



**UNIVERSIDADE FEDERAL
DA BAHIA - UFBA**

Renato Batista dos Santos

Simulação Computacional de
Nanopartículas de Carbono Imersas em
Solução Aquosa

Salvador
2010

Renato Batista dos Santos

Simulação Computacional de
Nanopartículas de Carbono Imersas em
Solução Aquosa

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção de grau de Mestre.

Orientador: Fernando de Brito Mota
Co-Orientador: Roberto Rivelino

Salvador
2010

Renato Batista dos Santos.

Simulação Computacional de Nanopartículas de Carbono Imersas em Solução Aquosa

81 páginas

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia.

1. Carbono
2. Nanoestrutura
3. Amorfos

I. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física. Grupo de Física de Superfícies e Materiais - GSUMA.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr.
Nome

Prof. Dr.
Nome

Prof. Dr.
Fernando de Brito Mota

Prof. Dr.
Roberto Rivelino

Dedico este trabalho à minha família.

"A ciência se compõe de erros que, por sua vez, são os passos até a verdade."

Julio Verne

Agradecimentos

Aos professores Fernando de Brito e Roberto Rivelino pela formação adquirida na realização deste trabalho.

Ao professor Caio Castilho pela contribuição dada para a minha formação.

Aos professores Gueorgui K. Gueorguiev e Sven Stafström pelos momentos de discussões no curto período de minha visita à universidade de Linköping (Suécia).

Aos professores do Instituto de Física que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação.

Aos membros e ex-membros do Grupo de Física de Superfícies e Materiais (GSUMA) pelas contribuições significativas na realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Instituto de Física pelos momentos de estudos. Em especial à Lucas Almeida e à Paulo Vinicius pelos momentos de estudos e discussões, à Jemima Guedes, Vanessa da Silva, Cleudson e à Carlinha por toda ajuda que me deram durante o período de minha formação.

À minha família, pela paciência e compreensão nos momentos de minha ausência e por todo o apoio dado.

Aos colegas de apartamento Anderson Rocha, Gustavo Brito e Thiago Teixeira por toda compreensão nos momentos de estudos.

Aos amigos da residência universitária da UFBA e da embaixada de Valença, aos amigos do CS e ao colega e irmão Thiago Nascimento, por toda ajuda que me deram durante todo o período que venho morando em Salvador.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação Suéca para Cooperação Internacional em Pesquisa e Alta Educação ("Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education- STINT) pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho, investigamos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de nanoesferas amorfas constituídas por átomos de carbono. Primeiramente, estudamos essas nanoesferas no vácuo e depois, em um ambiente contendo moléculas de água. As nanoestruturas e suas soluções aquosas foram geradas utilizando o método Monte Carlo (MC) com o algoritmo de Metropolis. No caso das nanoesferas isoladas, as interações entre os átomos foram descritas pelo potencial de Tersoff e, no caso das soluções, as interações entre as moléculas de água foram tratadas com o potencial de Lennard-Jones (LJ) acrescido do termo coulombiano (modelo SPC/E). As interações entre a água e as nanoestruturas de carbono foram descritas apenas com o potencial tipo LJ. Para o estudo das soluções dessas nanopartículas, consideramos caixas contendo aproximadamente 2000 moléculas de água e uma nanoesfera de carbono (diluição infinita) no ensemble isobárico-isotérmico (NPT) em condições ambientes. Determinamos as propriedades de cinco nanoesferas de carbono com densidades variando entre 1,72 e 2,18 g/cm³, obtidas via recozimento simulado (1000K → 300K). Observamos uma predominância de hibridização sp² nesses sistemas. Após a formação das soluções, calculamos as funções de distribuição radial de pares entre os constituintes do sistema. Verificamos que a quantidade de moléculas de água na primeira e segunda camada de solvatação depende da densidade de cada nanoesfera e observamos ainda, que algumas das nanoesferas conseguem confinar moléculas de água. Para o cálculo das propriedades eletrônicas, utilizamos a teoria do funcional da densidade (DFT). Observamos que as nanoesferas possuem bastantes ligações pendentes e apresentam um caráter magnético bem acentuado. Além de verificar uma pequena mudança nas propriedades eletrônicas das nanoesferas com a presença da primeira camada de solvatação, verificamos uma transferência de carga das moléculas de água para os átomos de carbono das nanoesferas.

Abstract

In this work, we have investigated the structural, energetic, and electronic properties of carbon amorphous nanospheres. Firstly, we studied these nanospheres in vacuum and after we considered these structures in an aqueous environment. The nanostructures and their aqueous solutions were generated by using the Monte Carlo (MC) Method with the Metropolis algorithm. In the case of isolated nanospheres, the interactions among the carbon atoms were described by Tersoff potential. On the other hand, in the case of the solutions the interactions among water molecules were treated with the Lennard-Jones (LJ) potential plus the Coulomb term (SPC/E model). The interactions between water and the carbon nanostructures have been described only with the LJ potential. In order to study the solutions of these nanoparticles, we considered boxes containing approximately 2000 water molecules and one carbon nanosphere (infinite dilution) in the isothermal-isobaric ensemble (NPT) at room conditions. We determined the properties of five carbon nanospheres with densities varying between 1.72 and 2.18 g/cm³. These nanospheres were obtained via simulated annealing (1000K \rightarrow 300K). We observed a predominance of sp² hybridization in these systems. After the formation of the solutions, we calculated the pair radial distribution functions of the systems. Hence, we noticed that the number of water molecules at the first and second solvation layers depends on the density of each nanosphere. In addition, we observed that some nanospheres can confine water molecules in their structures. Finally, we used the density functional theory (DFT) to calculate the electronic properties of both isolated and hydrated nanospheres. We noticed that the nanospheres have many dangling bonds and possess a strong magnetic character. Besides verifying a little change in the electronic properties of the nanospheres, we also verified a charge transfer from the water molecules toward carbon atoms of those nanostructures.

Sumário

Lista de Figuras	3
Lista de Tabelas	7
1 Introdução	8
2 Metodologia	11
2.1 Introdução	11
2.2 Formas Amorfas do Carbono	11
2.3 Simulação Computacional	12
2.3.1 Método Monte Carlo Clássico	13
2.4 Cálculos Quânticos	26
2.4.1 Metodologia de Primeiros Princípios	26
2.4.2 Teoria do Funcional da Densidade	28
2.4.3 As Equações de Kohn-Sham	30
2.4.4 Aproximação para o Termo de Troca-Correlação	33
2.4.5 Os Pseudopotenciais	35
2.4.6 Funções Base	40
2.4.7 Códigos Computacionais	41
2.4.8 Detalhes Computacionais Específicos	42

Sumário	2
3 Resultados e Discussões	44
3.1 Resultados Clássicos	44
3.1.1 Geração das Nanoesferas Amorfas	44
3.1.2 Nanoesferas Amorfas em Meio Aquoso	52
3.1.3 Propriedades Estruturais	53
3.2 Propriedades Eletrônicas	60
4 Considerações Finais	74
Referências Bibliográficas	77

Lista de Figuras

2.1	Figura esquemática da aceitação/rejeição de passos Monte Carlo.	15
2.2	Modelo rígido: (a) de três sítios (SPC, SPC/E, TIP3P), (b) de quatro sítios (TIP4P), (c) de cinco sítios (TIP5P).	18
2.3	Curva do potencial mostrando os parâmetros σ e ϵ	19
2.4	Representação de uma célula quadrada com condições periódicas. A célula do centro é a original e as outras são as suas imagens.	25
2.5	Representação esquemática da LDA	33
2.6	Ilustração esquemática do pseudopotencial e pseudofunção de onda (linha tracejada) e do potencial e função de onda real (linha sólida)	37
3.1	Sistema cristalino tipo diamante contendo 2744 átomos de carbono.	45
3.2	Átomos e ligações das estruturas cristalinas com hibridização tipo sp^3	45
3.3	Sistema amorfo de carbono com densidade $d = 2,31 \text{ g/cm}^3$ (SAC1).	46
3.4	Sistema amorfo de carbono com densidade $d = 2,23 \text{ g/cm}^3$ (SAC2).	46
3.5	Sistema amorfo de carbono com densidade $d = 2,18 \text{ g/cm}^3$ (SAC3).	47
3.6	Sistema amorfo de carbono com densidade $d = 2,12 \text{ g/cm}^3$ (SAC4).	47
3.7	Sistema amorfo de carbono com densidade $d = 2,11 \text{ g/cm}^3$ (SAC5).	48
3.8	NAC1 com densidade $d = 2,16 \text{ g/cm}^3$ e 467 átomos de carbono.	49
3.9	NAC2 com densidade $d = 2,00 \text{ g/cm}^3$ e 400 átomos de carbono.	49
3.10	NAC3 com densidade $d = 1,84 \text{ g/cm}^3$ e 347 átomos de carbono.	50

Lista de Figuras	4
3.11 NAC4 com densidade $d = 1,79 \text{ g/cm}^3$ e 309 átomos de carbono.	50
3.12 NAC5 com densidade $d = 1,72 \text{ g/cm}^3$ e 287 átomos de carbono.	51
3.13 Solução contendo uma nanoesfera amorfa de carbono (SNAC).	53
3.14 Comparação entre as funções radiais de pares entre o centro de massa das moléculas da água e o centro de massa das nanoesferas	54
3.15 (a) NAC1 com a primeira camada de solvatação; (b) apenas NAC1 sem a primeira camada de solvatação; (c) NAC4 sem a primeira camada de solvatação; (d) molécula de água confinada na NAC4; (e) NAC5 sem a camada de solvatação e com as moléculas de água confinadas.	55
3.16 Menor distância entre os átomos de carbono e o centro de massa das moléculas de água em função da densidade de cada sistema.	56
3.17 (a) Sistema SNAC1 com a primeira camada de solvatação;(b) SNAC1 com a primeira e segunda camada de solvatação.	56
3.18 Comparação entre as funções radiais de pares entre os átomos de oxigênio das soluções e da água pura.	57
3.19 Comparação entre as funções radiais de pares entre os átomos de hidrogênio e oxigênio das soluções e da água pura.	58
3.20 Comparação entre as funções radiais de pares entre os átomos de hidrogênio das soluções e da água pura.	58
3.21 (a) PDOS da NAC1 sem polarização de spin;(b) PDOS da SNAC1 sem polarização de spin;(c) PDOS da NAC1 com polarização de spin; (d) PDOS da SNAC1 com polarização de spin.	62
3.22 (a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a NAC1; (b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a NAC1.	63

3.23	(a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a SNAC1; (b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a SNAC1.	63
3.24	(a) PDOS da NAC2 sem polarização de spin;(b) PDOS da SNAC2 sem polarização de spin;(c) PDOS da NAC2 com polarização de spin; (d) PDOS da SNAC2 com polarização de spin.	64
3.25	(a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a NAC2;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a NAC2.	65
3.26	(a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a SNAC2;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a SNAC2.	66
3.27	(a) PDOS da NAC3 sem polarização de spin;(b) PDOS da SNAC3 sem polarização de spin;(c) PDOS da NAC3 com polarização de spin; (d) PDOS da SNAC3 com polarização de spin.	67
3.28	(a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a NAC3;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a NAC3.	68
3.29	(a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a SNAC3;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a SNAC3.	68
3.30	(a) PDOS da NAC4 sem polarização de spin;(b) PDOS da SNAC4 sem polarização de spin;(c) PDOS da NAC4 com polarização de spin; (d) PDOS da SNAC4 com polarização de spin.	69
3.31	(a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a NAC4;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a NAC4.	70

3.32 (a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a SNAC4;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a SNAC4.	70
3.33 (a) PDOS da NAC5 sem polarização de spin;(b) PDOS da SNAC5 sem polarização de spin;(c) PDOS da NAC5 com polarização de spin; (d) PDOS da SNAC5 com polarização de spin.	71
3.34 (a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a NAC5;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a NAC5.	72
3.35 (a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a SNAC5;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a SNAC5.	72

Lista de Tabelas

2.1	Valores de cada parâmetro para alguns modelos da água.	20
3.1	Quantidade em porcentagem do tipo ligações nos sistemas amorfos.	48
3.2	Quantidade em porcentagem do tipo ligações nas nanoesferas amorfos.	52
3.3	Propriedades energéticas e estruturais das nanoesferas.	52
3.4	Quantidades de moléculas de água na primeira e segunda camada de sol- vatação.	57
3.5	Energia de coesão/átomo e energia de formação das NAC's com sua re- spectiva estequiometria.	61
3.6	Energia de interação entre as nanoesferas e a primeira camada de solvatação.	73
3.7	Transferência de carga entre o soluto e solvente em unidade de elétrons (u.e.).	73

Capítulo 1

Introdução

Devido o advento do Microscópio de Varredura por Tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscope*) e o Microscópio de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*) na década de 80, a "visualização" como também a manipulação de átomos e moléculas individuais tornou-se viável, criando, portanto, um novo campo de pesquisa científica chamado Nanociência. A descoberta dos Fullerenos (1985) por Kroto, Curl e Smalley [1], e dos Nanotubos de Carbono (1991) por Iijima [2], juntamente com a síntese de nanocristais semicondutores e de nanopartículas de metais e ainda com o surgimento de novas técnicas espectroscópicas [3] e dos avanços em simulação computacional [4], fortaleceu e impulsionou o crescimento desta área de pesquisa.

Por Nanociência/Nanotecnologia entende-se como a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico em nível atômico, molecular ou macromolecular na escala de 1 a 100 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Os efeitos envolvidos nesta escala são estritamente ligados ao tamanho reduzido dos sistemas afetando de forma drástica as suas propriedades químicas e físicas. Entre os principais objetivos desta área podemos mencionar: o entendimento fundamental dos fenômenos e dos materiais nesta escala (os nanomateriais ou nanopartículas), o de poder projetar e utilizar estruturas nesta dimensão e de desenhar dispositivos e sistemas que possuam propriedades intrinsecamente ligadas aos seus tamanhos e formas.

Devido a capacidade do átomo de carbono em fazer diversos tipos de ligações químicas, nanopartículas formadas por átomos de carbono vem atraindo a atenção de diversos pesquisadores. Dentre algumas possíveis aplicações para nanopartículas formadas por átomos de carbono, podemos mencionar a utilização desses materiais como absorvedores de alguns gases gerados pela queima de combustíveis fósseis, para aplicações biotecnológicas, para armazenar hidrogênio, como suporte em catalizadores, etc. [5].

Uma das principais consequência desta habilidade química do carbono, é que este elemento possui diversas formas alotrópicas, tais como: a grafite, que é um material formado por átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal planar que é empilhada de modo a formar uma estrutura tridimensional [6]. Para cada camada isolada, dá-se o nome de grafeno [7]; o diamante que é constituído integralmente de átomos de carbono com hibridização sp^3 disposto em uma rede cúbica de face centrada [8]; os fulerenos, que formam uma família de moléculas fechadas, consistindo de hexágonos e pentágonos [1; 9]; os nanotubos, que são formados por camadas (uma ou mais camadas) de grafeno enroladas entre si formando um cilindro com diâmetro da ordem de nanômetros [2]. Além das formas alotrópicas, existem as formas amorfas do carbono que são bastante estudadas devido as diversas propriedades que estruturas como esta podem apresentar [10]. Materiais como esses podem conter, em uma mesma estrutura, átomos de carbono com diferentes tipos de ligações (ligação do tipo sp , sp^2 e sp^3).

A utilização dessas estruturas na biotecnologia tem se mostrado muito promissora, porém, a maioria dessas partículas têm exibido características tóxicas aos seres vivos. Porém, fulerenos hidroxilados solúveis em água têm apresentado características de estruturas não tóxicas [11]. Existem diversos estudos na literatura da possível utilização de estruturas amorfas em prótese dentária, tratamento de câncer e etc [11]. Devido as possíveis aplicações em sistemas biológicos, torna-se muito importante o entendimento dos diversos tipos de materiais nanoestruturados em solução aquosa.

Nesta dissertação, analisaremos o comportamento de algumas nanoestruturas amorfas

formadas por átomos de carbono, isoladas e em ambiente aquoso. Serão analisadas as mudanças que ocorrem nesses sistemas em função da densidade dessas nanoestruturas. Para esses sistemas, calculamos as propriedades estruturais e energéticas via método Monte Carlo (MC) e as propriedades eletrônicas via teoria do funcional da densidade eletrônica (DFT).

