $-44,4 \pm 0,3$  kcal/mol e  $-47,1 \pm 0,4$  kcal/mol para a DFT com os funcionais M062X, B972 e B3LYP respectivamente. Dessa forma as diferenças são  $-4,3 \pm 1,1$  kcal/mol,  $6,2 \pm 1,1$  kcal/mol e  $3,5 \pm 1,2$  kcal/mol respectivamente para M062X, B972 e B3LYP.

É possível notar que na Figura 19(d) não está presente a curva referente ao cálculo efetuado com o funcional M062X para o íon  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$ , pois não foi possível obter uma estrutura de mínimo para essa geometria nesse nível de teoria proposto. Assim temos que as médias das energias eletrônicas de hidratação são de  $-63,3 \pm 0,8$  kcal/mol para o MP2 e MP4 e de  $-56,9 \pm 0,5$  kcal/mol e  $-54,0 \pm 0,3$  kcal/mol para B3LYP e B972 respectivamente, dessa forma a diferença é de  $6,4 \pm 1,3$  kcal/mol e  $9,3 \pm 1,1$  kcal/mol para os níveis B3LYP e B972 respectivamente.

Com relação à Figura 19 (e), percebemos que o maior valor de correção é de 0,9 kcal/mol, e como esperado e observado, corresponde a menor função de base utilizada, independente do nível de teoria. Para a maior função de base o valor de correção do BSSE oscila próximo a 0,4 kcal/mol. Para as Figuras 19(f), (g), (h) os maiores valores de correção são de aproximadamente 1,8 kcal/mol, 3,1 kcal/mol e 5,4 kcal/mol respectivamente. Por fim, é válido observar que, as menores correções, foram obtidas com a função de base 6-311+G(3d), demonstrando assim um ponto de referência com relação ao custo/benefício, uma vez que esta não é a maior base e apresenta a menor necessidade de correção de base.



(a)



(b)

**Figura 20:** Energia livre de Gibbs para a reação de hidratação  $\text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}_n$  onde  $1 \leq n \leq 4$  em (a) sem correção de BSSE, (b) com correção de BSSE.

A Figura 20 (a) traz os valores das energias livres de Gibbs sem a correção de BSSE e na Figura 20 (b) traz os valores das energias livres de Gibbs corrigidos com BSSE, para o processo de formação do cluster  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ . A primeira característica importante a ser destacada é a ausência do ponto em  $n=4$  para a curva do nível M062X, isso se deve ao fato da estrutura  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$  não ter sido obtida como ponto de mínimo. A segunda característica a ser observada é a comparação entre as Figuras 20 (a) e (b). As correções de sobreposição de base são mais significativas para os maiores valores de 'n' e apresentam os mesmos comportamentos para todos os níveis de teoria propostos, de modo que o perfil da curva de energia livre de Gibbs não sofre alterações pela adição dos cálculos de BSSE.

Dessa forma, tomando como referência a Figura 20 (b), temos que as curvas referentes aos níveis de teoria utilizados no presente trabalho aparentam um mesmo comportamento, de modo que a solvatação da espécie central, íon nitrônio, tende a uma maior estabilização à medida que a camada de solvatação aumenta, passando de  $n=1$  até  $n=3$ . A característica mais marcante pode ser observada no gráfico para o ponto  $n=4$ , no qual temos quatro moléculas de água, sendo possível perceber que os valores de energia livre são próximos, para os funcionais da B972 e B3LYP, sendo de -24,2 kcal/mol e -26,0 kcal/mol para o B972 e B3LYP, respectivamente. Ao se comparar os resultados obtidos pela DFT com os resultados obtidos pelo MP2, mantendo-se a mesma base, percebe-se uma discrepância significativa, principalmente no último ponto  $n=4$ , em que o valor apresentado pelo MP2 é de -34,4 kcal/mol, levando a uma diferença de 10,2 kcal/mol e 8,4 kcal/mol para os funcionais B972 e B3LYP, respectivamente.

O comportamento do cluster frente à adição de moléculas de água é consistente, para alguns níveis de teoria, com os dados experimentais (CAO et al., 1994), nos quais são dito que à partir da quarta molécula de água o cluster deixa de existir na forma de interesse. Segundo os valores obtidos, com exceção do MP2/6-31G(d) e do M062X, os demais resultados demonstram que a adição da quarta molécula de água já resulta em uma saturação para o valor da energia livre de hidratação, chegando em alguns casos, como no MP2/aug-cc-pVDZ, a apresentar uma variação positiva do  $\Delta G$ .

Para o nível de teoria MP2 foi utilizado dois tipos de funções de base, 6-31+G(d) e aug-cc-pVDZ, deixando evidente pela análise da Figura 20 (b), que o tipo de base utilizado traz grande influência nos resultados, não somente nos valores da energia livre de hidratação como no comportamento do sistema, uma vez que no ponto  $n=4$ . Observamos que, segundo as informações obtidas no nível MP2/6-31+G(d) o processo é favorável para a adição da

quarta molécula de água, porém no nível MP2/aug-cc-pVDZ a adição da quarta molécula não é favorável, pois leva, em módulo, a uma diminuição da energia livre em relação à  $n=3$

Dentre todos os níveis de teoria utilizados, os valores de energia livre de hidratação sofrem grandes flutuações, porém mantivemos o valor referencial como sendo o MP2/6-31+G(d), uma vez que não foram feitos cálculos de frequências vibracionais no nível MP4, não tendo assim sua correção térmica. Dessa forma, temos que as energias livres de hidratação são de -13,9 kcal/mol, -22,8 kcal/mol, -28,3 kcal/mol e -34,4 kcal/mol para  $n=1,2,3$  e 4 respectivamente. Comparando-se então os valores obtidos com a DFT podemos ter a informação dos desvios, sendo para B3LYP, 1,86 kcal/mol, 2,85 kcal/mol, 2,8 kcal/mol e 8,4 kcal/mol para  $n=1,2,3$  e 4 respectivamente. Para B972 os desvios são de 3,5 kcal/mol, 3,7 kcal/mol, 3,74 kcal/mol, e 10,3 kcal/mol para  $n=1,2,3$  e 4 respectivamente. Por fim, para o M062X temos os desvios são de -1,6 kcal/mol, -1,4 kcal/mol e -3,0 kcal/mol para  $n=1,2$  e 3, respectivamente.

Baseado na proposta inicial do presente estudo, que consistiu em estudar os clusters de  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , com  $n=1,2,3$  e 4, destacando características estruturais e energéticas, assumindo para isso diversos níveis de teorias e conjuntos de funções de bases, objetivando a futura aplicação de tais cluster em sistemas maiores, pode-se concluir sobre pontos importantes. Por exemplo: para as propriedades estruturais, percebe-se que a DFT apresentou resultados muito semelhantes aos resultados obtidos pelo MP2, com desvios muito pequenos e de modo geral as estruturas obtidas para os clusters foram muito próximas ao referencial.

Com relação às propriedades energéticas, percebe-se que o valor médio das energias de hidratação são de -19,0 kcal/mol, -36,0 kcal/mol, -50,6 kcal/mol e -63,3 kcal/mol no nível de teoria MP4, para  $n=1,2,3$  e 4 respectivamente. Frente a tais valores, a DFT apresentou resultados satisfatórios como, por exemplo, os resultados com B3LYP, possuindo uma menor divergência em relação à referência.

Ao se tratar das energias livres de hidratação, o funcional M062X superestima os valores de referência, porém apresenta o menor desvio. Com exceção do nível MP2/6-31+G(d), o cluster apresentou o mesmo comportamento frente ao processo de hidratação, sendo saturado ou até não favorável a adição de mais moléculas de água, para  $n>3$ .

Com base nas informações comentadas percebemos que, no comportamento geral apresentado pelo sistema, a DFT apresentou resultados satisfatórios principalmente para o funcional B3LYP, de modo que os resultados revelam que para a abordagem do íon nitrônio

em sistemas maiores, a DFT tende a representar bem as características estruturais e energéticas.

#### 4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.

Diante dos resultados apresentados é possível concluir que os nanotubos de carbono contendo defeitos topológicos levam a uma alteração na distribuição de carga do sistema gerando regiões de alta e baixa densidade eletrônica. Essas regiões são, portanto, susceptíveis ao ataque de nucleófilos e eletrófilos, respectivamente. Foi demonstrado ainda, que os sistemas contendo defeitos do tipo SW possuem algumas posições de adsorção do íon  $\text{NO}_2^+$  mais reativas que outras, como foi o caso do Sistema 2 tendo a posição de adsorção 5, junção pentágono-hexágono, como a mais reativa, apresentando um  $\Delta G = -124,9$  kcal/mol. Para o Sistema 3, junção heptágono-heptágono, a posição de adsorção 1 é a mais reativa, apresentando um  $\Delta G = -116,9$  kcal/mol.