No capítulo 2, apresentaremos a metodologia utilizada na investigação dos sistemas estudados, no capítulo 3 apresentaremos e discutiremos, tanto a geração das estruturas, bem como as propriedades estruturais, energéticas e eletrônica das estruturas e no capítulo 4 faremos algumas considerações finais sobre este trabalho.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos a metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho. Este capítulo, será dividido em três partes: na primeira, faremos uma exposição geral sobre as estruturas investigadas, na segunda, faremos uma breve revisão da metodologia utilizada para a geração das nanoestruturas e de suas interações com a água; na última parte, descreveremos a metodologia utilizada para o cálculo das propriedades eletrônicas dos sistemas estudados, bem como os detalhes computacionais utilizados nas simulações.

2.2 Formas Amorfas do Carbono

O carbono amorfo é uma forma de carbono meta-estável [10]. Estado amorfo é o estado sólido da substância que se caracteriza pela isotropia de propriedades e ausência de ponto de fusão definido. Os materiais amorfos meta-estáveis contêm uma mistura de átomos de carbono com hibridizações sp^3 , sp^2 e sp , não possuindo uma ordenação em sua estrutura de longo alcance, mas, podem apresentar uma ordenação de médio alcance.

Com o aumento da temperatura a substância amorfa sofre deformações ("amolece") e se transforma gradualmente em estado líquido. Na substância amorfa existe concordância na disposição de partículas vizinhas (ordem a pequena distância) tal que, com o aumento da distância esta concordância diminui.

Estes materiais possuem grande interesse tecnológicos e industriais, como, por exemplo, em células de combustíveis, o que justifica cada vez mais os esforços para o melhor entendimento desses materiais.

Existem diversas formas de carbono amorfo, dentre elas, podemos citar: o carvão comum, que serve para uso doméstico, como combustível e na fabricação de filtros [12]; o coque, usado em siderúrgicas [12]; o "negro fumo" (*carbon black*), são partículas formadas por folhas concêntricas de grafite e são usadas em pneus, tintas, papel carbono, etc [13]; e o carbono vítreo (também chamado de carbono polimérico ou vidro) [14].

2.3 Simulação Computacional

Métodos teóricos baseados em simulações computacionais estão hoje presente em todas as áreas de investigação científica e a sua importância é notada na grande quantidade de trabalhos que vem utilizando essa metodologia [15; 16; 17] com o objetivo de antecipar resultados ou de realizar experiências até então inacessíveis.

Em áreas, como física e química, a simulação pode ser feita para investigar as propriedades de novos materiais que poderão vir a existir. Essas propriedades podem ser estudadas por meio de modelos atomísticos clássicos ou por meio de modelos quânticos. Dentre as formas mais conhecidas para realizar simulações utilizando modelos atomísticos clássicos, destacam-se o método Monte Carlo (MC)[18] e a Dinâmica Molecular (DM) [19] com a utilização de um potencial empírico. O método MC baseia-se em números aleatórios para a obtenção das propriedades físicas do sistema estudado, enquanto a DM resolve as equações de movimento do sistema.

Quando se trata de modelos quânticos, uma das teorias mais empregadas é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory), a partir do qual, obtém-se as propriedades eletrônicas de interesse do sistema que se pretende estudar.

Neste trabalho utilizamos o método MC para a obtenção das propriedades estruturais e energéticas das estruturas estudadas e a DFT para o cálculo das propriedades eletrônicas dos sistemas.

2.3.1 Método Monte Carlo Clássico

O desenvolvimento inicial do método MC está diretamente relacionado com o trabalho de diversos físicos e matemáticos, dentre os quais destacamos Enrico Fermi, Stanislaw Ulam, John von Neumann, Edward Teller e Nicholas Metropolis, além de outros pesquisadores que estudaram processos termonucleares relacionados com o projeto Manhattan [20; 21]. Este método permite que um determinado problema numérico seja resolvido por associação a amostras de um experimento estocástico. Essas amostras dos experimentos são obtidas através da geração de números aleatórios. Com o surgimento dos computadores eletrônicos, o método MC passou a ser largamente utilizado para o estudo de sistemas formados por grande número de partículas (eg., da ordem de 10^4). Em 1953, Metropolis, Rosenbluth e Teller introduziram a técnica hoje conhecida como algoritmo de Metropolis [22] com a finalidade de estudar o comportamento estatístico de gases.

Este algoritmo consiste em gerar uma nova configuração para o sistema a partir de uma configuração inicial. Essa nova configuração é obtida a partir de números aleatórios. Tomando, como exemplo, um sistema de N partículas com posições dadas pelo conjunto $\vec{R} = \{\vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_N\}$, escolhemos uma partícula e a movemos de $\Delta\vec{r}$, gerando assim uma nova configuração $\vec{R}_{i+1} = \vec{R}_i + \Delta\vec{r}$. O tamanho de $\Delta\vec{r}$ varia de zero até um valor máximo, esse valor máximo é escolhido para que a taxa de aceitação fique em torno de 50%, e, tanto a direção, quanto o tamanho de $\Delta\vec{r}$ são determinados a partir de

números aleatórios. Isso assegura que, depois de um grande número de deslocamentos sucessivos para todas as partículas, tenhamos uma amostragem estatística dos pontos mais representativos do sistema no espaço de configurações.

A nova configuração \vec{R}_{i+1} poderá ser rejeitada ou aceita dependendo da variação da energia potencial do sistema $\Delta E = V(\vec{R}_{i+1}) - V(\vec{R}_i)$. Se a variação da energia potencial for negativa, ou seja, a energia da nova configuração for menor que a energia da configuração anterior, o movimento $\Delta\vec{r}$ é aceito e o sistema evolui para \vec{R}_{i+1} . Se a variação da energia potencial for positiva, a nova configuração poderá ser aceita com uma certa probabilidade p . A probabilidade de transição p contém informação dos pesos relativos das diferentes configurações do sistema com relação à uma certa temperatura T . A probabilidade de transição p é obtida a partir da condição do balanceamento detalhado, que afirma que o produto da probabilidade do sistema estar na configuração 1, r_1 , pela probabilidade de transição da configuração 1 para a configuração 2, p_{12} , deve ser igual ao produto da probabilidade do sistema estar na configuração 2, r_2 , pela probabilidade de transição do sistema estando na configuração 2 ir para a configuração 1, p_{21} . Ou seja:

$$r_1 \cdot p_{12} = r_2 \cdot p_{21}. \quad (2.1)$$

No *ensemble* canônico, a probabilidade do sistema estar numa determinada configuração é dada pelo fator de Boltzmann

$$r = Z^{-1} \exp\left[-\frac{E}{K_B T}\right], \quad (2.2)$$

onde E é a energia do sistema, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do sistema e Z é a função de partição. A condição do balanceamento detalhado se torna:

$$Z^{-1} \exp\left[-\frac{E_1}{K_B T}\right] \cdot p_{12} = Z^{-1} \exp\left[-\frac{E_2}{K_B T}\right] \cdot p_{21}, \quad (2.3)$$

e portanto:

$$p = \frac{p_{12}}{p_{21}} = \exp\left[-\frac{\Delta E}{K_B T}\right]. \quad (2.4)$$

Um número aleatório ξ é gerado, entre 0 e 1, e comparado com a probabilidade relativa de transição p . Se ξ for menor ou igual a p , a nova configuração é aceita, se ξ for maior que p a nova configuração é rejeitada.

Na **Figura 2.1**, se ξ estiver na região hachurada, a nova configuração é aceita, caso contrário, ela é rejeitada.

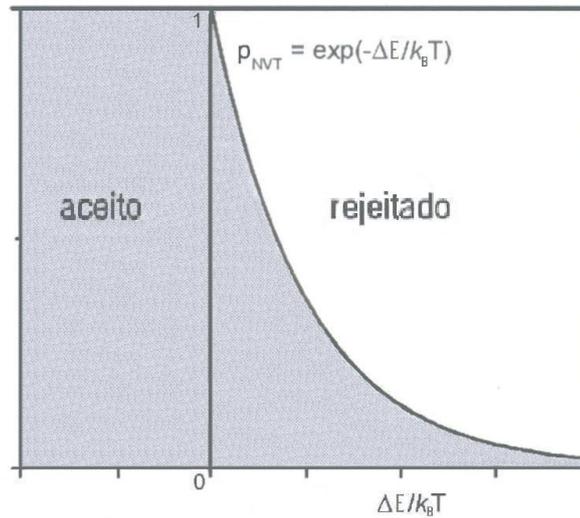


Figura 2.1: Figura esquemática da aceitação/rejeição de passos Monte Carlo.

Para simulações de sistemas com o emprego deste método, é sempre necessário utilizar um potencial apropriado para descrever as interações entre as partículas.

Se considerarmos um sistema formado por N partículas interagentes, a energia potencial para este sistema, pode ser expandida em uma série que contém contribuições de uma partícula, de duas partículas, de três partículas, etc [23].

$$V(R) = \sum_i V_1(r_i) + \sum_{i,j} V_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j,k} V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots + V_N(R), \quad (2.5)$$

sendo R , o conjunto das posições das partículas, r_i , a posição da i -ésima partícula e V_m , o potencial de m -partículas.

O primeiro termo de 2.5 corresponde à interação de uma partícula com um potencial externo. O segundo termo, V_2 , descreve a interação entre duas partículas. Este termo é também chamado de potencial de par. Existe diversos tipos de potencial de pares utilizados em simulações computacionais. Um dos mais empregados para fluidos, é o potencial de pares de Lennard-Jones que é intensamente utilizado em simulação computacional de sistemas com estruturas compacta, materiais iônicos e gases nobres [24]. Porém, quando se trata de sistemas que possuem ligações covalentes, este tipo de potencial não consegue descrever satisfatoriamente o sistema. Neste caso, é necessário, além do termo de pares, incluir um termo que tenta descrever as interações de três corpos. Um potencial muito usado nesse caso é o potencial desenvolvido por Tersoff [25; 26]. Utilizamos neste trabalho o potencial de Lennard-Jones, para descrever a interação das nanoestruturas com o meio aquoso, e o potencial de Tersoff para gerar os amorfos. Abaixo, discutiremos sobre estes dois tipos de potenciais.

Potencial de Lennard-Jones

As propriedades físicas da matéria estão relacionadas diretamente com o tipo de interação entre seus constituintes (átomos ou moléculas). Um par de átomos por exemplo, sempre estará sujeito a forças intermoleculares associadas, principalmente, à distância que separa seus núcleos atômicos. A partir disso, dois tipos de forças podem ser observadas a todo o momento: força de atração e de repulsão. Se eles estiverem a grande distância, um do outro, a força que irá prevalecer, entre eles, é a força de atração relacionada, principalmente, ao movimento de suas nuvens eletrônicas (força de van der

Waals). Porém, se os átomos estiverem a pequena distância, um do outro, a força que irá dominar será a força de repulsão causada, principalmente, pela superposição dos orbitais eletrônicos (interação eletron-eletron). Em 1924, John Lennard-Jones tentando modelar argônio líquido [24], propôs um modelo matemático para descrever as interações intermoleculares. Este modelo matemático ficou conhecido como potencial de Lennard-Jones (L-J). O potencial de L-J é dado por

$$V(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.6)$$

onde r_{ij} é a distância entre os átomos i e j . Para líquido atômicos os parâmetros ε_{ij} e σ_{ij} podem ser interpretados como a energia de ligação e a distância para energia potencial zero $V(\sigma_{ij}) = 0$.

Na expressão acima, ε_{ij} e σ_{ij} são combinações dos parâmetros de Lennard-Jones dos sítios i e j [21]. Este potencial é formado por uma parte atrativa ($\frac{C}{r^6}$) e por uma parte repulsiva ($\frac{C}{r^{12}}$).

O termo atrativo do potencial L-J ($\frac{1}{r^6}$) se baseia na descrição de forças eletrostáticas clássicas e quânticas. Já o termo repulsivo, embora tenha razão física, sua forma funcional $\frac{1}{r^{12}}$, não o tem. Esta forma funcional foi escolhida por ter descrito bem as propriedades observáveis de sistemas em fase sólida, líquida e gasosa, quando combinado com o termo atrativo $\frac{1}{r^6}$ [27].

Simulação de Líquidos (Água)

Para simular líquidos, como no caso da água, é preciso de um modelo que possa descrever suas propriedades, estruturais e termodinâmicas. Alguns modelos são parametrizados para descrever certas propriedades, porém, não conseguem representar muito bem outras. Devido a isto, antes de tentar estudar o comportamento do líquido, é necessário saber, qual a propriedade se deseja estudar.

Existem inúmeros modelos para a descrição das interações entre as moléculas de água, que são, em geral, agrupados em três categorias: (i) No modelo de sítios de interação simples, cada molécula de água é mantida com uma geometria fixa e a interação entre as moléculas é descrita usando as expressões de Lennard-Jones e coulombianas; (ii) modelos flexíveis, que permitem mudanças na estrutura da molécula; (iii) e modelos que incluem os efeitos de polarização e de muitos corpos explicitamente [28]. Antes de 1983, em cálculos MC e MD para a água líquida, geralmente eram usadas as funções potenciais de quatro sítios de Bernal e Fowler [29], BNS, [30], MCY [30] e ST2 [31]. A partir de 1983, os modelos para a água mais comumente utilizados foram os modelos TIP3P (Transferable Intermolecular Potencial 3-Polarization) [32], TIP4P [33], SPC (Simple Point Charge) [34] e SPC/E (Extended Simple Point Charge) [35]. Estes modelos foram desenvolvidos em conjunto com cálculos de estado líquido, geralmente a 25° C, e vem sendo utilizados com sucesso para o estudo de inúmeras propriedades da água líquida, frequentemente em condições longe daquelas utilizadas na parametrização original. Mais recentemente, no ano de 2000, um outro modelo foi proposto, o TIP5P [36], que reproduz o comportamento da densidade da água em função da temperatura e pressão, $\rho(T,P)$. Alguns modelos de geometria fixa para a água são mostrados nas **Figuras 2.2** (a), (b) e (c) [37]. Os

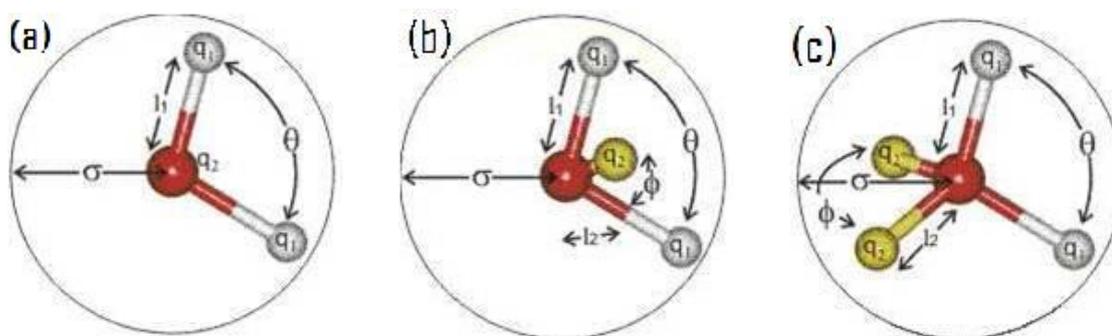


Figura 2.2: Modelo rígido: (a) de três sítios (SPC, SPC/E, TIP3P), (b) de quatro sítios (TIP4P), (c) de cinco sítios (TIP5P).

parâmetros l_1 e l_2 representam a distância entre o átomo de oxigênio e de hidrogênio da molécula da água; q_1 e q_2 , as cargas do hidrogênio e do oxigênio, respectivamente;

os parâmetros θ e ϕ , representam os ângulos de ligação e σ é a distância para energia potencial zero (ver **Figura 2.3**).

Os modelos das **Figuras 2.2** (a) e (b), são modelos planares, enquanto, o da **Figura 2.2** (c), é um modelo quase tetraedral. O que define o tipo de modelo da molécula de água são os parâmetros citados acima, junto com a energia de mínimo do potencial de cada modelo (ε). A **Figura 2.3** mostra os parâmetros L-J representados no gráfico do potencial que descreve um determinado sistema aquoso.

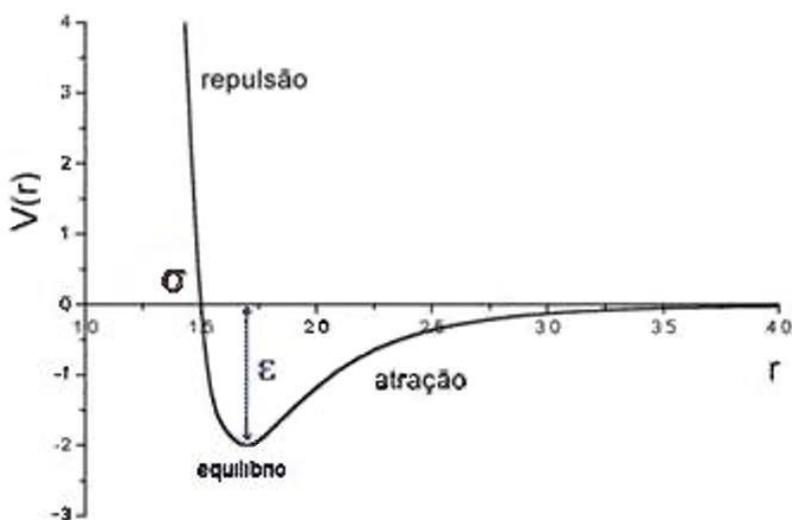


Figura 2.3: Curva do potencial mostrando os parâmetros σ e ε .

Para cada modelo, os parâmetros estruturais de L-J e de Coulomb assumem valores diferentes. A **Tabela 2.1**, mostra os valores dos parâmetros para diversos tipos de modelos da água [37].

Neste trabalho, utilizamos os parâmetros do modelo SPC/E para descrever a estrutura da água à temperatura ambiente. Este modelo foi utilizado pelo fato de representar muito bem a estrutura da água nesta temperatura e da água em interações com estruturas de carbono.

Modelo ϕ^0	$\sigma(\text{Å})$	$\varepsilon (KJmol^{-1})$	$I_1(\text{Å})$	$I_2(\text{Å})$	$q_1(e)$	$q_2(e)$	θ^0
SPC	3,166	0,650	1,000	-	+0,410	-0,820	109,47
-							
SPC/E	3,166	0,650	1,000	-	+0,424	-0,848	109,47
-							
TIP3P	3,151	0,636	0,957	-	+0,417	-0,834	104,52
-							
TIP4P	3,154	0,648	0,957	0,15	+0,520	-1,040	104,52
52,26							
TIP5P	3,120	0,669	0,957	0,70	+0,241	-0,241	104,52
109,47							

Tabela 2.1: Valores de cada parâmetro para alguns modelos da água.

Um modelo típico de potencial intermoleculares entre as moléculas i e j consiste da soma das interações entre cada par de átomos destas moléculas, as quais são dadas por um termo de Lennard-Jones, acrescido do termo correspondente às interações eletrostáticas entre cada par de sítio a e b pertencentes às moléculas i e j , respectivamente [21]:

$$V_{ij} = \sum_{a \in i} \sum_{b \in j} V_{ab}(r_{ab}) \quad (2.7)$$

$$V_{ab}(r_{ab}) = 4\varepsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right] + \frac{q_a q_b}{4\pi\varepsilon_0 r_{ab}}, \quad (2.8)$$

onde q_a e q_b correspondem às cargas parciais. Os parâmetros σ_{ab} , ε_{ab} e r_{ab} são os mesmo definidos anteriormente para o potencial de Lennard-Jones. Por sítios entende-se as posições dos átomos nas moléculas.

Neste trabalho, calculamos a interação entre os sítios de espécies distintas utilizando a regra proposta pelo campo de força OPLS (*Optimized Potentials for Liquid Simulations*):

$$\varepsilon_{ab} = \sqrt{\varepsilon_{aa}\varepsilon_{bb}} \quad \text{e} \quad \sigma_{ab} = \sqrt{\sigma_{aa}\sigma_{bb}}. \quad (2.9)$$

Os parâmetros utilizados para os átomos de carbono neste trabalho foram os mesmos utilizados no trabalho da referência [38]. O último termo em 2.7, representa uma

interação de longo alcance.

Potencial de Tersoff

Em 1986, J. Tersoff propôs um potencial que incorporava a ordem de ligação de forma intuitiva [25]. Por ordem de ligação entende-se o fato da energia por ligação diminuir à medida que o número de ligações no átomo aumenta. Neste potencial, as duas variáveis mais importantes são o número de coordenação, ou seja, o número de átomos próximos o suficiente para formar uma ligação química e o ângulo entre as ligações. A energia E , no formalismo de Tersoff, é dada pela soma, sobre todos os N átomos, da energia E_i de cada sítio i :

$$E = \sum_{i=1}^N E_i = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1 \atop i \neq j}^N V_{ij}, \quad (2.10)$$

onde V_{ij} é a energia de interação entre os átomos i e o átomo j . A energia V_{ij} é uma combinação de um termo atrativo e um termo repulsivo

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})], \quad (2.11)$$

onde r_{ij} é a distância entre os átomos i e j . A função f_c é uma função de corte suave, que cai de um a zero entre as duas distâncias R e S . A função f_c é dada por

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & \text{se } r < R \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\frac{\pi(r-R)}{(S-R)} \right], & \text{se } R < r < S, \\ 0, & \text{se } r > S \end{cases}, \quad (2.12)$$

onde R e S são parâmetros escolhidos intuitivamente a partir das propriedades físicas do sistema. Para materiais formados por ligações covalentes e, portanto, com a interação entre segundos vizinhos não sendo importante, os parâmetros R e S são escolhidos de forma que o potencial vá para zero num ponto situado entre o primeiro e o segundo

vizinho. As funções repulsiva f_R e atrativa f_A são dadas, respectivamente, por:

$$f_R(r) = A \exp[-\lambda r], \quad (2.13)$$

e

$$f_A(r) = -B \exp[-\mu r], \quad (2.14)$$

onde A , B , λ e μ são parâmetros a serem otimizados.

O termo b_{ij} , na equação 2.11 [25], depende do número de vizinhos e dos ângulos entre as ligações, e é o termo que inclui implicitamente a ordem de ligação. Portanto b_{ij} depende do ambiente em que o átomo se encontra, simulando assim uma interação entre muitos corpos. Este termo é dado por:

$$b_{ij} = (1 + \beta_i^{n_i} \xi_{ij}^{n_i})^{\frac{-1}{2n_i}}, \quad (2.15)$$

onde β e n são parâmetros a serem otimizados, e ξ_{ij} é dado por:

$$\xi_{ij} = \sum_{k=1, k \neq i, j}^N f_c(r_{ij}) g(\theta_{ijk}), \quad (2.16)$$

e

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos\theta_{ijk})^2}, \quad (2.17)$$

onde θ_{ijk} é o ângulo formado pela ligação entre os átomos i e j , e pela ligação entre os átomos i e k , e c , d e h são parâmetros a serem otimizados. Para descrever um sistema composto por átomos de espécies diferentes, Tersoff introduziu um parâmetro χ que fortalece ou enfraquece a ligação. Este parâmetro é conhecido como parâmetro de mistura. No caso de átomos da mesma espécie, o parâmetro de mistura é normalmente

feito igual a um. Nas ligações entre átomos diferentes χ é ajustado para que o tamanho e a energia da ligação fiquem bem representados.

Com esses dois tipos de potenciais (potencial de Tersoff e de Lennard-Jones), estudamos as propriedades estruturais e energéticas dos sistemas propostos. Discutiremos agora, de que forma são analisadas as propriedades estruturais dos sistemas estudados.

Propriedades Estruturais

A estrutura de um sistema pode ser caracterizada pelas funções de distribuição das posições atômicas, $g_2(r_i, r_j)$, $g_3(r_i, r_j, r_k)$, ..., pelo fator de estrutura e pelo número de coordenação (ligações), n , em cada átomo. As mais simples e as mais utilizadas são as funções distribuição de pares $g_2(r_i, r_j)$, ou $g_2(r_{ij})$, ou simplesmente $g(r_{ij})$ (chamada de função de distribuição radial) e a distribuição de ângulos entre as ligações $g(\theta)$ (chamada de função de distribuição angular). A função de distribuição radial corresponde à probabilidade de encontrarmos um par de átomos entre r e $r+dr$, com relação a uma distribuição completamente aleatória de mesma densidade. A função $g(r)$ é definida como a integral da função distribuição de configurações sobre todos os átomos, exceto dois. A função $g(r)$ já normalizada, é dada por [19]:

$$g(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_{NVT}} \int dr_3 dr_4 \dots dr_N \exp[-\beta E(r_1, r_2, \dots, r_N)], \quad (2.18)$$

onde N é o número de átomos, ρ a densidade do número de partículas (N/V), Z_{NVT} é a função partição do *ensemble* canônico e E é a energia de interação entre as partículas. O termo referente ao integrando da equação anterior é a probabilidade do sistema estar numa determinada configuração.

Para calcular $g(r)$, numa simulação computacional, escrevemos 2.18 da seguinte forma:

$$g(r) = \rho^{-1} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_i) \delta(r_j - r) \right\rangle \quad (2.19)$$

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle . \quad (2.20)$$

Substituindo a função $\delta(r - r_{ij})$ por uma função, diferente de zero, para um pequeno intervalo de separação $r - r_{ij}$, e montando um histograma contendo todas as distâncias entre pares contidas no intervalo de separação, podemos então rescrever a função $g(r)$ da seguinte maneira:

$$g(r) = \frac{Vn(r)}{N^2 4\pi r^2}, \quad (2.21)$$

onde $n(r)$ é o número médio de pares atômicos no intervalo de $r + dr$, N é o número de átomos dentro da caixa e V é o volume da caixa.

Para calcular a coordenação de um certo átomo define-se como primeiro vizinho de um átomo i , um outro átomo j que esteja dentro de uma esfera de raio r_c , centrada em i , onde r_c é o tamanho de equilíbrio da ligação entre estes átomos acrescido de 10 a 20% de seu valor [39].

Com o intuito de evitar efeitos de superfície, utilizamos em todo o estudo, condições periódicas de contorno. Uma breve discussão sobre este método será dado no próximo item.

Condições Periódicas de Contorno

Na simulação atômica trata-se um conjunto de N átomos interagentes em uma célula de volume V . A partir do estado microscópico do sistema, ou seja, a partir de um conjunto de valores para as posições e as velocidades das partículas, pode-se calcular propriedades macroscópicas como energia e pressão. É importante, para a obtenção

de certas propriedades físicas, que o sistema tenha uma dimensão infinita ou que seja relativamente grande. Tentando simular o caráter infinito ou muito grande dos sistemas estudados, utiliza-se o método de condições periódica de contorno [40]. Este método, além de simular o caráter infinito de um determinado sistema, evita efeitos de superfícies, o que torna os resultados obtidos mais próximos do real. Quando utilizamos este método, a simulação é feita a partir de uma célula original, que é revestida por células idênticas à célula original. Se uma partícula sai da célula original ela automaticamente entra na célula imagem, e uma partícula da célula imagem oposta penetra na célula original, conservando assim o número de partículas na célula. O cálculo das propriedades físicas do sistema é executado somente para os átomos da célula original, enquanto as células imagens contribuem com átomos imagens das bordas para simular a periodicidade do sistema (**Figura 2.5**).

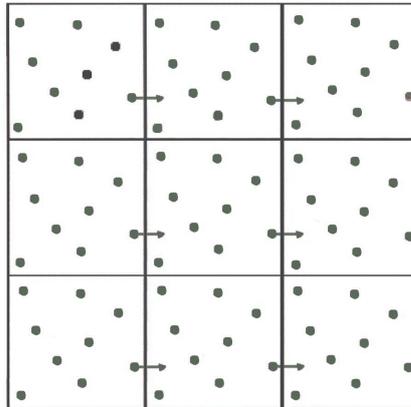


Figura 2.4: Representação de uma célula quadrada com condições periódicas. A célula do centro é a original e as outras são as suas imagens.

Neste trabalho utilizamos o método MC com o potencial de Tersoff para gerar os sistemas amorfs contendo apenas átomos de carbono e, com o potencial L-J para investigar as nanoestruturas hidratadas (nanoesferas amorfas hidratadas).

2.4 Cálculos Quânticos

2.4.1 Metodologia de Primeiros Princípios

A metodologia utilizada para cálculos de sistemas com muitos corpos, compostos por elétrons e núcleos, no qual todos os elétrons são tratados com base na Mecânica Quântica, sem a inserção de parâmetros empíricos, é chamada de metodologia de primeiros princípios ou *ab initio*. O estado de um determinado sistema, bem como, suas propriedades químicas e físicas, é determinado pela função de onda do mesmo. Com isso, para determinar a estrutura do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e núcleos, é necessário resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.22)$$

onde o hamiltoniano \hat{H} , do sistema na representação das coordenadas é escrita como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

onde, \vec{R}_A e \vec{R}_B representam as posições nucleares, \vec{r}_i e \vec{r}_j representam as posições dos elétrons, Z_A e Z_B são as cargas nucleares e M_A a massa do núcleo. Utilizamos aqui o sistema de unidades atômicas ($e = \hbar = m_e = 1$) [41].

O primeiro termo da equação representa a energia cinética dos elétrons; o segundo termo, a energia cinética dos núcleos; o terceiro, a repulsão elétron-elétron; o quarto termo, a repulsão núcleo-núcleo e o último termo representa a atração entre elétrons e

núcleos.

As propriedades do sistema quântico podem ser obtidas resolvendo a equação de Schrödinger através do hamiltoniano \hat{H} . Contudo, devido ao elevado número de partículas envolvidas, seria inviável o cálculo computacional para este hamiltoniano, o que torna necessário uma aproximação. Uma aproximação, para este tipo de problema, foi proposta por Born e Oppenheimer [26], a qual se baseia no fato das massas nucleares serem cerca de dez mil vezes maiores que a massa do elétron. Devido a este motivo, pode-se considerar que o movimento eletrônico ocorre no campo dos núcleos fixos. A partir dessa consideração, trata-se o problema da parte eletrônica considerando os núcleos como fixos e o problema de muitos corpos se reduz a resolução da dinâmica eletrônica. Adotando esta aproximação, o hamiltoniano 2.4.1, torna-se igual a

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}. \quad (2.24)$$

As funções de onda deste hamiltoniano eletrônico, determinadas a partir da solução da equação de Schrödinger, dependem explicitamente das coordenadas eletrônicas e são parametrizadas pelas coordenadas nucleares:

$$\hat{H}_{ele} \psi_{ele}(\vec{r}_i; \vec{R}_A) = E_{ele} \psi_{ele}(\vec{r}_i; \vec{R}_A). \quad (2.25)$$

Através da equação (2.24), a energia total será dada por

$$E_{total} = E_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}, \quad (2.26)$$

onde E_{total} é a energia eletrônica total que fornece um potencial para o movimento nuclear.

Apesar da aproximação de Born-Oppenheimer ser de grande utilidade na descrição de um sistema de muitos corpos, não há soluções exatas para o problema eletrônico. Existem

na literatura diversas teorias apropriadas para resolver sistemas de muitos corpos. Dentre essas teorias, destacamos a Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory - DFT) [26; 42].

2.4.2 Teoria do Funcional da Densidade

Em 1964, o norte-americano de origem austríaca Walter Kohn publicou, juntamente com o seu aluno francês Pierre Hohenberg, um artigo onde apresentavam uma reformulação baseada não em funções de onda, mas na densidade eletrônica [43]. Esta densidade, normalmente designada por $\rho(\vec{r})$, representa a densidade de probabilidade de encontramos um elétron no ponto de coordenada (\vec{r}) . A idéia inicial desta teoria foi calcular a energia total de um determinado sistema.