Outro aspecto importante do projeto foi a proposta teórica de um possível mecanismo para a reação de oxidação exercida pelo íon nitrônio, na qual há uma transferência do átomo de oxigênio para a superfície do CNT com a consequente liberação da molécula de NO. No presente projeto foi demonstrado três possíveis tipos de adsorção do íon nitrônio na superfície do CNT, sendo um deles, T3, muito semelhante ao produto final esperado no processo de oxidação. A luz desse possível produto de oxidação obtido, foi elaborado um estudo mais detalhado do processo, sendo encontradas as estruturas do estado de transição e intermediários envolvidos no processo. Através das análises estruturais e dos cálculos de ordem de ligação, foi confirmado que existe a transferência do átomo de oxigênio do íon nitrônio para o CNT com a liberação de uma molécula de NO, sendo que a barreira energética para a reação direta  $I_1 \rightarrow \text{TS}$  apresentou um valor de  $\Delta G^\ddagger = 30,3$  kcal/mol ( $k = 3,72 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

Até o momento apenas a primeira etapa do processo de oxidação foi investigada, entretanto, é necessário ainda avaliar o progresso da reação que levam a níveis de oxidação observados experimentalmente, como a presença de hidroxilas e carboxilas.

No que se refere à análise do *cluster*  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , foi possível obter propriedades estruturais e energéticas para  $n=1, 2, 3$  e  $4$  utilizando diferentes níveis de teoria, como MP2/MP4 e funcionais da DFT. Com relação às propriedades estruturais foi possível observar que a DFT reproduziu valores muito semelhantes aos valores de referência (MP2).

No que tange as propriedades energéticas verificou-se que o valor médio das energias de hidratação foram  $-19,0 \pm 0,4$  kcal/mol,  $-36,0 \pm 0,7$  kcal/mol,  $-50,6 \pm 0,8$  kcal/mol e  $-63,3 \pm 0,8$  kcal/mol no nível de teoria MP4//MP2, para  $n=1,2,3$  e  $4$  respectivamente, sendo tais valores reproduzidos satisfatoriamente pela DFT, principalmente pelo funcional B3LYP que demonstrou valores de  $-15,4 \pm 0,4$  kcal/mol,  $-33,0 \pm 0,3$  kcal/mol,  $-47,6 \pm 0,4$  kcal/mol e  $-56,9,3 \pm 0,5$  kcal/mol, para  $n=1,2,3$  e  $4$  respectivamente.

Com relação ao comportamento do *cluster* frente à adição de moléculas de água, ficou evidente que o sistema é favorável até um valor de  $n=3$ , comprovado por cálculos com funcionais da DFT, bem como MP2. Com relação à energia livre de hidratação, foi observado também uma influência significativa do tipo de função de base utilizada, porém o estudo efetuado não foi sistemático o bastante para elucidar como tais funções de base influenciam.

Dessa forma, foi possível descrever o *cluster*  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$  bem como demonstrar que a DFT apresenta bons resultados, sendo assim viável a sua utilização para representar o íon nitrônio em sistemas maiores nos quais o MP2/MP4 não são viáveis.

O presente trabalho trouxe resultados interessantes a respeito do processo de oxidação de CNT através da utilização do íon nitrônio, bem como explorou as propriedades do *cluster* formado entre o íon nitrônio e as moléculas de água ao seu redor, mas como uma etapa de grande relevância ainda a ser realizada é a interação do *cluster*  $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , para  $n=1$  e  $2$ , com o CNT, aproximando assim a proposta do mecanismo oxidativo à realidade experimental no qual o processo é realizado.

## 5. REFERÊNCIAS

- AKDIM, B. et al. Density functional theory calculations of ozone adsorption on sidewall single-wall carbon nanotubes with Stone-Wales defects. **Chemical Physics Letters**, v. 445, n. 4-6, p. 281-287, set. 2007.
- AN, K. A. Y. H. et al. A Diameter-Selective Chiral Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Nitronium Ions. **Journal of Electronic Materials**, v. 35, n. 2, p. 235-242, 2006.
- AN, K. H. et al. A diameter-selective attack of metallic carbon nanotubes by nitronium ions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 14, p. 5196-203, 13 abr. 2005.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648, 1993.
- BETTINGER, H. F. The reactivity of defects at the sidewalls of single-walled carbon nanotubes: the Stone-Wales defect. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 15, p. 6922-4, 21 abr. 2005.
- BIANCO, A.; KOSTARELOS, K.; PRATO, M. Applications of carbon nanotubes in drug delivery. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 9, n. 6, p. 674-9, dez. 2005.
- BRADÃO, S. D. F. **Influência da funcionalização com grupos contendo oxigênio na dispersão de nanotubos de carbono de parede única em solventes do tipo amida**. [s.l.] Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte., 2010.
- BRUICE, P. Y. **QUIMICA ORGANICA, Volume 2**. 4. ed. [s.l.] Prentice Hall Brasil, 2006. p. 704
- CABRIA, I.; LÓPEZ, M. J.; ALONSO, J. A. Interaction of narrow carbon nanotubes with nitronium tetrafluoroborate salts. **The Journal of chemical physics**, v. 128, n. 21, p. 214703, 7 jun. 2008.
- CAO, Y. et al. Intracuster rearrangement of protonated nitric acid : Infrared spectroscopic. **Journal of Chemical Physics**, v. 99, n. May 2011, p. 9307-9309, 1993.
- CAO, Y. et al. Spectroscopic Studies of the Intracuster Hydration Reaction of N<sub>2</sub><sup>+</sup>. **Journal of Physical Chemistry**, p. 12176-12185, 1994.
- CARDOSO, S. P.; CARNEIRO, J. W. M. Nitração Aromática: Substituição Eletrofilica ou Reação com Transferência de Elétrons? **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 381-389, 2001.
- CHARLIER, J.-C. Defects in carbon nanotubes. **Accounts of chemical research**, v. 35, n. 12, p. 1063-9, dez. 2002.
- CHEN, C.-H.; HUANG, C.-C. Hydrogen adsorption in defective carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, v. 65, n. 3, p. 305-310, mar. 2009.
- CHEN, J.; CHEN, Q.; MA, Q. Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes. **Journal of colloid and interface science**, v. 370, n. 1, p. 32-8, 15 mar. 2012.

- CRAMER, C. J. **Essentials Of Computational Chemistry: Theories And Models**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2004. v. 2004p. 618
- DINADAYALANE, T. et al. Reactivities of Sites on (5, 5) Single-Walled Carbon Nanotubes with and without a Stone-Wales Defect. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 6, n. 4, p. 1351-1357, 2010.
- DINADAYALANE, T. C. et al. Reactivities of Sites on ( 5 , 5 ) Single-Walled Carbon Nanotubes with and without a Stone-Wales Defect. **Society**, p. 1351-1357, 2010.
- DRESSELHAUS, E. M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications**. [s.l.: s.n.]. v. 4216p. 329-391
- EDWARDS, H. G. M.; TURNER, J. M. C.; FAWCETT, V. Raman Spectroscopic Study of Nitronium Ion Formation in Mixtures of Nitric Acid , Sulfuric Acid and Water. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 91, n. 10, p. 1439-1443, 1995.
- ELLISON, M. D. et al. Adsorption of NH<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> on Single-Walled Carbon Nanotubes. **Journal Physical Chemistry B**, n. 2, p. 7938-7943, 2004.
- ENDO, M. et al. Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century. **Philosophical transactions A**, v. 362, n. 1823, p. 2223-38, 15 out. 2004.
- FENG, X. et al. Sensitivity of ammonia interaction with single-walled carbon nanotube bundles to the presence of defect sites and functionalities. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 30, p. 10533-8, 3 ago. 2005.
- FUENTES, G. et al. Formation and electronic properties of BC<sub>3</sub> single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 69, n. 24, p. 1-6, jun. 2004.
- GAO, F.; QU, J.; YAO, M. Effects of local structural defects on the electron transport in a carbon nanotube between Cu electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 24, p. 242112, 2010.
- GAYATHRI, V.; GEETHA, R. Hydrogen adsorption in defected carbon nanotubes. **Adsorption**, v. 13, n. 1, p. 53-59, 19 abr. 2007.
- GERBER, I. et al. Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid: Interplay between Functionalization and Vacancy Enlargement. **Chemistry European Journal**, v. 17, n. 41, p. 11467-77, 4 out. 2011.
- GOLBERG, D. et al. Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B-and N-doped carbon nanotube bundles. **Carbon**, v. 38, p. 2017-2027, 2000.
- GONG, K. et al. Electrochemistry and electroanalytical applications of carbon nanotubes: a review. **Analytical sciences : the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry**, v. 21, n. 12, p. 1383-93, dez. 2005.
- GRANDINETTI, F.; BENCIVENNI, L.; RAMONDOT, F. Structure and Stability of H<sub>4</sub>No<sub>4</sub><sup>+</sup> Ions. An ab initio Theoretical Investigation. **Journal of Physical Chemistry**, n. 96, p. 4354-4358, 1992.
- GRUJICIC, M. The effect of topological defects and oxygen adsorption on the electronic transport properties of single-walled carbon-nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 211, n. 1-4, p. 166-183, 30 abr. 2003.