Baseado no método de Thomas-Fermi [44] e a hipótese de Slater [45], Kohn e Sham em 1965, buscaram utilizar as propriedades de um gás de elétrons homogêneo para o estudo teórico de sistemas não homogêneo. Assim, a partir das propriedades de um gás de elétrons homogêneo podemos utilizá-las para solucionar problemas de um gás de elétrons não homogêneo, utilizando o formalismo de um gás de elétrons independentes.

Baseado nesta idéia, Hohenberg e Kohn em 1964 [43] propuseram a DFT, onde se busca determinar a energia do estado fundamental de um gás de elétrons não homogêneo interagindo com um potencial externo $v(\vec{r})$. Apartir dessa hipótese, dois teoremas foram propostos:

Teorema 2.4.1 *O potencial externo $v(\vec{r})$ "sentido" pelos elétrons é, a menos uma constante, um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental.*

Sendo assim, podemos considerar um número arbitrário de elétrons, encapsulados em uma caixa e movendo sob a influência de um potencial $v(\vec{r})$ e com repulsão coulombiana mútua. Através da expressão 2.24, o operador hamiltoniano para este sistema é dado por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (2.27)$$

onde, \hat{T} representa o operador energia cinética dos elétrons, \hat{U} , a energia de interação elétron-elétron e \hat{V} representa o potencial externo sentido pelos elétrons devido a presença dos núcleos.

A energia total desse sistema pode ser calculada pela expressão abaixo:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.28)$$

Teorema 2.4.2 *A energia do estado fundamental $E[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata.*

De acordo com a expressão (2.28) e (2.24) podemos escrever a energia total do sistema como:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.29)$$

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.30)$$

Definindo

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle, \quad (2.31)$$

onde $F[\rho]$ é um funcional universal, válido para um número fixo de partículas e qualquer potencial externo. Para um dado potencial externo $v(\vec{r})$ o funcional energia é dado por:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho]. \quad (2.32)$$

Sendo $E[\rho_0]$ a energia do estado fundamental com densidade eletrônica ρ_0 , o funcional

da energia de ρ_0 para um sistema de N partículas é dado por:

$$E[\rho_0] = \int v(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho_0]. \quad (2.33)$$

Admitindo $|\psi' \rangle$ ao estado fundamental com um potencial $v'(\vec{r})$, temos:

$$\int v'(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] > \int v(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho_0]. \quad (2.34)$$

Assim, pelo fato de ρ_0 ser a densidade exata:

$$E[\rho_0] < E[\rho']. \quad (2.35)$$

Devido a interação coulombiana de longo alcance, o funcional $F[\rho]$ é convenientemente escrito da seguinte forma:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho], \quad (2.36)$$

onde $G[\rho]$ também é um funcional universal. Das expressões (2.32) e (2.36), temos que o funcional energia pode ser dado por:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho]. \quad (2.37)$$

2.4.3 As Equações de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham [46] propuseram que o termo $G[\rho]$ seja separado em dois termos, portanto:

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.38)$$

onde $T[\rho]$ é a energia cinética total de um gás de elétrons não interagentes e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação de um sistema de elétrons interagentes de densidade $\rho(\vec{r})$.

Se a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ varia suavemente, pode-se mostrar que:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.39)$$

onde $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é o potencial de troca e correlação por elétron para um gás de elétrons de densidade homogênea $\rho(\vec{r})$. O funcional da energia fica dada por:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + T[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.40)$$

Usando a condição necessária para a ocorrência de extremos,

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = 0, \quad (2.41)$$

sujeita a condição de vínculo $\int \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0$, isto é, que a carga eletrônica seja fixa, obtemos que

$$\int \delta \rho(\vec{r}) \left\{ \varphi(\vec{r}) + \frac{\delta T_{ni}[\rho]}{\delta \rho} + v_{xc}(\rho) \right\} d\vec{r} = 0 \quad (2.42)$$

onde,

$$\varphi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.43)$$

e

$$v_{xc}(\rho) = \frac{d(\rho \epsilon_{xc}(\rho))}{d\rho}. \quad (2.44)$$

O termo [2.44](#) representa a contribuição de troca e correlação para o potencial químico

de um gás de elétrons uniforme com densidade ρ .

Para um dado $\varphi(\vec{r})$ e $\nu_{xc}(\rho)$, obtem-se $\rho(\vec{r})$, que satisfaz a uma equação, tipo Schrödinger, para um elétron único:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [\varphi(\vec{r}) + \nu_{xc}(\rho(\vec{r}))] \right\} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.45)$$

com

$$\rho(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.46)$$

onde N é o número de elétrons e $\phi_i(\vec{r})$ são orbitais de um elétron, esses orbitais são chamados de orbitais de Kohn-Sham. Assumindo um $\rho(\vec{r})$ inicial resolvemos a equação 2.45 e obtemos os orbitais $\phi_i(\vec{r})$. Reescrevendo a equação 2.45 temos,

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}(\rho) \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (2.47)$$

onde $v^{KS}(\rho)$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por

$$v^{KS}(\rho) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \nu_{xc}(\rho). \quad (2.48)$$

A solução da equação 2.47 será obtida através de um cálculo autoconsistente. Assumindo uma ρ inicial, constrói-se ν^{KS} utilizando a expressão 2.48, encontra-se uma nova ρ , através das equações 2.46 e 2.47. Este procedimento se repete até que o critério de convergência seja satisfeito. Porém, para obter-se o potencial de Kohn-Sham é preciso fazer uma escolha a *priori* do funcional de troca e correlação, $\epsilon_{xc}(\rho)$. Várias aproximações são propostas para o termo de troca e correlação. Dentre as diversas propostas para este termo, será apresentado a utilizada neste trabalho.

2.4.4 Aproximação para o Termo de Troca-Correlação

Uma das aproximações para descrever a energia de troca e correlação de um sistema eletrônico é a aproximação da densidade local (Local Density Approximation - LDA). Nesta aproximação, a energia de troca e correlação para um sistema de gás de elétrons não homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$ no ponto \vec{r} é assumida igual á energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade.

A aproximação é feita considerando que o sistema não homogêneo é dividido em células de pequenos volumes. Dentro destas células a energia é calculada considerando a densidade como sendo aquela de um gás homogêneo como ilustra a **Figura 2.5** [47].

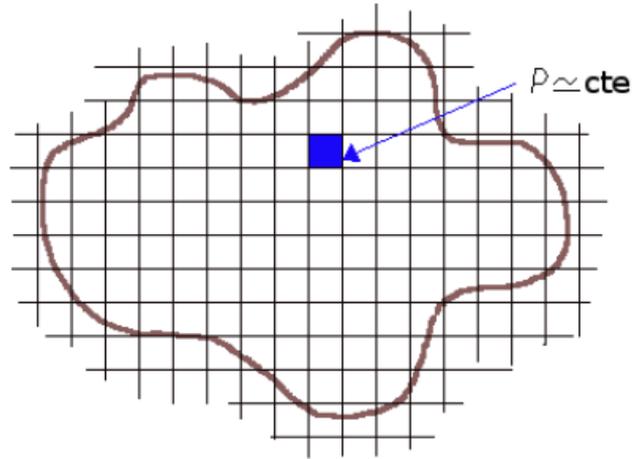


Figura 2.5: Representação esquemática da LDA

Assim, somando sobre todas as células, obtemos uma aproximação para o termo de troca e correlação do sistema como um todo.

Matematicamente, temos:

$$E_{xc}[\rho]^{LDA} = \sum_i v_{xc}[\rho] \left(\frac{N_i}{V_i} \right), \quad (2.49)$$

com

$$v_{xc}[\rho] = \frac{E_{xc}^{hom}[\rho]}{N}, \quad (2.50)$$

representando a energia de troca e correlação por partícula de um sistema homogêneo e,

$$\rho_i = \frac{N_i}{V_i}, \quad (2.51)$$

a densidade eletrônica de cada célula.

No limite para $N_i \rightarrow 0$, $V_i \rightarrow 0$ e, consequentemente, $\rho_i \rightarrow \rho$, pode-se escrever a energia de troca e correlação como:

$$E_{xc}[\rho]^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) (\epsilon_x(\rho) - \epsilon_c(\rho)) d\vec{r}. \quad (2.52)$$

O termo $\epsilon_{xc}(\rho)$ pode ser dividindo em duas partes, uma que é a contribuição do termo de troca e a outra parte que é a contribuição do termo de correlação. A parte de troca é obtida a partir de um sistema de densidade ρ de um gás de elétrons homogêneo:

$$\epsilon_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.53)$$

O termo de correlação não pode ser determinado exatamente, nem mesmo no caso de gás de elétrons homogêneo. Diversas parametrizações são usadas para determinar este termo, uma delas é a de Ceperley e Alder [48].

Se a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ for fortemente não uniforme, o cálculo para a energia de troca e correlação usando a densidade de um gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. É conveniente expressar a ϵ_{xc} em termo da Aproximação do Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation - GGA) da densidade de carga total:

$$E_{xc}[\rho]^{GGA} = \int f(\rho, \nabla\rho) d\vec{r}, \quad (2.54)$$

onde $\nabla\rho$ é o gradiente da densidade.

A função f é parametrizada analiticamente. Uma das parametrizações utilizadas é a proposta por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [49], onde

$$E_{xc}[\rho]^{GGA} = \int \rho(\vec{r})\epsilon_x(\rho)F_{xc}(r_S,\zeta,S)d\vec{r}. \quad (2.55)$$

O termo $\epsilon_x(\rho)$ é obtido para o gás de elétrons homogêneo do mesmo modo que na aproximação LDA e $F_{xc}(r_S,\zeta,S)$ é uma função que inclui o termo de correlação. O parâmetro r_s é o raio de Wigner-Seitz, ζ a polarização relativa de spin e S é um fator que depende do gradiente da densidade eletrônica e é dado por:

$$S = \frac{|\nabla\rho|^{1/2}}{2(3\pi^2)}\rho^{4/3}. \quad (2.56)$$

2.4.5 Os Pseudopotenciais

De modo geral, apenas os elétrons de valência participam das ligações químicas e determinam as propriedades de cada material. Então, é conveniente considerar apenas estes elétrons na descrição de um cristal. Desta forma, podemos pensar no átomo dividido em duas regiões: (i) região do caroço, composta pelo núcleo atômico e pelos elétrons mais internos do átomo; (ii) e a região de valência, composta pelos elétrons mais afastados do núcleo. Esta possibilidade é a base para a aproximação dos pseudopotenciais e permite reduzir a complexibilidade envolvida nos cálculos de estrutura eletrônica, uma vez que remove o problema da descrição explícita dos elétrons do caroço iônico.

Considerando que o potencial efetivo de Kohn-Sham seja esfericamente simétrico, podemos separar a função de onda em uma parte radial e outra parte esférica

$$\psi(\vec{r}) = R(\mathbf{r})Y(\theta,\phi) \quad (2.57)$$

onde $R(\mathbf{r})$ é a parte radial de ψ e $Y(\theta, \phi)$ são harmônicos esféricos. Resolvendo a equação 2.57 para a parte radial obtemos

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{PS}^l(\rho, \mathbf{r}) \right] r R_{nl}(\mathbf{r}) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (2.58)$$

onde V_{PS} é o potencial de um elétron, dado por

$$V_{PS}(\rho, \mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho, \mathbf{r}] + V_{xc}[\rho, \mathbf{r}], \quad (2.59)$$

onde $-\frac{Z}{r}$ representa a interação eletrostática elétron-núcleo, $V_H[\rho, \mathbf{r}]$ o potencial de Hartree e $V_{xc}[\rho, \mathbf{r}]$ o potencial de troca e correlação.

Hamann, Schluter e Chiang propuseram uma lista de condições que devem ser satisfeitas para se obter um bom pseudopotencial [50];

1. A pseudofunção de onda de valência gerada a partir do pseudopotencial não deve conter nós, assegurando uma forma suave para a pseudofunção;
2. Os autovalores ϵ_i obtidos para os estados de valência atômicos devem ser idênticos aos autovalores ϵ_i^{PS} obtidos com o pseudopotencial;
3. As pseudofunções de onda radial (PS) calculadas, devem ser iguais à função de onda radial real, calculada usando todos os elétrons (ALL), a partir de um dado raio de corte r_c (**Figura 2.6**);
4. A densidade de cargas na região $r < r_c$ deve ser igual para a pseudofunção de onda (PS) e para a função de onda real (ALL)

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{ALL}|^2 r^2 dr; \quad (2.60)$$

5. A derivada do logaritmo da pseudofunção de onda e da função real e suas respectivas primeiras derivadas para a energia são iguais para $r > r_c$.

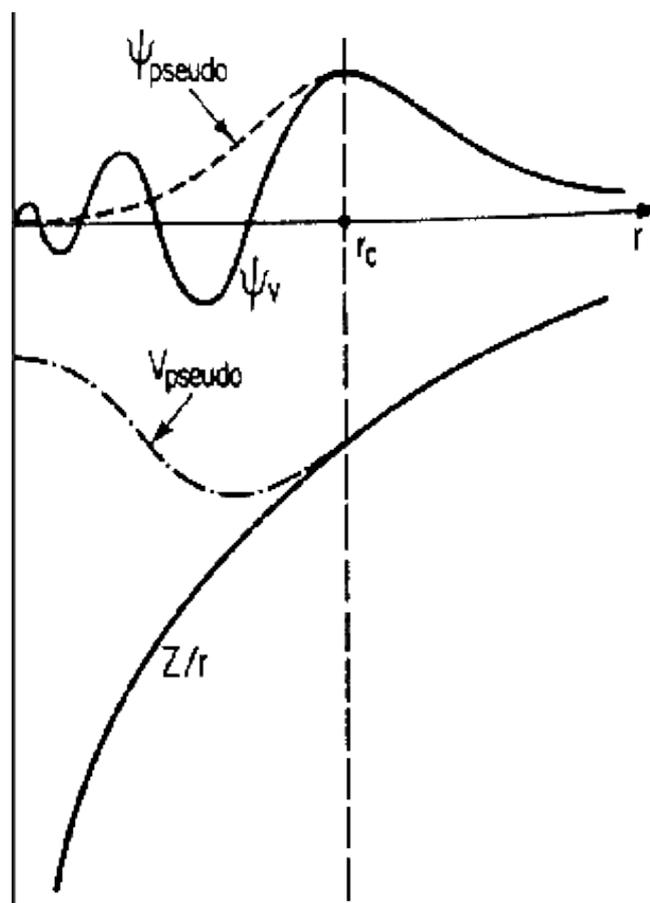


Figura 2.6: Ilustração esquemática do pseudopotencial e pseudofunção de onda (linha tracejada) e do potencial e função de onda real (linha sólida)

Portanto, analisando as propriedades descritas acima vemos que, os pseudo-orbitais são corretos na região fora de r_c , onde estão os átomos responsáveis pelas ligações químicas. E o potencial fora de r_c também é correto, já que o potencial fora de uma distribuição de cargas esfericamente simétrica depende apenas da carga dentro da esfera. A forma de se construir um pseudopotencial obedecendo a conservação da norma não é a única, não existindo, portanto, um melhor pseudopotencial para um dado elemento químico, e sim, melhores escolhas para determinado uso do pseudopotencial. Precisão e transferibilidade geralmente, levam à escolha de um raio de corte r_c pequeno e potenciais "duros", pois

é necessário descrever a função de onda da melhor forma possível na região próxima ao átomo. Por outro lado, pseudofunções mais suaves são obtidas escolhendo um raio de corte maior e potenciais "suaves", e desta forma é necessário usar um menor número de funções de base para gerar o pseudopotencial. Para cada caso, portanto, é necessário testar o pseudopotencial analisando as propriedades do material ou elemento ao qual ele está sendo aplicado se estão sendo bem descritas.

Uma vez obtida a pseudofunção de onda, o pseudopotencial é obtido invertendo a equação 2.58, resultando em:

$$V^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)]. \quad (2.61)$$

Este potencial não possui singularidades (para $r \neq 0$), já que a pseudofunção de onda não apresenta nós. O potencial da forma calculada em 2.61 é chamado de pseudopotencial blindado, ou atômico, que inclui os potenciais de Hartree (V_H) e de troca e correlação (V_{xc}) dos elétrons de valência na configuração atômica em que foi gerado. Para que o pseudopotencial possa ser aplicado em diferentes ambientes, ou seja, serem transferíveis, é necessário calcular o pseudopotencial iônico, assumindo que os elétrons de caroço e de valência possam ser desacoplados no cálculo do potencial de troca e correlação. Assim, o potencial iônico é escrito como:

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_l^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{ps}(r). \quad (2.62)$$

Um ponto importante no uso de pseudopotenciais é fazer a função de onda o mais suave possível, o que permite usar poucas funções de base para gerar o pseudopotencial. Um pseudopotencial suave permite uma rápida convergência no cálculo da energia total do sistema, e portanto uma rápida convergência das propriedades do sistema. Um destes métodos foi proposto por Troullier e Martins [51], o qual permite gerar pseudopotenciais suaves. Este método foi usado neste trabalho para a realização dos nossos cálculos.

Pseudopotencial de Troullier-Martins

O método proposto por Troullier e Martins [51] é uma generalização do procedimento de Kerker [52], o qual propôs um método de dar continuidade a pseudofunção de onda na região limitada por um raio de corte r_c através de funções analíticas, que se comportam com r^l para r pequeno e não possui nós. A pseudofunção é escrita como:

$$R^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{ALL}(r), & \text{se } r \geq r_c \\ r^l \exp[p(r)], & \text{se } r < r_c \end{cases}, \quad (2.63)$$

onde $p(r)$ é um polinômio. Desta forma, usando a equação 2.61 podemos escrever o potencial blindado como:

$$V_{blin}^{ps}(r) = \begin{cases} V^{ALL}(r), & \text{se } r \geq r_c; \\ \epsilon_l + \frac{(l+1)p'(r)}{r} + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2}, & \text{se } r < r_c. \end{cases}, \quad (2.64)$$

Troullier e Martins descreveram, então, a parte radial da pseudofunção de onda por um polinômio de ordem seis em r^2 , escrito como:

$$p(r) + C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12}. \quad (2.65)$$

Os sete coeficientes do polinômio são determinados de acordo com as seguintes condições:

1. A norma é conservada para a região interior a r_c ;
2. deve haver continuidade das quatro primeiras derivadas da pseudofunção de onda em r_c ;
3. O pseudopotencial blindado deve ter curvatura nula na origem.

Através destas condições podemos obter o número necessário de equações para que se possa determinar os sete coeficientes do polinômio. Usando a equação 2.62 podemos obter o potencial iônico, usado nos cálculos de estrutura eletrônica desejado.

2.4.6 Funções Base

As funções de Kohn-Sham de um determinado sistema podem ser expandidas em um conjunto de funções-base ou combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO) [53].

As funções-base mais utilizadas são as ondas planas e os orbitais do tipo gaussianos e as funções de Slater. Para sistemas cristalinos as funções base mais apropriadas são as ondas planas que reproduzem as condições periódicas de contorno em cálculos de estrutura eletrônica. Entretanto, estas funções de onda apresentam uma grande desvantagem, pois é necessário um grande número de ondas planas para descrever as propriedades eletrônicas [47].

Uma maneira de aumentar a eficiência computacional no estudo de sistemas complexos é desenvolver métodos que utilizam escalonamento linear. Nestes métodos é fundamental ter funções de base localizadas e, além disso, é necessário levar em conta dois aspectos importantes: o número de funções de base por átomo e o tamanho da região de localização destas funções.

As funções base do tipo gaussianas são eficientes para integração eletrônica. Este tipo de base pode ser aplicada para a maioria dos elementos da tabela periódica.

Um outro tipo de funções base são orbitais atômicos numéricos, que são mais flexíveis que os orbitais do tipo gaussiano. A localização das funções base são asseguradas pela imposição de uma condição de contorno, pela adição de um potencial de confinamento ou pela multiplicação de orbitais de átomos livres por uma função de corte. Desta forma, descreve-se três principais características para o conjunto de base orbitais atômicos: tamanho, alcance e a forma radial.

Orbitais Atômicos Numéricos

Os orbitais de Kohn-Sham, ϕ_{KS} , podem ser expandidos em funções de base φ , que são os orbitais pseudoatômicos. Por sua vez, estes orbitais são expandidos em outras funções, as funções gaussianas que são representadas pelos seus expoentes zeta (ζ). Cada orbital

é expandido em uma combinação linear de ζ , o que nos fornece uma maior liberdade variacional para o nosso problema, assim

$$\varphi = \sum_i c_i \zeta_i. \quad (2.66)$$

O número de ζ dá nome a base atômica, no SIESTA. Uma única função ζ constitui uma *single* ζ (*SZ*), duas funções ζ constituem uma *double* ζ (*DZ*), e assim sucessivamente. As bases menos rigorosas (por exemplo *SZ*) tornam os cálculos mais rápidos. Bases mais rigorosas demandam um esforço computacional maior, porém a precisão é melhorada.

A base *SZ* é também conhecida como base mínima pois possui apenas uma função radial por momento angular e somente para aqueles momentos angulares que estão na valência do átomo isolado. Neste sentido é uma base mínima pois requer um pequeno número de funções para descrever os elétrons de um átomo. Com esta base pode-se realizar cálculos rápidos em sistemas com um grande número de átomos, assim é possível ter uma noção geral acerca das tendências qualitativas das ligações químicas e também uma boa descrição das bandas de valência. Entretanto, essa base é muito rígida para ser usada em outros cálculos que necessitam uma maior flexibilidade, tanto na parte radial quanto na parte angular. Partindo de uma base *SZ*, pode-se obter uma melhor descrição da parte radial adicionando uma segunda função para cada momento angular. Dessa forma obtém-se uma base *DZ*.

Funções que correspondem a um momento angular superior podem ser adicionadas às funções de base, para garantir flexibilidade aos orbitais dos elétrons de valência quando estes formam ligações químicas. Estas funções são chamadas de funções de polarização.

2.4.7 Códigos Computacionais

Para a simulação das estruturas de carbono amorfo utilizamos o método MC com o potencial de Tersoff implementado em um código desenvolvido em nosso grupo. Os

parâmetros utilizados por este código podem ser encontrado em [54].

Este programa permite calcular diversas propriedades do sistema estudado: energia por sítio, distribuição radial de pares, distribuição angular, coeficiente de dilatação termica, *bulk modulus*, etc.

Para a simulação das nanoestruturas amorfas hidratadas, utilizamos o método MC com o potencial de L-J mais o termo de Coulomb implementado no programa DICE [55].

Os cálculos das propriedades eletrônicas foram feitas utilizando o código SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms)[56], escrito em Fortran 90.

O SIESTA utiliza a formulação de Kohn-Sham para a autoconsistência do método da DFT, dentro da aproximação local da densidade (LDA) ou do gradiente generalizado (GGA) para o termo de troca e correlação. Este código utiliza ainda pseudopotenciais de norma conservada e um conjunto de funções bases de combinação linear numérica de orbitais atômicos, as quais incluem multiplet (mais de uma função por momento angular) e orbitais polarizados.

Dentro da teoria do pseudopotencial de norma conservada, os elementos da matriz do Hamiltoniano correspondem à energia cinética e ao potencial de Kleinman- Bylander [57], que envolve integrais de dois centros que são calculados no espaço recíproco do *grid*. Aqueles correspondentes ao termo de Hartree, potencial não local e o termo de troca e correlação, são calculados sobre o espaço real do *grid*. O tamanho do *grid* é controlado pela energia de corte, E_{cut} que é a energia cinética máxima de ondas planas que podem ser representadas no *grid*. O pseudopotencial utilizado nesse estudo foi gerado a partir do programa ATOM [58].

2.4.8 Detalhes Computacionais Específicos

Para gerar as nanoestruturas amorfas e para estudar as suas propriedades estruturais, utilizamos um programa desenvolvido pelo grupo. Este programa utiliza o método MC

juntamente com o potencial de Tersoff para descrever as interações entre os constituintes dos sistemas gerados. O estudo dessas estruturas em meio aquoso, foi estudado com a utilização do programa DICE [55]. Utilizamos o programa SIESTA [56] para estudar a estrutura eletrônica das nanoesferas isoladas e com a primeira camada de solvatação.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Este capítulo está dividido em duas partes: Uma contendo os resultados e discussões dos resultados obtidos por meio de um potencial interatômico clássico e a outra parte contendo os resultados e discussões das propriedades eletrônicas dos sistemas estudados.

3.1 Resultados Clássicos

Nesta seção iremos apresentar e discutir as propriedades energéticas e estruturais dos sistemas amorfos isolados e em solução aquosa. Faremos uma comparação entre as propriedades estruturais das soluções com as propriedades da água pura nas mesmas condições de temperatura e pressão. Faremos uma comparação também entre as propriedades das soluções contendo nanoesferas com diferentes valores de densidade. Antes de apresentar as propriedades obtidas, discutiremos os métodos utilizados para gerar os sistemas.

3.1.1 Geração das Nanoesferas Amorfas

Inicialmente, geramos um sistema cristalino em uma caixa cúbica de aresta igual a 2,497 nm contendo 2744 átomos de carbono, à temperatura ambiente (300 K), com os

átomos, inicialmente, dispostos em uma estrutura de diamante (hibridização sp^3). Este sistema é ilustrado na **Figura 3.1**.

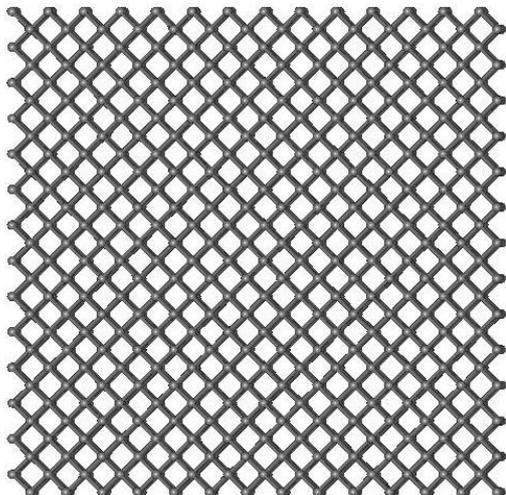


Figura 3.1: Sistema cristalino tipo diamante contendo 2744 átomos de carbono.

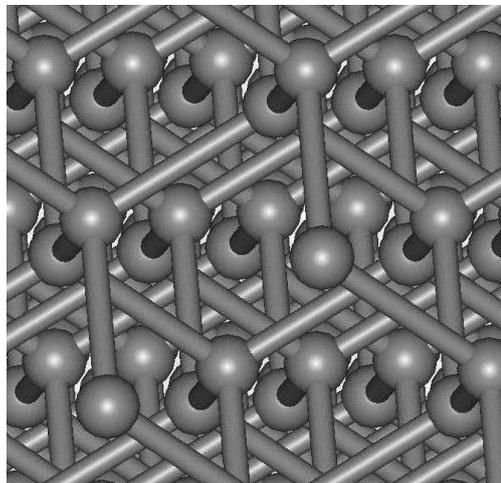


Figura 3.2: Átomos e ligações das estruturas cristalinas com hibridização tipo sp^3 .

Variando o tamanho da aresta da caixa que continha o sistema inicial, geramos cinco novos sistemas cristalinos com diferentes densidades à temperatura ambiente. O primeiro sistema foi obtido a partir de um acréscimo de 5% no valor do comprimento das arestas da caixa que continha o sistema inicial, o segundo sistema foi obtido a partir de um aumento de 10%, o terceiro, de 15%, o quarto, de 20% e o quinto, um aumento de 25% do valor da aresta da caixa que continha o sistema inicial. Cada um desses sistemas foram aquecidos de 100 em 100 K de forma a superar o ponto de fusão destas estruturas, permanecendo no estado líquido por 5000 passos de Monte Carlo. A partir de um resfriamento lento foram obtidas cinco sistemas amorfos formados por átomos de carbono (SAC), na temperatura ambiente, sendo que o primeiro sistema (SAC1), teve um valor de densidade $d_1 = 2,31 \text{ g/cm}^3$, o segundo (SAC2), $d_2 = 2,23 \text{ g/cm}^3$, o terceiro (SAC3), $d_3 = 2,18 \text{ g/cm}^3$, o quarto (SAC4), $d_4 = 2,12 \text{ g/cm}^3$ e o quinto (SAC5), $d_5 = 2,11 \text{ g/cm}^3$. Esses sistemas estão representados nas **Figuras 3.3 – 3.7**.

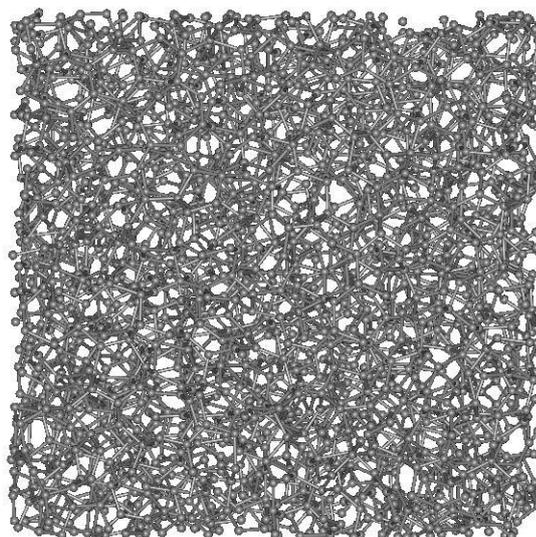


Figura 3.3: Sistema amorfo de carbono com densidade $d = 2,31 \text{ g/cm}^3$ (SAC1).

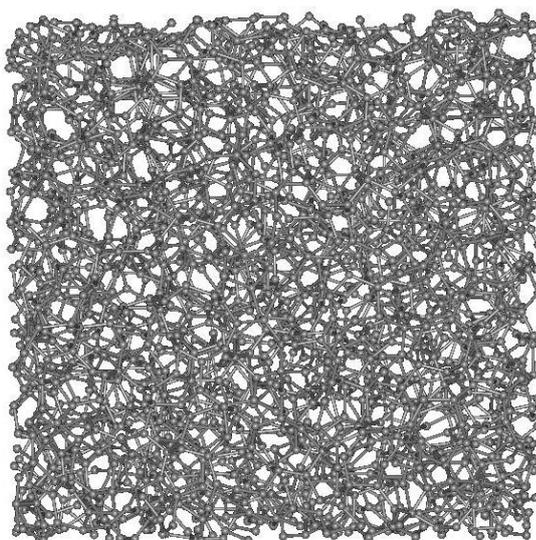


Figura 3.4: Sistema amorfo de carbono com densidade $d = 2,23 \text{ g/cm}^3$ (SAC2).

A partir da análise da coordenação média, analisamos as ligações formadas entre os átomos de carbono desses sistemas. A **Tabela 3.1** mostra os tipos de ligações dos sistemas em porcentagem. Vemos nesta tabela que há uma predominância do tipo de hibridização sp^2 : 66,22% para o SAC1, 79,59% para o SAC2, 88,76% para o SAC3, 93,91% para o

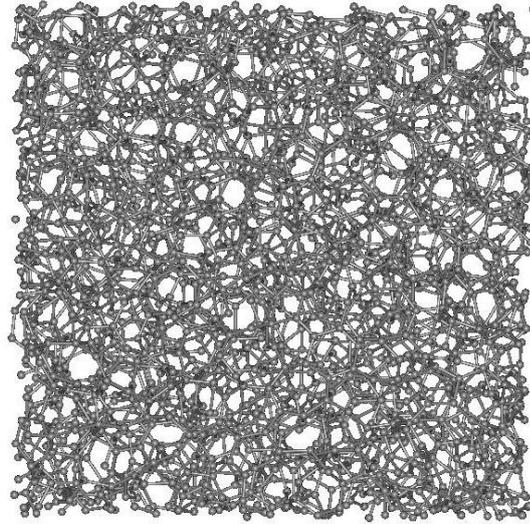


Figura 3.5: Sistema amorfo de carbono com densidade $d = 2,18 \text{ g/cm}^3$ (SAC3).