- HE, H.; PAN, B. Studies on structural defects in carbon nanotubes. **Frontiers of Physics in China**, v. 4, n. 3, p. 297-306, 30 maio. 2009.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, nov. 1964.
- HORNER, D. A. et al. Increased reactivity of single wall carbon nanotubes at carbon ad-dimer defect sites. **Chemical Physics Letters**, v. 450, n. 1-3, p. 71-75, dez. 2007.
- HSIEH, S.-C.; WANG, S.-M.; LI, F.-Y. A theoretical investigation of the effect of adsorbed NO<sub>2</sub> molecules on electronic transport in semiconducting single-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 49, n. 3, p. 955-965, mar. 2011.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- ISMAIL, A. F. et al. A Review of Purification Techniques for Carbon Nanotubes. **Nano**, v. 03, n. 03, p. 127-143, jun. 2008.
- JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2007. p. 599
- JOURNET, C.; PICHER, M.; JOURDAIN, V. Carbon nanotube synthesis: from large-scale production to atom-by-atom growth. **Nanotechnology**, v. 23, n. 14, p. 142001, 13 abr. 2012.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965.
- KUDASHOV, A.; OKOTRUB, A. Gas-phase synthesis of nitrogen-containing carbon nanotubes and their electronic properties. **Physics of the Solid State**, v. 44, n. 4, p. 652-655, 2002.
- KUMAR, M.; ANDO, Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 6, p. 3739-3758, 1 jun. 2010.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, jan. 1988.
- LEE, T. J.; RICE, J. E. Ab Initio Study of The Molecular Structure and Vibrational Spectrum of Nitric Acid and Its Protonated Forms. **Journal of Physical Chemistry**, n. 4, p. 650-657, 1992.
- LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 6. ed. [s.l.] Prentice Hall, 2008. p. 739
- MCQUARRIE, D. D. A.; SIMON, J. J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. [s.l.] University Science Books, 1997. p. 1270
- MIKHALCHAN, A. A. et al. Carbon nanotubules: morphology and properties. **Fibre Chemistry**, v. 42, n. 5, p. 287-292, 19 maio. 2011.
- MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. **Physical Review**, v. 46, n. 7, p. 618-622, out. 1934.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica E Modelagem Molecular**. [s.l.] Editora Livraria da Física, 2007. p. 539

NGUYEN, M.; HEGARTY, A. F. Protonation of Nitric Acid and Formation of  $\text{NO}_2^+$ . An ab initio Study. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions II**, p. 11-13, 1984.

NONGNUAL, T.; LIMTRAKUL, J. Healing of a Vacancy Defect in a Single-Walled Carbon Nanotube by Carbon Monoxide Disproportionation. **Society**, p. 4649-4655, 2011.

PAGE, A. J. et al. Defect Healing during Single-Walled Carbon Nanotube Growth: A Density-Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 47, p. 20198-20207, 26 nov. 2009.

PANELLA, B.; HIRSCHER, M.; ROTH, S. Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. **Carbon**, v. 43, n. 10, p. 2209-2214, ago. 2005.

PARK, N.; HAN, S.; IHM, J. Effects of oxygen adsorption on carbon nanotube field emitters. **Physical Review B**, v. 64, n. 12, p. 1-4, ago. 2001.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, out. 1996.

PRYLUTSKYY, Y. I. et al. Electronic properties of carbon nanotubes with defects. **Synthetic Metals**, v. 121, p. 1209-1210, 2001.

SAITO, R. et al. Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 18, p. 2204, 1992.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. [s.l.] Imperial College Press, 1998. p. 272

SATISHKUMAR, B. C. et al. Boron – carbon nanotubes from the pyrolysis of  $\text{C}_2\text{H}_2$  –  $\text{B}_2\text{H}_6$  mixtures. **Chemical Physics Letters**, n. February, p. 473-477, 1999.

SAYAGO, I. et al. Carbon nanotube networks as gas sensors for  $\text{NO}_2$  detection. **Talanta**, v. 77, n. 2, p. 758-764, 15 dez. 2008.

SILVA, A. M. DA et al. New Insights on Chemical Oxidation of Single-Wall Carbon Nanotubes: A Theoretical. **Journal of Physical Chemistry C**, p. 10079-10084, 2009.

SMITH, M.; MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, And Structure**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2007. p. 2357

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **QUIMICA ORGANICA, Volume 1**. 9. ed. [s.l.] LTC, 2009. p. 708

SONG, J. et al. Stone–Wales transformation: Precursor of fracture in carbon nanotubes. **International Journal of Mechanical Sciences**, v. 48, n. 12, p. 1464-1470, dez. 2006.

STONE, A. J.; WALES, D. J. Theoretical studies of icosahedral  $\text{C}_{60}$  and some related species. **Chemical Physics Letters**, v. 128, n. 5, p. 501-503, 1986.

TROJANOWICZ, M. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 5, p. 480-489, maio. 2006.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 11 ago. 1980.

WEPASNICK, K. A et al. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 396, n. 3, p. 1003-14, fev. 2010.

WILSON, P. J.; BRADLEY, T. J.; TOZER, D. J. Hybrid exchange-correlation functional determined from thermochemical data and ab initio potentials. **The Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 20, p. 9233, 2001.

YANG, C.-M. et al. Selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameters by using nitric and sulfuric acids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 41, p. 19242-8, 20 out. 2005.

ZHAO, J. et al. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. **Nanotechnology**, v. 13, n. 2, p. 195-200, 1 abr. 2002.

ZHAO, J.; BALBUENA, P. B. Effect of Nanotube Length on the Aromaticity of Single-Wall Carbon Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 10, p. 3482-3488, 13 mar. 2008.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1-3, p. 215-241, 12 jul. 2007.

ZHUANG, H. L.; ZHENG, G. P.; SOH, A. K. Interactions between transition metals and defective carbon nanotubes. **Computational Materials Science**, v. 43, n. 4, p. 823-828, out. 2008.

## 6. APÊNDICE – FORMALISMO TEÓRICO.

### 6.1. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER.

Quando se tem como objetivo o estudo de sistemas atômicos e/ou moleculares, desejando-se obter as mais diversas informações possíveis e até mesmo a previsão do comportamento de um dado sistema, a abordagem oferecida pela mecânica quântica é de grande valia. De modo análogo ao feito pela mecânica clássica ao se analisar e prever o comportamento de corpos macroscópicos a mecânica quântica traz uma abordagem que visa, dentro de suas limitações, extrair as informações de um dado sistema necessitando para isso de uma função que descreva o sistema em questão, denominada *função de onda* ( $\psi$ ) e a abordagem proposta para isso é o formalismo de Schrödinger, com a Equação 1 a seguir, que recebe o seu nome (LEVINE, 2008; MCQUARRIE; SIMON, 1997)

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\Psi(x, t) \quad (1)$$

Na equação anterior o termo “ $\hbar$ ” representa a constante de Planck, “ $m$ ” representa a massa do sistema, “ $i$ ” representa o número complexo e “ $V(x, t)$ ” é a energia potencial. O primeiro termo antes da igualdade demonstra a derivada da função de onda em função do tempo e os termos após a igualdade representam, respectivamente, a energia cinética e a energia potencial do sistema em questão.

A Equação 1 é uma simplificação da equação de Schrödinger, pois traz uma função de onda para uma única partícula em uma única dimensão e dependente do tempo, ficando evidente que pode-se utilizar a Equação 1 para extrair propriedades dependentes ou independentes do tempo. Quando a energia potencial “ $V(x, t)$ ” não possui dependência com o tempo, ou seja, a energia potencial é escrita como sendo “ $V(x)$ ”, as variáveis da Equação 1 podem ser separadas, levando a duas equações, uma *independente do tempo* e outra *dependente do tempo*. Para isso, basta que a função de onda total “ $\Psi(x, t)$ ” seja reescrita como um produto de duas funções, uma independente do tempo, “ $\psi(x)$ ”, e outra dependente apenas do tempo, “ $\phi(t)$ ”:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t) \quad (2)$$

Assim, a substituição da equação anterior na Equação 1 leva:

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi(x)\varnothing(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \psi(x)\varnothing(t)}{dx^2} + V(x)\psi(x)\varnothing(t) = E \quad (3)$$

rearranjando a equação anterior podemos obter:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (4. a)$$

$$\frac{\partial \varnothing(t)}{\partial t} = -\frac{2\pi i}{\hbar} E\varnothing(t) \quad (4. b)$$

Alcançamos dessa forma as equações de Schrödinger independente e dependente do tempo, respectivamente nas Equações 4.a e 4.b, ambas para uma única partícula em uma dimensão. Obviamente o formalismo proposto na Equação 1, e consequentemente nas Equações 4.a e 4.b, são aplicados a sistemas com mais de uma partícula e em mais de uma dimensão, bastando para isso realizar as devidas considerações. Além da inclusão das coordenadas em outras dimensões, quando visamos utilizar o formalismo de Schrödinger para sistemas moleculares, uma outra consideração deve receber atenção devido a sua extrema relevância, que é a aproximação de Born-Oppenheimer. Como exemplo vamos generalizar à Equação 4.a:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (5)$$

De modo que em um sistema molecular de dois ou mais núcleos tenham o operador Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) definido como sendo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{\alpha} \sum_{j > i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (6)$$

Na Equação 6 temos que  $\alpha$  e  $\beta$  se referem aos núcleos e  $i$  e  $j$  se referem aos elétrons,  $m_\alpha$  representa a massa do núcleo  $\alpha$ ,  $m_e$  representa a massa do elétron,  $\nabla$  representa o laplaciano e  $Z$  representa o número atômico dos átomos do sistema.