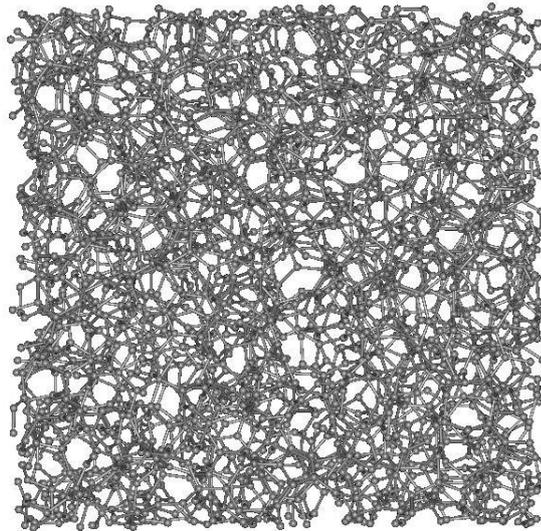


Figura 3.6: Sistema amorfo de carbono com densidade $d = 2,12 \text{ g/cm}^3$ (SAC4).

SAC4 e 96,28% para o SAC5. Observamos que à medida que a densidade do sistema diminui, há um aumento na quantidade de ligações sp^2 e uma diminuição na quantidade de ligações sp^3 [59]. Isto se deve ao fato dos átomos que pertencem aos sistemas de maior densidade possuírem uma quantidade maior de coordenação média, de tal maneira que, os sistemas mais denso possuam uma maior quantidade de ligações sp^3 e à medida que a

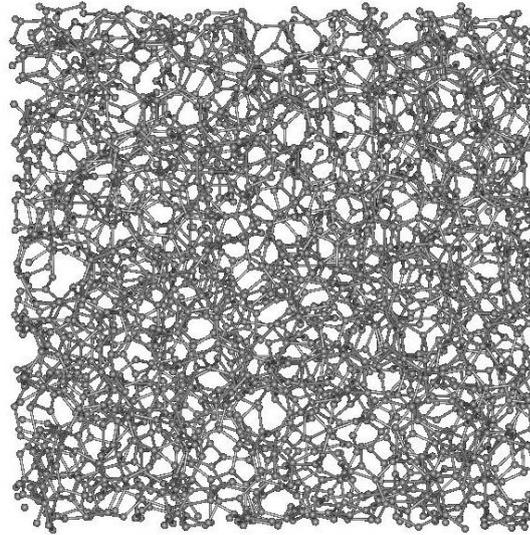


Figura 3.7: Sistema amorfo de carbono com densidade $d = 2,11 \text{ g/cm}^3$ (SAC5).

densidade desses sistemas diminua, parte dessas ligações sp^3 se transforma em ligações do tipo sp^2 .

hibrid.	SAC1	SAC2	SAC3	SAC4	SAC5
sp (%)	-	-	-	0,04	0,04
sp^2 (%)	66,22	79,59	88,76	93,91	96,28
sp^3 (%)	33,78	20,41	11,22	6,05	3,68

Tabela 3.1: Quantidade em porcentagem do tipo ligações nos sistemas amorfos.

As nanoesferas foram obtidas cortando os sistemas amorfos, a partir do centro da caixa cúbica, em um raio de 0,9 nm. Desta forma, obtivemos cinco nanoesferas amorfas de carbono: NAC1, NAC2, NAC3, NAC4 e NAC5. Nas Figuras 3.8 – 3.12, estão mostradas as estruturas das nanoesferas obtidas.

Após gerar essas estruturas, submetemos as mesmas a um tratamento térmico, onde a temperatura foi elevada até 1000 K, e depois resfriada a 300 K. Nesse tratamento térmico as NAC's estavam no vácuo. Para simular o vácuo, colocamos essas estruturas em uma caixa grande, quando comparado com as dimensões das nanoesferas (O comprimento de cada aresta da caixa foi de 5,0 nm enquanto o diâmetro de cada nanoesfera foi de apro-

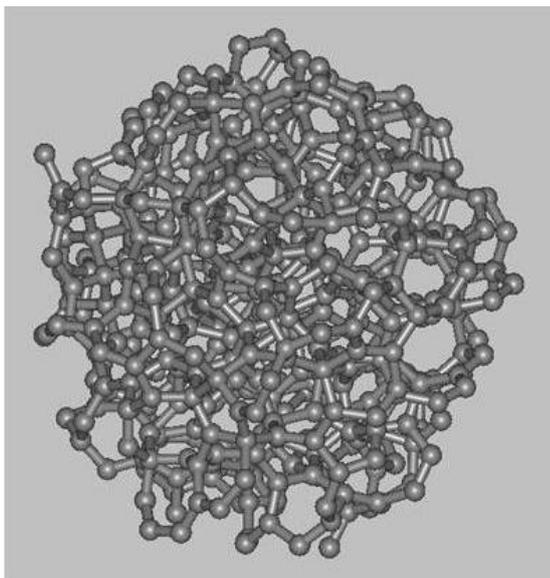


Figura 3.8: NAC1 com densidade $d = 2,16 \text{ g/cm}^3$ e 467 átomos de carbono.

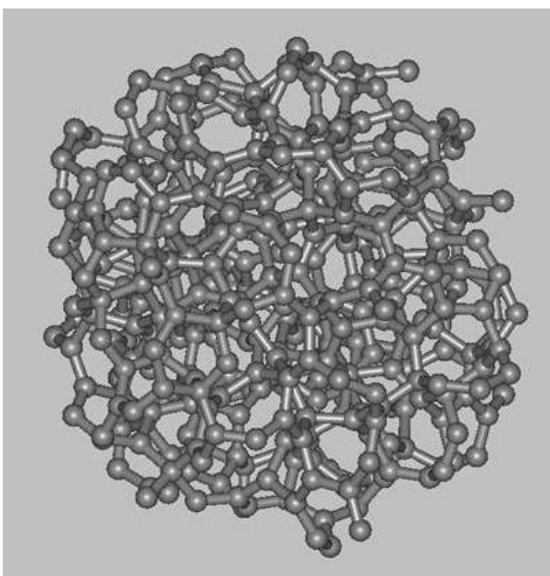


Figura 3.9: NAC2 com densidade $d = 2,00 \text{ g/cm}^3$ e 400 átomos de carbono.

ximadamente 1,8 nm). Após esse tratamento calculamos algumas de suas propriedades estruturais e energéticas.

A **Tabela 3.2** mostra a porcentagem das ligações das nanoesferas. Notamos que, ainda há uma predominância do tipo de hibridização sp^2 nesses sistemas: 55,03% para a

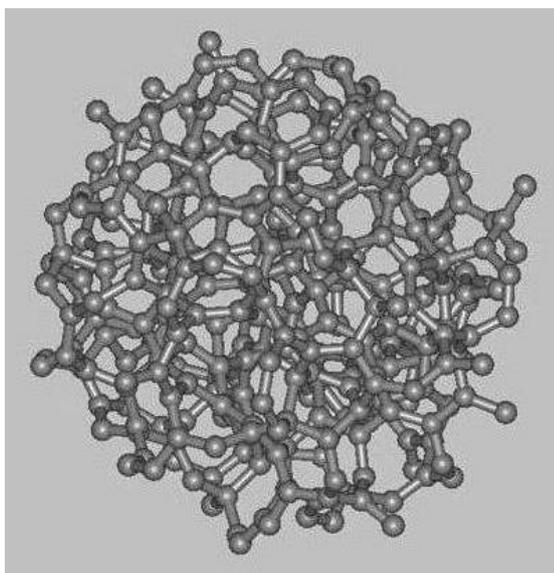


Figura 3.10: NAC3 com densidade $d = 1,84 \text{ g/cm}^3$ e 347 átomos de carbono.

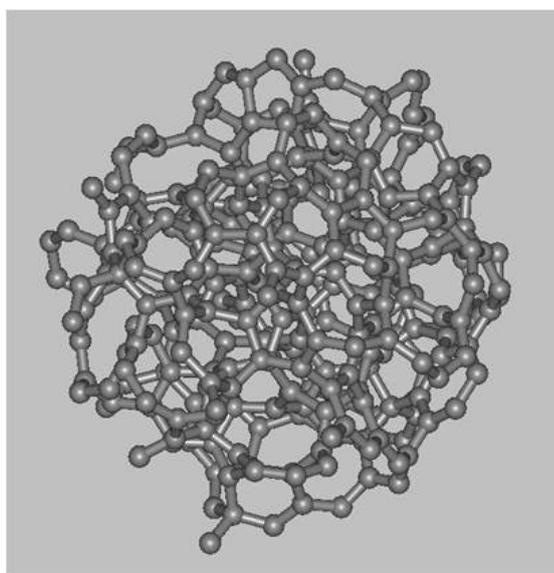


Figura 3.11: NAC4 com densidade $d = 1,79 \text{ g/cm}^3$ e 309 átomos de carbono.

NAC1, 59,00% para a NAC2, 63,11% para a NAC3, 59,87% para a NAC4 e 60,98% para a NAC5. Observamos também que à medida que a densidade do sistema aumenta, há uma diminuição na quantidade de ligações sp e um aumento na quantidade de ligações sp^3 .

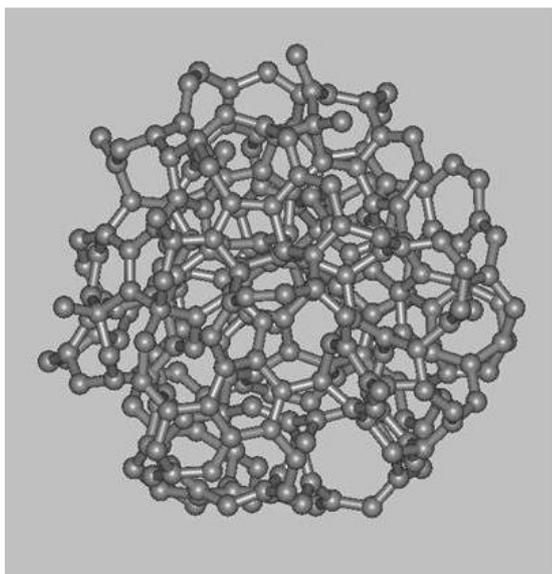


Figura 3.12: NAC5 com densidade $d = 1,72 \text{ g/cm}^3$ e 287 átomos de carbono.

Quando comparamos os valores da **Tabela 3.1** com os valores da **Tabela 3.2**, observamos que entre os sistemas amorfos e as nanoesferas houve um aumento na quantidade de ligações com hibridização sp e uma diminuição no valor da densidade das nanoesferas em relação aos correspondentes sistemas amorfos de origem. Esta diminuição se deve a dois motivos: ao efeito de superfície no momento da geração das nanoesferas e à relaxação a qual as nanoesferas foram submetidas após sua criação.

Aos SAC's impusemos condições periódicas de contorno de tal maneira que não houvesse nenhum surgimento de ligações pendentes devido ao efeito de superfície. As ligações pendentes nesses sistemas surgiram, exclusivamente, pelo tratamento térmico dos sistemas cristalino iniciais. Já com as NACs, as ligações pendentes se devem às ligações pré-existentes nos sistemas amorfos de origem, juntamente com as ligações pendentes derivadas da superfície de cada nanoesfera.

Analisamos a coordenação média de cada esfera e a energia média por sítio. A **Tabela 3.3** mostra os valores obtidos.

A partir da **Tabela 3.3** percebemos que a nanoesfera que possui a maior coordenação

Tabela 3.2: Quantidade em porcentagem do tipo ligações nas nanoesferas amorfos.

hibrid.	NCA1	NCA2	NCA3	NCA4	NCA5
sp (%)	25,05	27,50	29,68	35,28	35,54
sp^2 (%)	55,03	59,00	63,11	59,87	60,98
sp^3 (%)	19,91	13,50	7,20	4,85	3,48

Tabela 3.3: Propriedades energéticas e estruturais das nanoesferas.

Coord. Média	Energia Média por Sítio (eV)	Nanoesfera
1,606	-6,338	NAC1
1,775	-6,304	NAC2
1,804	-6,302	NAC3
1,864	-6,166	NAC4
1,826	-6,179	NAC5

média e a maior energia média por sítio é a nanoesfera NAC4. Portanto, não houve um padrão entre o valor da densidade e energia média por sítio ou entre a densidade e a coordenação média de cada nanoesfera. Observamos ainda, na **Tabela 3.3**, que a nanoesfera com menor coordenação média é a nanoesfera com a maior densidade. Como a densidade desta nanoesfera é grande, quando comparamos com as outras, temos um maior número de átomos de carbono com ligações pendentes em sua superfície, fazendo assim, com que este sistema possua uma menor coordenação média.

3.1.2 Nanoesferas Amorfas em Meio Aquoso

Para preparar as nanoesferas em ambiente aquoso, selecionamos cinco nanoesferas com diferentes densidades analisadas anteriormente. Os sistemas foram formados com uma nanoesfera imersa em, aproximadamente, 2000 moléculas de água. Geramos, portanto, cinco soluções contendo, cada sistema, uma nanoesfera amorfa i.e., SNAC1, SNAC2, SNAC3, SNAC4 e SNAC5. Utilizamos uma aproximação de diluição infinita para investigar as propriedades estruturais de cada uma das nanoesferas totalmente hidratadas em condições ambientes.

Como discutido na seção 2.4, as interações entre as moléculas de água foram descritas usando o potencial de Lennard-Jones (LJ) acrescido de um termo Coulombiano (modelo SPC/E) [21]. No caso das interações entre a água e a nanoestrutura, utilizamos apenas o potencial LJ [60]. Os parâmetros de LJ para os átomos de carbono em água utilizados são encontrados em [55]. Nestas simulações utilizamos o programa DICE que emprega o método Monte Carlo junto com o algoritmo de Metropolis para simulações de líquidos. Para comparar os efeitos estruturais das nanopartículas no líquido, comparamos as propriedades da solução com as propriedades da água líquida. Calculamos as funções de distribuição radiais de pares e observamos uma reorganização das moléculas de água até a segunda camada de hidratação. A **Figura 3.13** mostra uma das soluções consideradas.

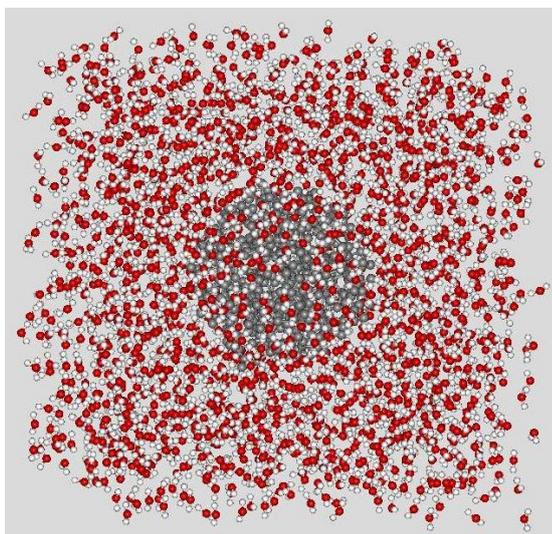


Figura 3.13: Solução contendo uma nanoesfera amorfa de carbono (SNAC).

3.1.3 Propriedades Estruturais

Calculamos as funções de distribuição radiais de distância entre os centro de massa da nanopartícula e as moléculas de água [$g_{\text{cm-cm}}(r)$]. Calculamos também as funções de distribuição radiais, $g(r)$, entre os átomos de oxigênio e oxigênio [$g_{\text{O-O}}(r)$], hidrogênio e hidrogênio [$g_{\text{H-H}}(r)$] e entre os átomos de hidrogênio e oxigênio [$g_{\text{O-H}}(r)$] da água. As

$g(r)$'s para cada sistemas foram comparadas entre si e para as $g_{O-O}(r)$, $g_{H-H}(r)$ e $g_{O-H}(r)$ das soluções, comparamos com as correspondentes $g(r)$'s da água pura. Os gráficos da **Figura 3.14** mostra a $g_{cm-cm}(r)$ das soluções estudadas.

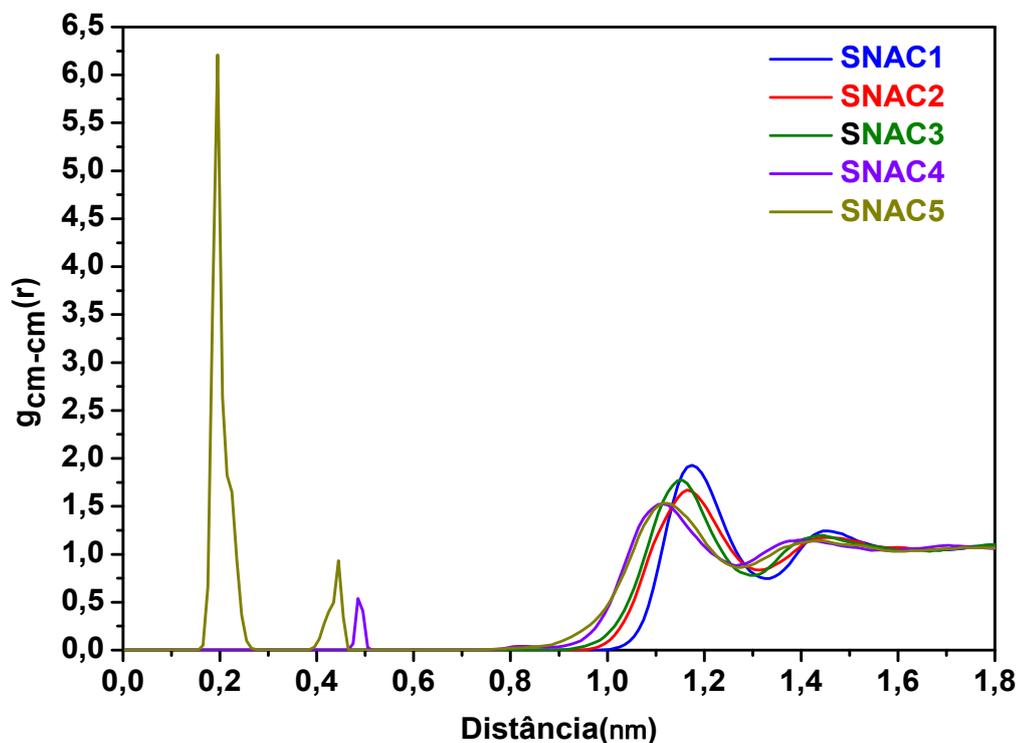


Figura 3.14: Comparação entre as funções radiais de pares entre o centro de massa das moléculas da água e o centro de massa das nanoesferas

Analisando as $g(r)$'s para os cinco sistemas, observamos que em todos os sistemas há a formação de estruturas organizadas até a segunda camada de solvatação. Observamos também que, algumas moléculas de água ficaram confinadas nas duas nanoesferas de menor densidade (sistemas NAC4 e NAC5). A nanoesfera com a maior quantidade de água confinada foi aquela de menor densidade (NAC5). A distância média do centro de massa de cada molécula de água confinada e o carbono mais próximo foi de, aproximadamente, 0,2 nm.

Calculamos a menor distância entre os átomos de carbono e o centro de massa das

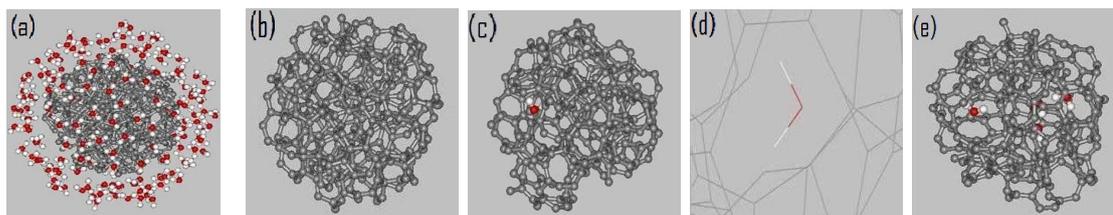


Figura 3.15: (a) NAC1 com a primeira camada de solvatação; (b) apenas NAC1 sem a primeira camada de solvatação; (c) NAC4 sem a primeira camada de solvatação; (d) molécula de água confinada na NAC4; (e) NAC5 sem a camada de solvatação e com as moléculas de água confinadas.

moléculas de água para cada sistema. A **Figura 3.16** mostra a menor distância média entre os átomos de carbono das nanopartículas e o centro de massa das moléculas de água. Observamos que essas distâncias aumentam à medida que a densidade do soluto aumenta. A menor distância se deu para o sistema SNAC5 ($\langle R_{\min} \rangle = 0,135$ nm) e a maior distância, para o sistema SNAC1 ($\langle R_{\min} \rangle = 0,175$ nm). Observamos que entre os sistemas com densidade $1,841$ g/cm³ (SNAC3) e o sistema com densidade $1,786$ g/cm³ (SNAC4), há uma mudança acentuada no valor do $\langle R_{\min} \rangle$. Esta mudança pode estar relacionada ao confinamento das moléculas de água. O sistema SNAC4, apresenta algumas moléculas de água confinadas nas nanopartículas, enquanto, o sistema SNAC3 não apresenta nenhuma molécula de água confinada na nanopartícula (**Figura 3.15**).

Calculamos, para cada sistema, a quantidade média de moléculas de água na primeira e segunda camada de solvatação via integração das $g(r)$'s. A **Figura 3.17**, mostra uma das soluções com a primeira e a segunda camada.

A quantidade de moléculas de água na primeira e na segunda camada de solvatação depende do valor da densidade de cada nanoesfera. Isto se deve à influência que as nanopartículas causam no ambiente aquoso, sendo que quando maior a densidade de cada nanoesfera, maior será esta influência. A quantidade de moléculas de água na primeira e segunda camada, para cada sistema, são mostradas na **Tabela 3.4**. Observamos que a quantidade de moléculas de água na primeira camada diminui com a diminuição da

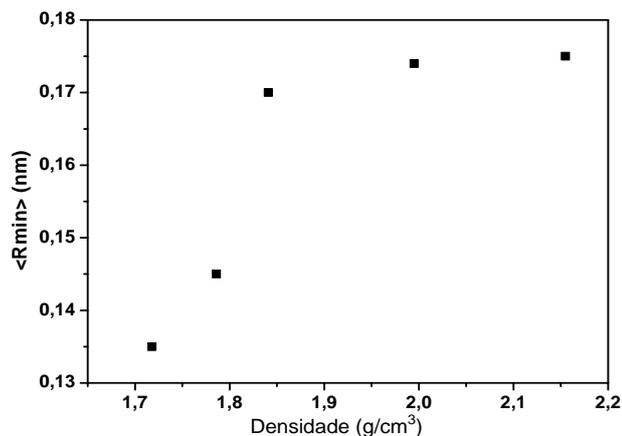


Figura 3.16: Menor distância entre os átomos de carbono e o centro de massa das moléculas de água em função da densidade de cada sistema.

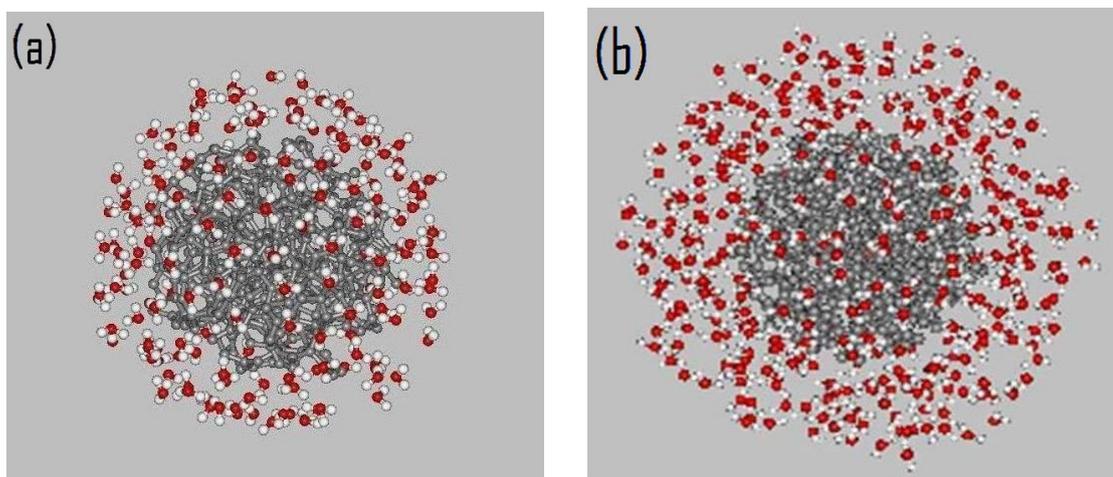


Figura 3.17: (a) Sistema SNAC1 com a primeira camada de solvatação; (b) SNAC1 com a primeira e segunda camada de solvatação.

densidade do soluto (183 moléculas de água para a SNAC1, 180 para a SNAC2, 177 para a SNAC3, 174 para a SNAC4 e 172 moléculas de água para a SNAC5), enquanto que, a quantidade de moléculas na segunda camada, aumenta com a diminuição da densidade (184 moléculas para a SNAC1, 190 para a SNAC2, 209 para a SNAC3, 221 para a SNAC4 e 250 moléculas de água para a SNAC5).

Observamos que quanto maior a densidade de cada nanoesfera, maior e mais definida

Tabela 3.4: Quantidades de moléculas de água na primeira e segunda camada de solvatação.

Sistema	# H ₂ O (1 ^a camada)	# H ₂ O (2 ^a camada)
SNAC1	183	184
SNAC2	180	190
SNAC3	177	209
SNAC4	174	221
SNAC5	172	250

serão as camadas de água ao redor de cada nanoesfera. Isto é explicado pela quantidade de átomos de carbono na superfície que interagem com os átomos de oxigênio da água. A espessura da primeira camada para cada sistema, independente do valor da densidade, apresentou valores iguais para os cinco sistemas com um valor de aproximadamente 0,2 nm. À medida que a densidade diminui, a influência na segunda camada de solvatação tende a diminuir. Devido a este motivo, a quantidade de moléculas de água na segunda camada de solvatação aumenta com a diminuição da densidade do soluto.

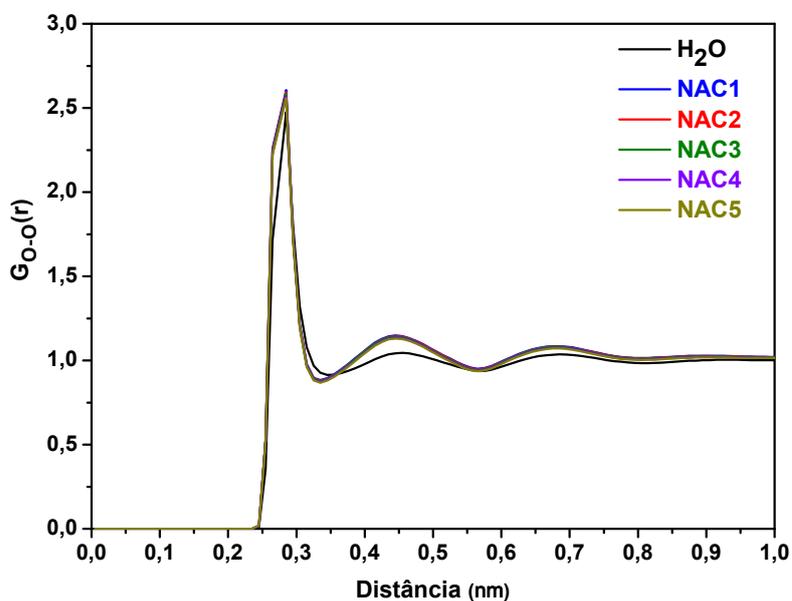


Figura 3.18: Comparação entre as funções radiais de pares entre os átomos de oxigênio das soluções e da água pura.

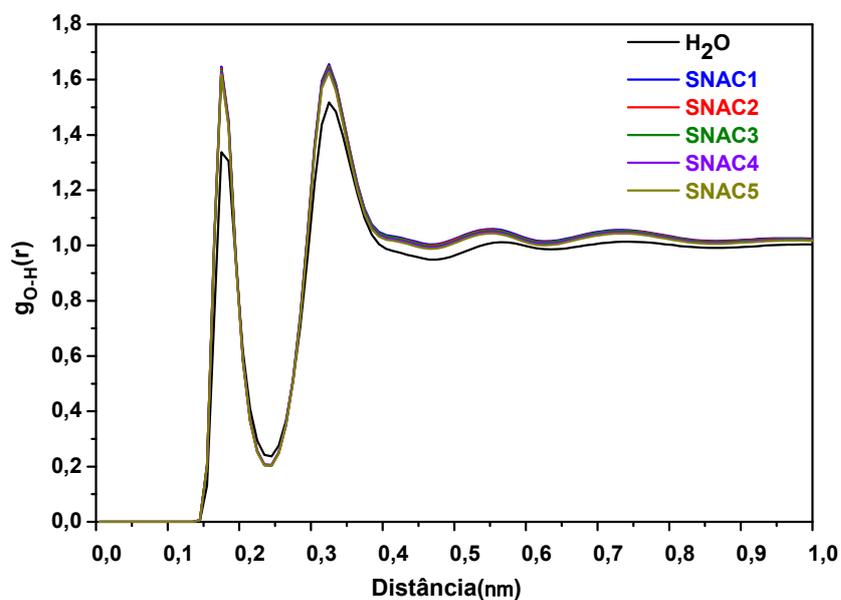


Figura 3.19: Comparação entre as funções radiais de pares entre os átomos de hidrogênio e oxigênio das soluções e da água pura.

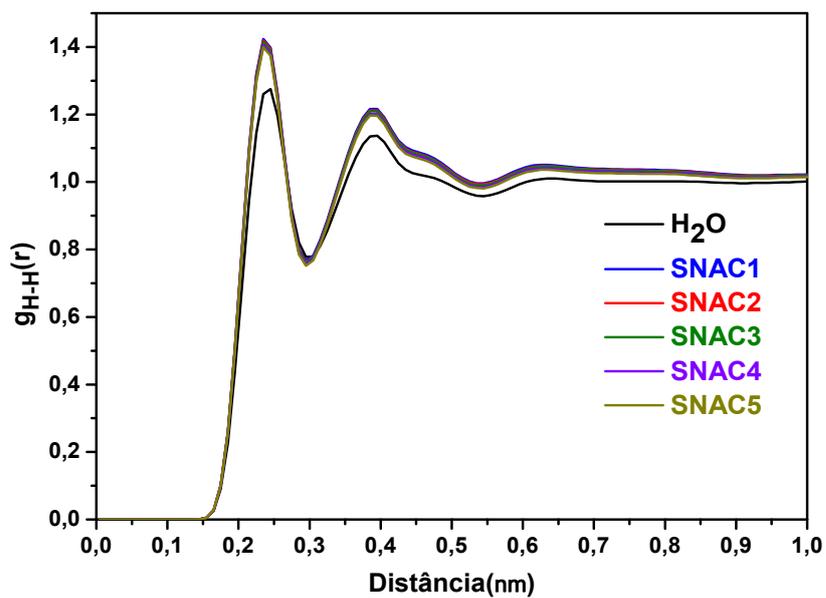


Figura 3.20: Comparação entre as funções radiais de pares entre os átomos de hidrogênio das soluções e da água pura.

Para analisar a mudança na estrutura da água comparamos as $g(r)$ s entre oxigênio - oxigênio, oxigênio - hidrogênio e hidrogênio - hidrogênio das soluções com o da água pura. Nas **Figuras 3.18 – 3.20** estão representadas essas $g(r)$ s. Os primeiros picos nas $g(r)$'s do gráfico da $g_{\text{H-H}}(r)$ e da $g_{\text{H-O}}(r)$, representam a $g(r)$ de uma mesma molécula, enquanto o segundo pico representa a $g(r)$ de uma certa molécula com a sua vizinha. A comparação das $g(r)$'s das soluções com as correspondentes da água pura, nos mostra que há uma pequena mudança nas propriedades estruturais da água na presença das moléculas amorfas.