Analisando o lado direito da Equação 6, temos que o primeiro termo representa o operador energia cinética dos núcleos, o segundo termo representa o operador energia cinética dos elétrons, o terceiro termo representa a energia potencial de repulsão dos núcleos  $\alpha$  e  $\beta$  a uma distância  $r$ , o quarto termo representa a energia potencial de atração elétron-núcleo e o último termo representa a energia potencial de repulsão elétron-elétron.

Com base na Equação 6, podemos, superficialmente, comentar a aproximação de Born-Oppenheimer, que consiste em considerar que, em relação a massa do elétron, a massa do núcleo é muito maior de modo que a energia cinética do núcleo seja desprezível, em comparação à energia dos elétrons, ou seja, as posições dos núcleos são fixas. Com a aproximação de Born-Oppenheimer, tem-se significativa diminuição do número de cálculos a serem realizados na utilização do Hamiltoniano, pois passamos a ter na Equação 6 o primeiro termo igual a zero e o terceiro termo igual a uma constante.

Baseado nas equações demonstradas anteriormente, observamos então que com o formalismo proposto pela mecânica quântica é criada uma forma de se extrair as propriedades de um dado sistema de interesse, bastando para isso que seja obtido a sua função de onda e sobre ela aplicar o operador da propriedade desejada, podendo a propriedade ser dependente ou não do tempo e o sistema podendo ser uma partícula, um átomo ou uma molécula.

A possibilidade de se extrair as mais variáveis informações de um sistema de interesse deu origem a diversos métodos de cálculos para se tratar os sistemas desejados, visando as mais diversas propriedades. Uma metodologia chave para a utilização da mecânica quântica é sem dúvidas a metodologia de Hartree-Fock (HF) que será tratada no item a seguir.

## 6.2. O Método de Hartree-Fock.

Como dito anteriormente, vários métodos surgiram da necessidade de se extrair informações da função de onda de um sistema, e o mais difundido, servindo de base para outros métodos, é o método de Hartree-Fock, que dependendo do sistema, oferece bons resultados a um custo computacional mínimo, se comparado a outros métodos.

Iniciamos a discussão a respeito do método HF reescrevendo a Equação 5 na notação de Bracket e multiplicando ambos os lados por  $\langle \psi(x) |$  temos:

$$\begin{aligned}\langle \psi(x) | \hat{H} | \psi(x) \rangle &= \langle \psi(x) | E | \psi(x) \rangle \because \langle \psi(x) | \psi(x) \rangle = 1 \\ \langle \psi(x) | \hat{H} | \psi(x) \rangle &= E\end{aligned}\quad (7)$$

A obtenção da energia na Equação 7 é garantida pelo princípio variacional, que pode ser resumido como sendo:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi}{\int \psi^* \psi} = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_{exata} \quad (8)$$

com a função de onda  $\psi$ , normalizada tem-se  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ . O princípio variacional garante que a energia obtida será sempre maior ou, no melhor resultado, exata à energia do sistema real de interesse (LEVINE, 2008).

Deparamos-nos então com o fato do valor da energia ser obtido a partir da Equação 7, bastando para isso definir o operador e a função de onda a ser utilizada. A função de onda pode ser construída através de uma aproximação, que é a utilização de um único determinante de Slater, Equação 9.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \dots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \dots & u_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_1(n) & u_2(n) & \dots & u_n(n) \end{pmatrix} \quad (9)$$

Na Equação 9, o fator  $1/\sqrt{n!}$  é um fator de normalização e na matriz, as linha representam os elétrons, as colunas representam as possibilidades de spin-orbitais, os números entre parênteses representam os elétrons de 1 até  $n$  e  $u_n$  representa a função spin-orbital para todos os elétrons de 1 a  $n$ .

Para determinação do operador  $\hat{H}$  devemos lançar mão da aproximação de Born-Oppenheimer na Equação 6 e ao substituir a função de onda eletrônica, determinada na Equação 9, nos deparamos com as regras de Condon-Slater (LEVINE, 2008). O resultado

final é que a energia eletrônica do sistema, o autovalor “ $E$ ”, pode ser obtido conforme a Equação 10:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (10)$$

Na Equação 10 temos, do lado direito da equação, que o primeiro somatório representa a energia cinética dos elétrons e a energia potencial de atração elétron-núcleo e no segundo termo temos a definição das integrais de Coulomb  $J_{ij}$  e de troca  $K_{ij}$ , sendo que o fator  $\frac{1}{2}$  é a correção para que a repulsão eletrônica não seja contada duas vezes. Os termos da Equação 10 podem ser expressos como:

$$h_i = \int \psi_i^*(x) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx \quad (11. a)$$

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \quad (11. b)$$

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (11. c)$$

Assim o operador de Fock,  $\hat{F}$ , pode ser definido matematicamente como:

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) + \hat{j} + \hat{k} \quad (12)$$

de modo que sua aplicação leva a:

$$\hat{F} \psi_i(x) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \psi_j(x) \quad (13)$$

Multiplicando a equação anterior por  $\psi_i^*(x)$  e integrando sobre todo o espaço é possível determinar a energia do spin-orbital de interesse, uma vez que ao efetuar-se essa multiplicação tem-se:



$$\varepsilon_i = \varepsilon_{ii} = \langle \psi_i(x) | \hat{F} | \psi_i(x) \rangle = h_i + \sum_{j=1}^N J_{ij} - K_{ij} \quad (14)$$

Dessa forma, se é desejado obter a energia total do sistema, ou seja a energia de todos orbitais é necessário somar todas as energia  $\varepsilon_i$ , assim:

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_i^N h_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (15)$$

Rearranjando s Equação 15 temos:

$$\sum_i^N h_i = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (16)$$

substituindo o valor de  $\sum_i^N h_i$  na Equação 10 percebemos que:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (17.a)$$

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (17.b)$$

Podemos então escrever a forma final da energia total de HF, acrescentado da energia de repulsão nuclear pode ser escrita como (LEVINE, 2008):

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_{ee} + V_{nn} \quad (18)$$

relembrando que:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (19)$$

Dessa forma fica evidente que a energia total não é simplesmente a soma das energias dos orbitais, acrescentada da energia de repulsão núcleo-núcleo. Isso pois, as energias dos orbitais são autovalores do operador de Fock, que inclui a energia de repulsão entre um dado elétron (aquele para o qual a equação será resolvida) e todos os demais dessa forma, somar as energias dos orbitais implica em contar a energia de repulsão duas vezes (MORGON; COUTINHO, 2007).

Uma característica importante a ser observada a respeito do método de HF é que a função de onda do sistema esta acoplada ao operador de Fock, isso pois ao se resolver a equação de Fock para um dado elétron é necessário conhecer os demais orbitais para que seja calculada a interação elétron-elétron. Tal processo caracteriza o método de HF como sendo um método autoconsistente, sempre otimizando os orbitais a fim de minimizar a energia para o sistema em questão.

A equação de HF apresentada anteriormente pode ser resolvida numericamente para sistemas contendo poucos elétrons (p. e. átomos ou moléculas pequenas), de modo que sua aplicação para sistemas maiores é inviável. Uma alternativa que pudesse tornar a aplicação da metodologia de HF viável a sistemas maiores foi proposta por Roothaan em 1951 (LEVINE, 2008; MORGON; COUTINHO, 2007). Segundo Roothaan a função de onda deveria ser construída através de uma combinação de um conjunto completo de funções de ondas conhecidas. Dessa forma, os elementos da matriz da Equação 9 podem ser escritos como produto de spin-orbitais, conforme Equação 20, de modo que podemos realizar a expansão da função de onda espacial, representado na Equação 21, que leva a definição do termo *conjunto de funções de base*:

$$u_i = \phi_i \alpha_i \quad (20)$$

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (21)$$

Na Equação 20 temos que “ $\phi_i$ ” se refere a função espacial do elétron, em outras palavras, descreve o orbital atômico, “ $i$ ” e “ $\alpha_i$ ” se refere ao spin do elétron “ $i$ ”, que pode ser  $\alpha$  ou  $\beta$ , já na Equação 21 temos que “ $s$ ” se refere ao número de funções utilizada para

descrever o elétron “ $i$ ”, “ $b$ ” se refere ao número máximo de funções utilizadas “ $c_{si}$ ” é o coeficiente de expansão e “ $\chi_{si}$ ” é um conjunto completo de funções. Se o número de funções “ $b$ ” utilizadas forem infinitas, a representação dos orbitais atômicos seria exata, porém é sabido que a utilização de infinitas funções de bases é inviável na prática.

O operador de Fock  $\hat{F}$ , é um operador de apenas um elétron e atua somente na parte espacial da função de onda, assim, substituindo a definição de função de base proposta por Roothan na Equação 13 é possível obter:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (22)$$

multiplicando a equação anterior por  $\chi_r^*$  tem-se:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} \chi_r^* \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_r^* \chi_s; \quad (23. a)$$

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}); \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (23. b)$$

$$F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle; \quad S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle \quad (23. c)$$

A forma de se resolver o problema demonstrado na penúltima equação, visando minimizar a energia do sistema consiste em resolver uma equação um problema do tipo (LEVINE, 2008):

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (24)$$

O procedimento descrito anteriormente é um processo autoconsistente de modo que inicialmente é fornecido um conjunto de funções de base  $\phi_i$ , que são utilizadas inicialmente para se computar o operador de Fock,  $\hat{F}$ , conseqüentemente todos os termos nele contido. Na sequência, os elementos da matriz  $F_{rs}$  e  $S_{rs}$  são calculados, e equação final é resolvida, fornecendo os valores iniciais das energias dos orbitais  $\varepsilon_i$ . Os valores obtidos para as energias,  $\varepsilon_i$ , são utilizados para se resolver a Equação 23.b e obter novos coeficientes  $c_{si}$ , o que irá

resultar em orbitais melhorados, que serão utilizados para se calcular novamente o operador de Fock, repetindo assim o ciclo de minimização da energia.

Dessa maneira, com a contribuição de Roothan o método passa a ser chamado de Hartree-Fock-Roothan, sendo possível de ser aplicado a sistemas maiores. Apesar das melhorias efetuadas no método de HF, o fato da função de onda ser determinada por apenas um determinante de Slater traz como resultado o fato dos elétrons “enxergarem” uns aos outros como uma densidade eletrônica, perdendo-se assim a interação direta elétron-elétron, que é o significado físico de correlação eletrônica. A busca pela correlação eletrônica perdida no método de HF abre caminho para métodos pós-HF.

### 6.3. FUNÇÕES DE BASE

A utilização da mecânica quântica na resolução de problemas atômicos e moleculares sempre foi vinculada, direta ou indiretamente, com a obtenção de uma função de onda que pudesse descrever o sistema de interesse. Um das formas maneiras bem difundidas de se descrever uma determinada função de onda é utilizando a *combinação linear de orbitais atômicos (CLOA)*, na qual função de base é a chave para sucesso da metodologia.

Como demonstrado no formalismo de HF, especificamente na Equação 21, a função de onda espacial, de um dado spin-orbital constituinte da função de onda total desconhecida, é expandida em um conjunto de funções matemáticas conhecidas, denominadas *funções de base*. Tal aproximação caracteriza a *CLOA*, uma vez que tais funções de base podem ser interpretadas como orbitais atômicos. Se o número de funções de base utilizadas for infinita o resultado obtido é exato, porém a tentativa de se utilizar uma função de base infinita é inviável na prática, devido ao alto custo computacional para se resolver todas as equações necessárias. Da mesma forma, uma função de base muito pequena traz uma representação ruim dos orbitais, podendo levar a resultados não satisfatórios.

As funções matemáticas mais comumente utilizadas para se construir a função de base, são as funções do tipo *Slater*, que leva aos *Orbitais do tipo Slater (STO, do inglês Slater Type Orbitals)*, ou do tipo *Gaussianas*, que leva aos *Orbitais do tipo Gaussianas (GTO, do inglês Gaussian Type Orbitals)*. Formalmente elas podem ser escritas como (CRAMER, 2004; JENSEN, 2007):

$$STO \rightarrow \chi_{\zeta, n, l, m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l, m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (25. a)$$

$$GTO \rightarrow \chi_{\zeta, n, l, m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l, m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-1}e^{-\zeta r^2} \quad (25. b)$$

Ambas as equações anteriores encontram-se em coordenadas esféricas, sendo N uma constante de normalização,  $Y_{l, m}$  é a função esférica harmônica,  $n, l$  e  $m$  são os números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente, por fim, o expoente  $\zeta$  é um expoente referente a cada função radial e determina a largura da função de base.

A utilização das funções de base do tipo *STO* torna a resolução das integrais de múltiplos centros, como integrais de Coulomb e de Troca, muito custosas sendo preferível então implementar funções de base do tipo *GTO*.

Reescrevendo a função de base do tipo *GTO* em coordenadas cartesianas temos (JENSEN, 2007):

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (26)$$

em que  $l_x, l_y$  e  $l_z$  são número inteiros não negativos que determinam a natureza do orbital nas coordenadas cartesianas. Em outras palavras, os números  $l_x, l_y$  e  $l_z$  definem o tipo de orbital o qual a função de base ira representar, de modo que se  $l_x + l_y + l_z = 0$ , a *GTO* ira representar um orbital do tipo *s*, se  $l_x + l_y + l_z = 1$  a *GTO* ira representar um orbital do tipo *p*, lembrando que um orbital *p* é constituído por  $p_x, p_y$  e  $p_z$ , e assim para os demais orbitais.

A importância da função de base já foi comentada, de modo que à medida que a função de base utilizada se torna maior, mais custoso e demorado se torna a resolução de um problema, independente da aproximação utilizada. Para se diminuir o tempo gasto na resolução de um dado sistema é interessante utilizar as funções de base *GTO* através de uma combinação de funções contraídas. Formalmente, as funções contraídas podem ser escritas como (JENSEN, 2007):

$$\varphi_i = \sum_{a=1}^M d_a \chi \quad (27)$$

sendo M o número de funções utilizadas,  $d_a$  são os novos coeficientes de expansão e  $\chi$  representa o tipo de função utilizada, recebendo o nome de função primitiva.

Para exemplificar as *GTO* contraídas, um bom exemplo são as bases de Pople, que seguem uma forma de nomenclatura relativamente simples. Elas são representadas na forma K-nlmG, na qual K representa o número de funções utilizadas para os elétrons de camada interna (*core*). A notação nlm, define as funções utilizadas para a camada de valência e “G” o uso de GTOs para representar os orbitais atômicos.

Como exemplo, a notação 3-21G representa uma função de base de camada de valência estendida, com o esquema de contração definido abaixo.

$$3 - 21G \left\{ \begin{array}{l} \chi_1 = \sum_{i=1}^3 d_i \chi_i^{GTO} \\ \chi_2 = \sum_{i=4}^5 d_i \chi_i^{GTO} \\ \chi_3 = \chi_6^{GTO} \end{array} \right.$$

**Esquema 1:** Representação esquemática de uma função de base do tipo 3-21G

Uma função de base é dita mínima quando apenas uma função primitiva é utilizada para descrever um dado orbital, como por exemplo, para se descrever os elementos do segundo período da tabela periódica, do Li ao Ne, são necessárias apenas 5 funções de base, uma vez que os orbitais são 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> e 2p<sub>z</sub>. Bases desse tipo são determinadas de *single- $\zeta$*  e de um modo geral não representam de modo satisfatório os orbitais atômicos, justamente por serem mínimas.

Uma forma de se melhorar a abordagem da função de base é acrescentando mais de uma função para descrever um determinado orbital atômico, o que dá origem a funções do tipo *double- $\zeta$* , *triple- $\zeta$*  ou resumidamente *multiple- $\zeta$* . No caso das funções de Pople elas são denominadas como sendo *split-valence*, pois só é utilizado mais de uma função para descrever os orbitais de valência. Como no exemplo demonstrado anteriormente, uma função do tipo 3-21G é uma função *double- $\zeta$*  de valência, pois é utilizado uma combinação de 3 três funções primitivas semelhantes  $\chi_1$ , pois é alterado somente o valor de  $\zeta$ , e são utilizadas duas combinações de funções diferentes para os orbitais de valência  $\chi_2$  e  $\chi_3$ . Um exemplo de uma função de Pople *triple- $\zeta$*  seria uma 3-211G (CRAMER, 2004).

Um outro conjunto de funções de base que tem ganhado espaço na literatura, são as bases de Dunning, denominadas bases de correlação consistente *zeta* ( $\zeta$ ) polarizadas de núcleo e valência. A nomenclatura genérica é tida como cc-pVNZ, sendo que a letra N

determina se a base é *double*, *triple* ou *multiple zeta*, por exemplo cc-pVDZ representa uma *double- $\zeta$* , sendo o diferencial que a *double- $\zeta$*  é aplicada tanto para o núcleo quanto para a valência, diferente do observado no conjunto de base de Pople, o que resulta em um maior número de funções de base, conseqüentemente num maior custo, porém esperasse resultados melhores, uma vez que o sistema possui mais funções de base para descrever os resultados (CRAMER, 2004).

Na busca por melhores resultados pode ser somado às funções de base as funções de *polarização* e as funções *difusas*. As funções de polarização consistem em adicionar uma função extra referente a um orbital atômico mais externo, maior número quântico azimutal, como por exemplo, para o segundo período da tabela periódica, na qual a distribuição termina em  $2p^n$ , seria um acréscimo de uma função de base referente ao orbital “*d*” de modo que os orbitais “*p*” fossem polarizados e tivessem maior flexibilidade para descrever um sistema ou uma ligação, por exemplo. Nas bases de Pople, a polarização é indicada pela presença do termo “\*” (estrela), por exemplo, 6-31G\* ou então explicitando a polarização, como por exemplo 6-31G(d), já nas bases de Dunning é somente o valor de *N* na nomenclatura que indica o número de funções de base utilizada.

Por fim as funções de base difusa são referentes à adição de uma função com um menor expoente  $\zeta$ , de modo que a função se comporte de uma forma mais “suave” e esteja mais “dispersa” tornando possível assim, efetuar um melhor tratamento para as interações fracas e para espécies carregadas. Nas bases de Pople a função difusa é caracterizada pela adição de um “+”, por exemplo, 6-31+G e é adicionada aos orbitais de valência, já nas bases de Dunning a função difusa é caracterizada pela adição do termo “aug” à função de base, por exemplo aug-cc-pVDZ, sendo que a função difusa é adicionada para todos os orbitais do sistema (CRAMER, 2004).

O presente trabalho faz uso de diversas funções de base, tanto de Pople quanto de Dunning, nas mais diversas configurações, como por exemplo: 6-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d), aug-cc-pVDZ entre outras.

#### 6.4.MÉTODOS PÓS-HARTREE-FOCK.

Como discutido anteriormente, o método de HF surgiu na tentativa de se extrair propriedades de um dado sistema definido por uma função de onda, sendo que dentro de suas limitações o método funciona bem, porém não é perfeito, deixando de resgatar 100% da energia de correlação eletrônica.

Na tentativa de resgatar a correlação eletrônica perdida no método de HF, surgiram várias vertentes, como é o caso da *Teoria da Perturbação de Møller-Plesset (MPn)* (MØLLER; PLESSET, 1934) e outros vários métodos existentes. Um destaque para a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) que será tratada a parte, devido ao seu formalismo possuir um embasamento diferente (JENSEN, 2007).

##### 6.4.1. TEORIA DA PERTURBAÇÃO DE MØLLER-PLESSET.

A teoria de MPn pode ser considerada como um método pós-HF que possui seu embasamento na teoria da perturbação. Dessa forma o método MPn consiste na obtenção de um sistema não perturbado, cuja solução da equação de Schrödinger seja conhecida e o operador Hamiltoniano seja definido por  $\hat{H}^0$ , e o mesmo sistema em um estado ligeiramente diferente do anterior, cuja solução da equação de Schrödinger seja desconhecida e o operador Hamiltoniano seja definido por  $\hat{H}$ , sendo a perturbação definida por  $\hat{H}'$  e matematicamente escrita conforme a Equação 28 (JENSEN, 2007):

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 \quad (28)$$

Percebemos então que a perturbação é a diferença entre o Hamiltoniano aproximado e o Hamiltoniano exato, cujas soluções (autofunções) são conhecidas. Assim para extrairmos as propriedades de um sistema devemos resolver a equação de Schrödinger, de forma que o operador Hamiltoniano para a perturbação possa ser escrito conforme a Equação 29:

$$\hat{H}' = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H} \quad (29)$$



O parâmetro  $\lambda$  representa o fato do sistema estar perturbado ou não, sendo  $\lambda=1$  e  $\lambda=0$  para o primeiro e segundo caso respectivamente. Dessa forma, substituindo-se a Equação 29 na Equação 6 temos a Equação 30, que demonstra como extrairmos as propriedades de um sistema a luz da teoria da perturbação.

$$\hat{H}\Psi = (\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')\Psi = E\Psi \quad (30)$$

Uma vez que a perturbação pode variar de zero a um valor finito, a energia e a função de onda tende a mudar continuamente, de modo que possam ser representadas como uma expansão de Taylor, em função do parâmetro  $\lambda$  (JENSEN, 2007):

$$E = \lambda^0 E_0 + \lambda^1 E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \dots \quad (31.a)$$

$$\Psi = \lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \lambda^3 \Psi_3 + \dots \quad (31.b)$$

A substituição da expansão anterior na Equação 30, juntamente com a separação dos termos pelo grau de perturbação, resulta nas seguintes equações:

$$\lambda^0: \hat{H}_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (32.a)$$

$$\lambda^1: \hat{H}_0 \Psi_1 + \hat{H}' \Psi_0 = E_0 \Psi_1 + E_1 \Psi_0 \quad (32.b)$$

$$\lambda^2: \hat{H}_0 \Psi_2 + \hat{H}' \Psi_1 = E_0 \Psi_2 + E_1 \Psi_1 + E_2 \Psi_0 \quad (32.c)$$

$$\lambda^n: \hat{H}_0 \Psi_n + \hat{H}' \Psi_{n-1} = \sum_{i=0}^n E_i \Psi_{n-i} \quad (32.d)$$

A expressão na qual a tem-se  $\lambda^0$  remete a resolução da equação de Schrödinger para um sistema no qual não haja perturbação. Dessa maneira quando analisa-se a equação para a perturbação de primeira ordem, Equação 32.b, fica evidente um problema a ser resolvido, pois tem-se uma equação com duas variáveis desconhecidas  $\Psi_1$  e  $E_1$ . A forma de se resolver tal impasse é transformar a função de onda  $\Psi_1$  em uma expansão de um conjunto completo de funções fornecidas através da resolução da equação de Schrödinger para o sistema não perturbado, sendo definido matematicamente como:

$$\Psi_1 = \sum_i c_i \Psi_0^i \quad (33)$$

Multiplicando a Equação 32.b por  $\Psi_0^*$  e substituindo a expansão anterior, obtemos, após algumas etapas algébricas (JENSEN, 2007):

$$E_1 = \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \quad (34)$$

O coeficiente  $c_i$  da expansão utilizada para representar a função  $\Psi_1$  é obtido por um formalismo semelhante, utilizando porém uma função  $\Psi_0^j$  ao invés da função  $\Psi_0^i$  juntamente com algumas condições de normalização.

De modo semelhante ao executado para a perturbação de primeira ordem, a equação referente a perturbação de segunda ordem pode ser resolvida implementando uma expansão para  $\Psi_2$  e efetuando uma multiplicação, em ambos os lados, por  $\Psi_0^*$  e a energia obtida pode ser escrita como:

$$E_2 = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0^i \rangle \langle \Psi_0^i | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_i} \quad (35)$$

Para as demais perturbações o formalismo matemático continua sendo o mesmo, porém as equações tornam-se cada vez mais complexas. Uma característica interessante a respeito do método é que observando a Equação 32.d, é possível observar que é sempre necessário calcular a perturbação de ordem “ $n-1$ ” para se obter a perturbação de ordem “ $n$ ”.

O breve formalismo demonstrado anteriormente é uma noção à respeito da teoria da perturbação e a partir desse ponto o método de MPn traz as suas implementações fazendo-o diferente da teoria da perturbação. Dentro do formalismo de MPn são adotadas funções do tipo spin-orbitais  $u_i$ , dessa forma as funções de ondas são geradas através de uma combinação de determinantes de Slater e o Hamiltoniano para sistema não perturbado é dados pelo somatório de operadores de Fock para um elétron:

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{i=1}^N \hat{F}_i \quad (36)$$

A sua aplicação sobre a função de onda de ordem zero  $\Psi_0$ , resulta em:

$$\hat{H}^0 \Psi_0 = \sum_i^N \varepsilon_i \Psi_0 \quad (37)$$

e como já discutido, a energia calculada dessa forma resulta na contagem da energia de interação elétron-elétron duas vezes.

Sabemos que quando uma função de onda é gerada por uma combinação de determinante de Slater todas as possibilidades de configuração podem ser geradas, dessa forma quando se obtém uma função para uma perturbação de primeira ordem, o que acontece a luz do formalismo é a troca na função de onda de um spin-orbital ocupado, denominados por  $a, b, c, \dots$ , por um virtual denominados por  $r, s, t, \dots$ , resultando em uma função do tipo  $\Psi_a^r$ .

Baseada na Equação 28, podemos descrever o operador perturbação:

$$\hat{H}' = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \hat{F}_i \quad (38.a)$$

$$\hat{H}' = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{j=1}^N J_{ij} - K_{ij} \quad (38.b)$$

o primeiro termo representa a interação elétron-elétron exata, enquanto o segundo termo conta esta interação duas vezes na forma de uma média. Dessa forma o operador perturbação tem o papel de corrigir a contagem dupla da interação elétron-elétron.

Pontuado as características referentes à teoria de MPn, basta retornar às equações gerais obtidas pelo formalismo da teoria da perturbação e efetuar as operações matemáticas de modo que as energia obtidas são (JENSEN, 2007):

$$E_0 = \sum_i^N \varepsilon_i; \quad (39.a)$$

$$E_1 = \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N J_{ij} - K_{ij}; \quad (39.b)$$

$$E_2 = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0^i \rangle \langle \Psi_0^i | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_i} = \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0 - E_{ab}^{rs}} \quad (39.c)$$

Observamos então que, para um sistema de ordem zero a energia total é a dada pela soma da energia de todos os orbitais e a energia de primeira ordem é a mesma energia obtida pelo método de HF, dessa forma o método de MPn só traz correções significativas para perturbações acima da segunda ordem.

No presente trabalho foram realizados cálculos implementando os níveis MP2 e MP4, sendo que no nível MP2 foram efetuados cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais, já para nível MP4 foram efetuados apenas cálculos no ponto (*single point*), visando correção da energia eletrônica-nuclear ( $E_{ele-nuc}$ ).

## 6.5. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Os métodos pós-Hartree-Fock baseados na teoria da perturbação surgiram com a necessidade de se resgatar a energia de correlação eletrônica perdida no método de HF, porém eles trouxeram como grande desvantagem o elevado custo computacional e a inviabilidade de serem executados para sistemas relativamente grandes. Com intuito de se resgatar a correlação eletrônica e tratar sistemas de tamanho moderado a grande, surge em 1964 o formalismo da teoria do funcional da densidade com os teoremas de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964).

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) trás uma abordagem diferente dos métodos *ab initio*, pois ela faz uso da densidade eletrônica  $\rho(r)$ , ao invés da aplicação direta de uma função de onda contendo todas as informações do sistema. Hohenberg e Kohn propuseram dois teoremas para moléculas com o estado fundamental não degenerado, nos quais foram legitimados o uso da densidade eletrônica para extrair as propriedades do sistema (p.e. potencial externo, número “ $N$ ” de elétrons, o Hamiltoniano e conseqüentemente a energia.). Além disso foi demonstrado por eles que a energia obtida utilizando a densidade eletrônica é maior ou igual ao valor exato a do sistema real (MORGON; COUTINHO, 2007).

Segundo Hohenberg e Kohn a energia de um sistema é um funcional da densidade eletrônica  $\rho(r)$ , sendo escrita como  $E_0 = E_0[\rho_0(r)]$  e dentro da aproximação de Born-Oppnheimer, o Hamiltoniano para um sistema de  $M$  núcleos e  $N$  elétrons pode ser escrito como sendo:

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (40)$$

Na equação anterior temos que  $i$  e  $j$  representam os elétrons,  $A$  e  $B$  representam os núcleos atômicos,  $r_i$  e  $R_A$  representam, respectivamente, as posições dos elétron  $i$  e do núcleo atômico  $A$  e  $Z_A$  é o número atômico do átomo  $A$ . O primeiro termo é o operador energia cinética dos elétrons ( $\hat{T}$ ), o segundo termo é definido como sendo o operador potencial externo ( $\hat{U}$ ), referente às posições e cargas dos núcleos, o terceiro termo é o operador repulsão elétron-elétron ( $\hat{V}_e$ ), que inclui a repulsão Coulombiana e todos os termos não-clássicos (troca e correlação), por fim o ultimo termo é o operador repulsão núcleo-núcleo ( $\hat{E}_{rep}$ ). O operador potencial externo pode ser escrito sobre outra notação, conforme à seguir (CRAMER, 2004; LEVINE, 2008; MORGON; COUTINHO, 2007):

$$v(r_i) = -\sum_A^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \quad (41. a)$$

$$\hat{U} = \sum_i^N v(r_i) = \left\langle \Psi \left| \sum_i^N v(r_i) \right| \Psi \right\rangle = \int \rho(r) v(r) dr \quad (41. b)$$

Na equação anterior  $v(r_i)$  é o funcional da energia potencial de atração nuclear para um elétron localizado em uma posição  $r$  e a função  $\Psi$  é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano.

A densidade eletrônica  $\rho(r)$  pode ser definida como:

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2 \dots r_n)^* \Psi(r_1, r_2 \dots r_n) dr_2 dr_3 \dots dr_n \quad (42. a)$$

e

$$\int \rho(r) = N \quad (42. b)$$

A função de onda  $\Psi(r_1, r_2 \dots r_n)$  é novamente uma solução do estado fundamental do Hamiltoniano, dessa forma a energia total de um sistema é dada por:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (43)$$

Sendo possível reescrever a equação anterior separando o potencial externo, como:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad (44)$$

Assim, segundo os teoremas de Hohenberg e Kohn, conhecendo-se a densidade eletrônica do estado fundamental é possível calcular todas as propriedades do sistema, sem ter a necessidade de se determinar uma função de onda, porém não é dito nos teoremas como calcular a energia  $E_0$  a partir da densidade  $\rho_0$ , nem como calcular  $\rho_0$  sem determinar primeiro a função de onda. A solução para tal impasse surgiu em 1965 quando Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) propuseram um método matemático para se determinar  $\rho_0$  e  $E_0$  a partir do mesmo. No formalismo de Kohn-Sham (KS) o resultado obtido é exato caso os funcionais utilizados sejam exatos, o que ainda não ocorre no formalismo da DFT, sendo utilizados funcionais aproximados de modo que os resultados obtidos também são aproximados (LEVINE, 2008).

No formalismo de KS é utilizado um sistema fictício de referencia (denotado pelo subscrito  $s$ ) de  $n$  elétrons que não interagem e encontram-se sobre a mesma função da energia potencial externo, ou potencial efetivo,  $v_s(r)$ , que é utilizado para se obter a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema fictício  $\rho_s(r)$  de modo que tal densidade seja exatamente igual a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema de interesse, ou seja,  $\rho_s(r) = \rho_0(r)$ .

Para o sistema de referencia, no qual os elétrons não interagem entre si, o Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (45)$$

sendo o termo  $\hat{h}_i^{KS}$  o Hamiltoniano de um elétron. O sistema de referência pode ser relacionado com o sistema real escrevendo o Hamiltoniano como sendo:

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \sum_1 v_\lambda(r_i) + \lambda \hat{V}_{ee} \quad (46)$$

no qual o parâmetro  $\lambda$  varia de 0 (sistema sem interação entre os elétrons) até 1 ( sistema real) e  $v_\lambda(r_i)$  é definido como sendo o potencial externo que irá gerar a densidade eletrônica do estado fundamental exata para o sistema real.

O Hamiltoniano para o sistema fictício,  $\hat{H}_s$ , descreve de fato um sistema de elétrons que não interagem entre si, dessa forma, para obter-se a função de onda de KS do estado fundamental,  $\Psi^{KS}$ , deve ser obtida por um produto anti-simetrizado de N funções de onda de um elétron,  $\psi_i(r_i)$ , ou seja, a função de onda de KS deve ser representada pelo determinante de Slater, semelhante ao método de HF.

Dessa os orbitais de KS,  $\psi_i^{KS}$ , são obtidos à partir da equação de Schroedinger para um elétron:

$$\hat{h}_i^{KS}\psi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS}\psi_i^{KS} \quad (47)$$

Para continuar o desenvolvimento do formalismo, de modo a torna-lo aplicável ao sistemas reais, Kohn e Sham reescreveram a equação obtida por Hohenberg e Kohn, Equação 44, efetuando algumas alterações. A primeira delas é a definição do termo  $\Delta T[\rho]$ , que é a diferença da energia cinética eletrônica do estado fundamental entre o sistema de interesse e o modelo fictício, definido matematicamente como sendo:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (48)$$

De modo análogo a energia potencial de repulsão eletrônica,  $\hat{V}_e[\rho]$ , foi reescrita também na forma de uma variação,  $\Delta V_e[\rho]$ , conforme à seguir:

$$\Delta V_e[\rho] = V_e - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (49)$$

o primeiro termo  $V_e$  é referente a interação elétron-elétron do sistema real de interesse e o segundo termo é a expressão clássica para a energia de repulsão intereletrônica para os elétrons que encontram-se numa distribuição de carga continua com densidade eletrônica  $\rho$ . O fator  $r_{12}$  é a distancia entre dois pontos  $x_1, y_1, z_1$  e  $x_2, y_2, z_2$  e o fato  $1/2$  é necessário para que cada repulsão não seja contada duas vezes.

Assim, reescrevendo a Equação 44, substituindo as alterações propostas por Kohn e Sham, tem-se:

$$E_0 = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_e[\rho] \quad (50)$$

Na equação anterior os funcionais  $\Delta T[\rho]$  e  $\Delta V_e[\rho]$  são desconhecidos e são denominados como sendo o funcional da energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$ , assim:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_e[\rho] \quad (51)$$

Dessa forma o funcional da energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$ , inclui o termo de interação elétron-elétron de correlação, devido ao termo  $\Delta T[\rho]$  que representa a energia correlação cinética dos elétrons, o termo  $\Delta V_e[\rho]$  representa a energia de correlação Coulombica, a energia de troca que é obtida devido ao fato da função de onda ter que ser antissimétrica e por fim a correção da auto-interação, obtida pelo termo  $\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$ .

Com as definições comentadas anteriormente a equação da energia total do sistema no estado fundamental pode ser reescrita como:

$$E_0 = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (52)$$

Relembrando que a conexão entre o sistema fictício e o sistema real é feita através da densidade eletrônica, que deve ser igual para ambos os sistemas  $\rho_s = \rho_0$ . Assim para um sistema que é descrito por uma função de onda obtida por um determinante de Slater, a densidade de probabilidade eletrônica pode ser obtida como sendo:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}|^2 \quad (53)$$

Os demais termos da Equação 52 podem ser explanados como a seguir:

$$\int \rho(r)v(r)dr = - \sum_A^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \int \rho(r)dr; \quad (54. a)$$



$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_i^{KS} \right\rangle \quad (54. b)$$

Assim a equação para a energia do sistema real no estado fundamental pode ser escrita como sendo (LEVINE, 2008):

$$E_0 = - \sum_A^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \int \rho(r) dr + \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_i^{KS} \right\rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (55)$$

Tendo definido todos os operadores, bem como todos os termos que contribuem para o valor da energia do sistema real, a incógnita restante é a otimização dos orbitais de KS a fim de obter-se o valor mais exato da energia. Para isso os teoremas de Hohenberg e Kohn são de grande valia pois eles garantem um princípio variacional, de modo que a energia obtida à partir de uma densidade eletrônica será sempre maior ou igual a energia exata da do sistema real, bem como é criado um vínculo entre a densidade eletrônica o potencial efetivo e as demais propriedades do sistema.

Assim os orbitais de KS podem ser otimizados através de um método auto consistente que minimize a Equação 55, um processo semelhante ao efetuado no formalismo de HF. Para isso é necessário que as funções de um elétron de KS ( $\psi_i^{KS}$ ) sejam ortonormais  $\langle \psi_i^{KS} | \psi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij}$  e a equação a ser resolvida é a de Schrödinger, Equação 47 Efetuando-se algumas derivações no Hamiltoniano de KS, definido na Equação 46, o potencial efetivo pode ser expresso em fatores que contribuem separadamente para a energia total, conforme demonstrado à seguir (MORGON; COUTINHO, 2007):

$$v(r) = - \sum_A^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} + v_{xc}(r) \quad (56)$$

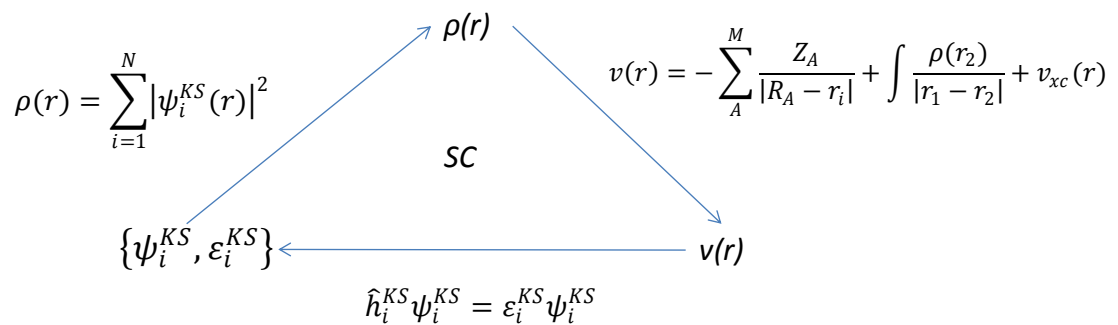
Assim, definindo o potencial externo, a Equação 47 a ser resolvida pode ser reescrita como:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} + v_{xc}(r) \right] \psi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS} \quad (57)$$

O termo  $v_{xc}(r)$  é o potencial de troca e correlação é definido como sendo uma derivada funcional da energia de troca e correlação, matematicamente expresso como:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (58)$$

O conjunto de equações demonstrados anteriormente representam o esquema Kohn-Sham autoconsistente – KS-SCF, *Kohn Sham – Self Consistent Field*. Como o potencial efetivo  $v(r)$ , depende da densidade eletrônica  $\rho(r)$ , as equações de KS são resolvidas por meio de um procedimento autoconsistente, como mostrado no esquema a seguir:



**Esquema 2:** Procedimento autoconsistente

No esquema de KS, a densidade eletrônica exata do estado fundamental de um sistema de elétrons que interagem é gerada a partir da solução de um problema auxiliar do sistema de elétrons que não interagem entre si, sistema fictício, de modo a fornecer a mesma densidade do estado fundamental.

Como dito anteriormente a DFT apresenta resultados exatos se todos os funcionais utilizados forem exatos, porém até os dias atuais a DFT tem como principal dificuldade a expressão exata do funcional de troca e correlação,  $E_{xc}(\rho)$ . Dessa forma a metodologia da DFT é alvo de intensivos estudos à procura de melhores aproximações para o funcional de troca e correlação.

Algumas aproximações propostas, na tentativa de se encontrar o melhor funcional de troca e correlação, são bem utilizadas como é o caso da aproximação da densidade de *spin* local (LSDA, do inglês: *Local Spin-Density Approximation*). A metodologia LSDA baseia-se

na teoria do gás de elétrons homogêneos, de modo que um sistema real não-homogêneo com densidade eletrônica ( $\rho$ ), é tratado sob o funcional de troca e correlação,  $E_{xc}(\rho)$ , aproximado através da densidade eletrônica ( $\rho$ ) do sistema de elétrons homogêneo.

Dentro da abordagem da LSDA o funcional  $E_{xc}$  é separado em duas parcelas, um funcional de troca e um funcional de correlação (MORGON; COUTINHO, 2007):

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (59)$$

Na equação anterior, a densidade eletrônica ( $\rho$ ) é substituída pela densidade dos elétrons  $\alpha$  e  $\beta$ . O termo referente ao funcional de troca foi derivado por Dirac e pode ser escrito como sendo:

$$E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{1/3} C_x \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr \quad (60)$$

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

Com relação ao termo do funcional de correlação, várias propostas foram feitas, sendo a proposta de Vosko, Wilk e Nusair (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980) uma das mais expressivas, de modo que o funcional pode ser escrito como:

$$E_c^{VWN}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho, \zeta] dr \quad (61)$$

Em que a função de polarização de *spin* é definida como:

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \quad (62)$$

Dessa forma, o método LSDA é um método *exato*, desde que o sistema abordado seja um gás de elétrons homogêneos e segundo a sua aplicação em sistemas moleculares leva a uma subestimação da energia de troca por volta 10% (JENSEN, 2007).

Uma vez que a metodologia LSDA foi construída baseada num modelo de distribuição eletrônica uniforme, fica evidente que é necessário implementar alterações na metodologia

para que seja possível reproduzir sistemas com distribuição eletrônica não homogênea com uma maior precisão. Com essa premissa, um passo natural no avanço do formalismo da DFT foi a adição de um gradiente de densidade eletrônica  $\nabla\rho(r)$ , junto ao funcional de troca e correlação.

A proposta inicial para o gradiente de densidade eletrônica consistia em implementá-lo como uma expansão de Taylor, de modo que a LSDA fosse interpretada como o primeiro termo da série e os demais termos seriam as correções referentes a não-homogeneidade do sistema. Tal aproximação recebeu o nome de aproximação da expansão do gradiente (GEA, do inglês, *Gradient Expansion Approximation*) porém não forneceu resultados tão melhores que os obtidos com a LSDA.

A segunda proposta, dentro da ideia de gradiente de densidade eletrônica, consistiu em expressar o gradiente em uma forma reduzida e adimensional, sendo definido como (MORGON; COUTINHO, 2007):

$$s = \frac{[\nabla\rho(r)]}{(2k_F\rho)} \quad (63)$$

em que  $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$  e o termo  $s$  indica a não-homogeneidade local da densidade.

A implementação dessa nova abordagem para o gradiente de densidade eletrônica resultou na aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *generalized Gradient Approximation*). De uma forma genérica o funcional de troca pode ser expresso como sendo:

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r)F(s)dr \quad (64)$$

As diferentes formas de  $F(s)$  definem os mais diversos funcionais de troca e correlação existentes atualmente. Dentre os mais difundidos, tem-se como exemplo o B97, o PBEPBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e o PWPW91.

Uma evolução natural do formalismo GGA é estender a expansão do gradiente de densidade incluindo termos de segunda ordem, de modo a levar em conta a densidade da energia cinética, representada pelos termos de segunda ordem do Laplaciano  $\nabla^2\rho$ , sendo que tal extensão pode ser adicionada tanto no funcional de troca como no de correlação ou em ambos. Os funcionais que fazem uso desses termos de segunda ordem fazem parte da

aproximação denominada meta-GGA. Dentro da aproximação meta-GGA um dos funcionais mais difundidos são os funcionais BB95, B98 e M06 (MORGON; COUTINHO, 2007; ZHAO; TRUHLAR, 2007) .

Das aproximações utilizadas atualmente, além da LSDA, GGA e meta-GGA existe ainda os funcionais denominados *híbridos*. Os funcionais híbridos fazem uso de uma conexão adiabática para descrever a densidade eletrônica do sistema de interesse a partir do sistema modelo de elétrons que não interagem entre si. A conexão adiabática pode ser expressa como sendo (MORGON; COUTINHO, 2007):

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} - J[\rho] \quad (65)$$

Em que:

$$F_\lambda[\rho] = \langle \Psi_\rho^\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{V}_e | \Psi_\rho^\lambda \rangle; \quad (66.a)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (66.b)$$

O parâmetro  $\lambda$  designa o tipo de sistema utilizado, ou seja, se  $\lambda=0$  o sistema de N elétrons não interagem e se  $\lambda=1$  o sistema de N elétrons interagem, de modo que a densidade eletrônica permaneça sempre exata, independente do valor de  $\lambda$ .

Assim, a partir da conexão adiabática é possível descrever o funcional de troca e correlação como uma função da média do buraco de troca-correlação  $\bar{\rho}_{xc}(r, r')$ :

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{|r-r'|} \rho(r) \bar{\rho}_{xc}(r, r') dr dr' \quad (67)$$

Dessa forma a energia de troca-correlação pode ser interpretada como uma interação clássica de Coulomb entre a densidade eletrônica  $\rho(r)$ , e uma carga efetiva  $\bar{\rho}_{xc}(r, r')$ . Descrevendo melhor a interpretação, tem-se que ao redor do elétron  $r$  existe um buraco, no sentido de não haver presença de elétrons, de modo a ser garantido que a probabilidade de se encontrar dois elétrons no mesmo espaço seja nula. De um modo geral os métodos híbridos

trazem a proposta de incorporar parte do termo de troca exato do método de HF em funcionais do tipo GGA. Alguns dos funcionais híbridos de grande destaque atualmente encontram-se o O3LYP, B3PW91, B972(WILSON; BRADLEY; TOZER, 2001) e um dos mais utilizados atualmente o B3LYP(BECKE, 1993).

A busca pelo funcional exato de troca-correlação ainda continua, dessa forma com base na literatura e na tentativa de se explorar os sistemas, o presente trabalho faz uso da metodologia *da* DFT com funcionais como B3LYP, B972 e M062X.