Analisamos, também, as funções de distribuição radiais de pares entre os átomos de carbono das nanopartículas e os átomos de oxigênio e hidrogênio das moléculas de água da solução. Observamos que, na média, os átomos de hidrogênio estão mais próximos dos átomos de carbono da superfície das nanoesferas do que os átomos de oxigênio, ou seja, as moléculas da água possuem uma orientação que aproxima um dos átomos de hidrogênio e afasta os átomos de oxigênio com relação as nanopartículas [61]. Embora o potencial utilizado para descrever as interações entre as nanopartículas com as moléculas de água não consiga descrever esta interação, os resultados obtidos estão de acordo com os resultados esperados [61].

A maioria das ligações pendentes das nanoesferas se concentram na superfície, portanto, uma maior quantidade de cargas negativas se concentra nesta região. Como a carga dos átomos de hidrogênio é positiva e as dos átomos de oxigênio é negativa, a superfície das esferas irá atrair mais fortemente os átomos de hidrogênio mais próximo, enquanto que, haverá uma maior repulsão com relação aos átomos de oxigênios, fazendo assim, com que os átomos de hidrogênios estejam mais próximos da superfícies das nanopartículas.

3.2 Propriedades Eletrônicas

Nesta seção discutiremos as propriedades eletrônicas dos sistemas estudados. Avaliaremos a estabilidade das nanopartículas a partir do cálculo da energia de coesão de cada espécie e da energia de formação de cada nanoestrutura. A partir de cálculos de estrutura eletrônica, faremos uma análise da densidade de carga projetada nos orbitais atômicos, do nível de energia mais alto ocupado e do nível de energia mais baixo desocupado dos sistemas. Avaliaremos a transferência de carga entre as moléculas do sistema a partir da população de Mulliken [62]. As posições das partículas que foram utilizadas, são as mesmas utilizadas nos cálculos feitos com potenciais clássicos. A análise das propriedades eletrônicas será feita para as nanoesferas isoladas e para as nanoesferas com a primeira camada de solvatação. Para o cálculo da energia de coesão por átomo ($E_{\text{coes/atom}}$) e da energia de formação por átomo ($E_{\text{form/atom}}$), utilizamos as expressões dadas pelas equações 3.1 e 3.2 [63; 64]:

$$E_{\text{coes/atom}} = (E_T - \sum_i E_i)/M, \quad (3.1)$$

$$E_{\text{form/atom}} = (E_T - M\mu)/M, \quad (3.2)$$

onde E_T representa a energia total do sistema, E_i representa a energia do átomo i isolado, M representa a quantidade total de átomos no sistema e μ a energia por átomo em um sistema contendo átomos de carbono ligados na forma de diamante. A energia de coesão é uma forma de sabermos o quanto coeso o sistema está e a energia de formação nos diz o quanto de energia será necessário fornecer ou retirar de um sistema contendo átomos de carbono ligados na forma de diamante para transformá-lo em um sistema amorfo.

Tabela 3.5 mostra a energia de coesão por átomo e a energia de formação por átomo das NAC's, com a respectiva estequiometria (Est.).

Tabela 3.5: Energia de coesão/átomo e energia de formação das NAC's com sua respectiva estequiometria.

Sistema	Est.	$E_{\text{coes/atom}}$ (eV)	$E_{\text{form/atom}}$ (eV)
NAC1	C ₄₆₇	- 8,03	1,35
NAC2	C ₄₀₀	- 7,98	1,40
NAC3	C ₃₄₇	- 7,96	1,42
NAC4	C ₃₀₉	- 7,96	1,42
NAC5	C ₂₈₇	- 7,93	1,44

Nesta tabela observamos que o sistema de maior densidade (NAC1) possui a menor energia e o sistema de menor densidade (NAC5), a maior energia de coesão por átomo. Isto nos mostra que, quanto maior a densidade das nanoesferas amorfas, maior será sua estabilidade energética. A explicação para este resultado se deve ao fato, que com o aumento da densidade haverá uma maior quantidade de átomos de carbono ligados, tornando assim, um sistema mais coeso. Isto faz com que o sistema mais denso possua uma menor energia de coesão por átomo. Observamos ainda na **Tabela 3.5** que é preciso fornecer energia a um sistema contendo átomos de carbono ligados em uma estrutura de diamante para a formação das NAC's. Quanto menos densa a NAC que se deseja obter, uma maior quantidade de energia será necessária para a obtenção da NAC a partir de um sistema cristalino do tipo diamante.

Considerando a estrutura eletrônica obtida no nível da DFT com a aproximação GGA-PBE e a base DZP (Seção 2.5), analizaremos e discutiremos agora a estrutura eletrônica das nanoesferas utilizando a densidade eletrônica de estado (DOS) desses sistemas.

Para uma melhor compreensão e para identificar a contribuição para a DOS total dos orbitais de cada espécie química do sistema, utilizaremos também a densidade de estado projetada por orbital atômico (PDOS), com e sem polarização de spin. A DOS de um determinado sistema descreve o número de estado em cada nível de energia que pode ser ocupado [65]. Uma DOS alta, por exemplo, em um determinado nível de energia

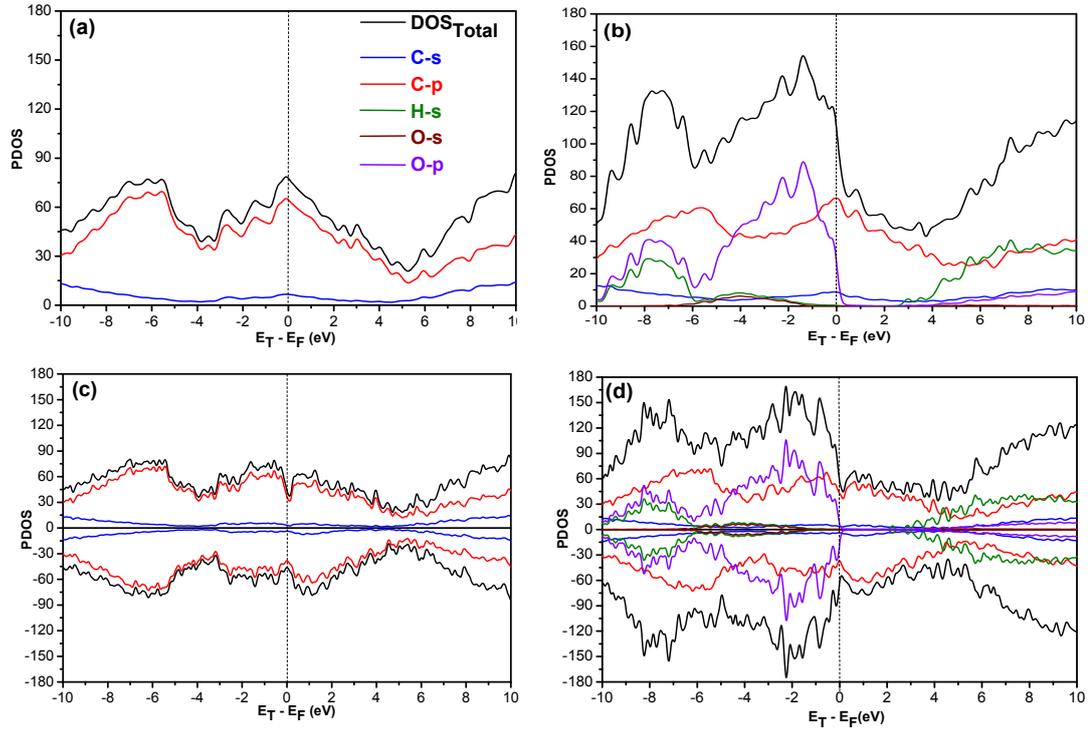


Figura 3.21: (a) PDOS da NAC1 sem polarização de spin;(b) PDOS da SNAC1 sem polarização de spin;(c) PDOS da NAC1 com polarização de spin; (d) PDOS da SNAC1 com polarização de spin.

específico, significa que existem muitos estados disponíveis que podem ser ocupados.

Para uma determinada banda n a DOS é definida como o número de estados eletrônicos de uma dada orientação de *spin* por unidade de energia:

$$g(\varepsilon) = \frac{dN(\vec{K})}{d\varepsilon_n}, \quad (3.3)$$

onde $N(\vec{K})$ é o número de estados permitidos para um determinado vetor de onda (\vec{K}) e n é o índice da banda [66]. Neste trabalho, a DOS foi calculada a partir dos níveis de Kohn-Sham, utilizando funções gaussianas centradas nestes níveis, com uma dispersão de 0,2 eV para as gaussianas.

A diferença entre o nível de energia mais alto ocupado (banda de valência) e o nível

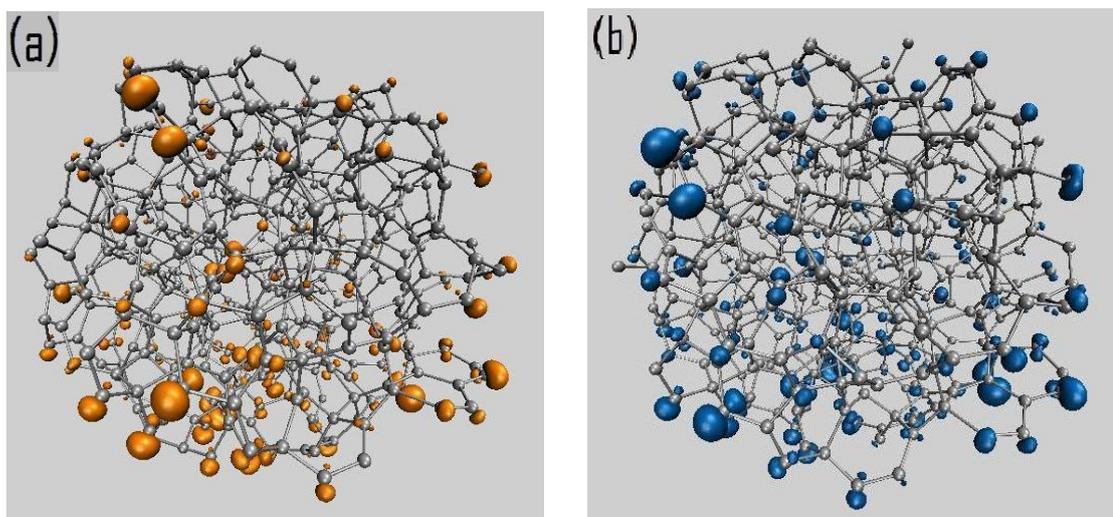


Figura 3.22: (a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a NAC1; (b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a NAC1.

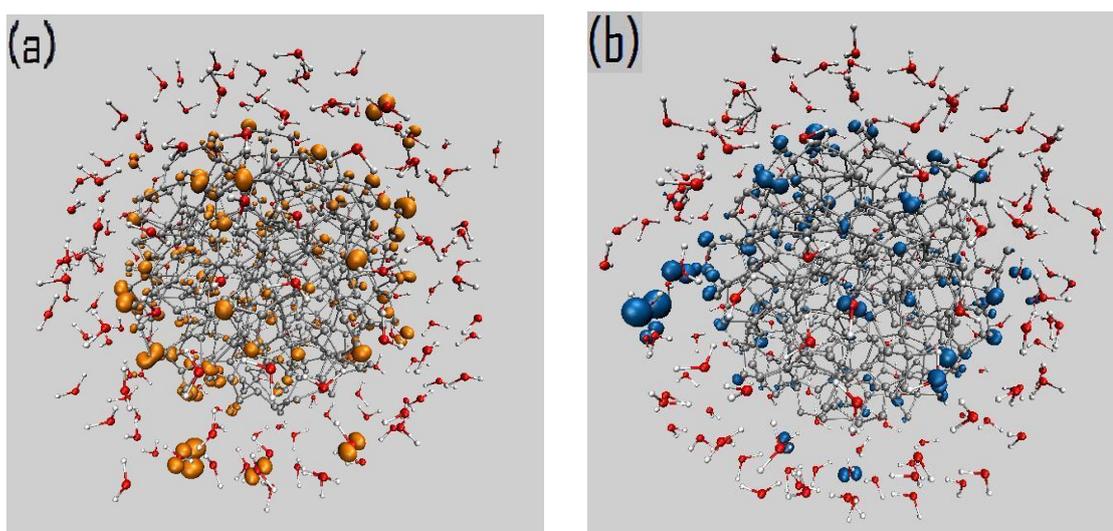


Figura 3.23: (a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a SNAC1; (b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a SNAC1.

de energia mais baixo desocupado (banda de condução) é chamado de *gap* de energia. A partir do conhecimento do valor do *gap* de uma determinada estrutura é possível saber se essa estrutura pode se comportar como um material isolante, como um material condutor

ou semicondutor. Os materiais isolantes possuem um *gap* largo, necessitando de grande energia para promover um elétron para a banda de condução. Os materiais condutores possuem *gap* de energia igual a zero e os semi-condutores possuem *gap* de energia na faixa de 0,1 a 5,0 eV [67].

A **Figura 3.21** (a) e (c) mostra a PDOS da NAC1. Vemos que este sistema tem um comportamento metálico e que, os orbitais que mais contribuem para a DOS total na região do nível de Fermi, são os orbitais *p* dos átomos de carbono.

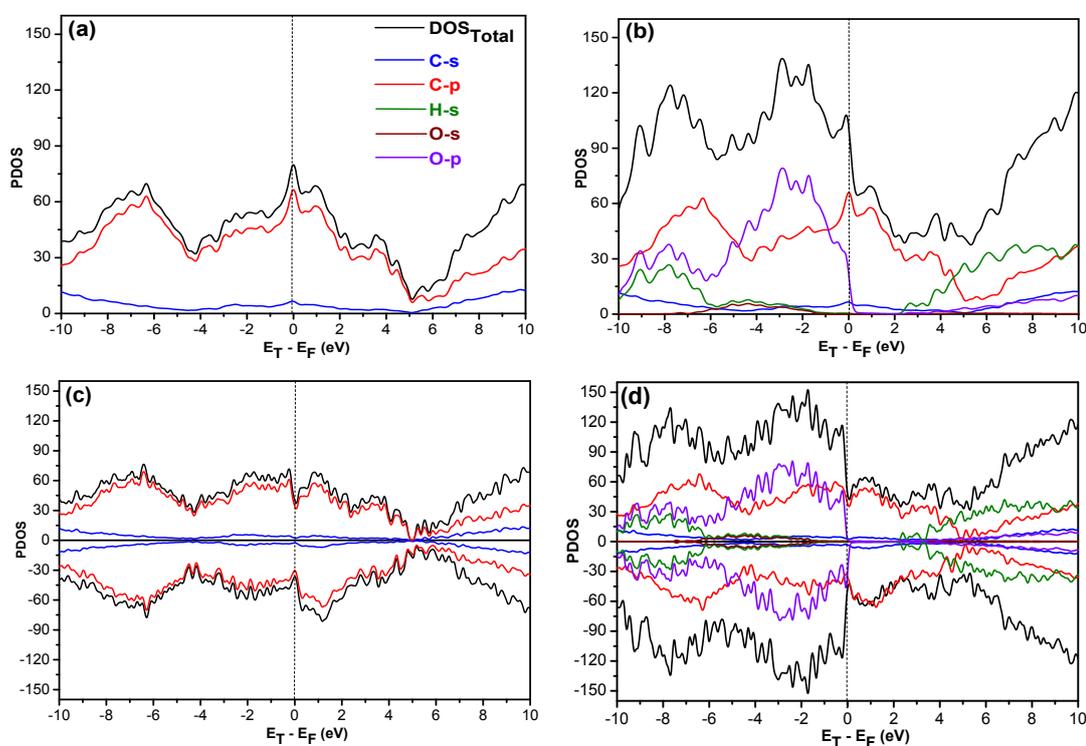


Figura 3.24: (a) PDOS da NAC2 sem polarização de spin;(b) PDOS da SNAC2 sem polarização de spin;(c) PDOS da NAC2 com polarização de spin; (d) PDOS da SNAC2 com polarização de spin.

Como mostrado na **Figura 3.22** (a) e (b), observamos que os átomos que mais contribuem para o último nível de energia ocupado (faixa de energia de $-1,0$ a $0,0$ eV) e para o nível mais baixo desocupado (faixa de energia de $0,0$ a $1,0$ eV), são os átomos

de carbono da superfície das nanoesferas. Este resultado é bastante coerente, devido ao fato dos átomos na região da superfície possuírem uma maior quantidade de ligações pendentes [10].

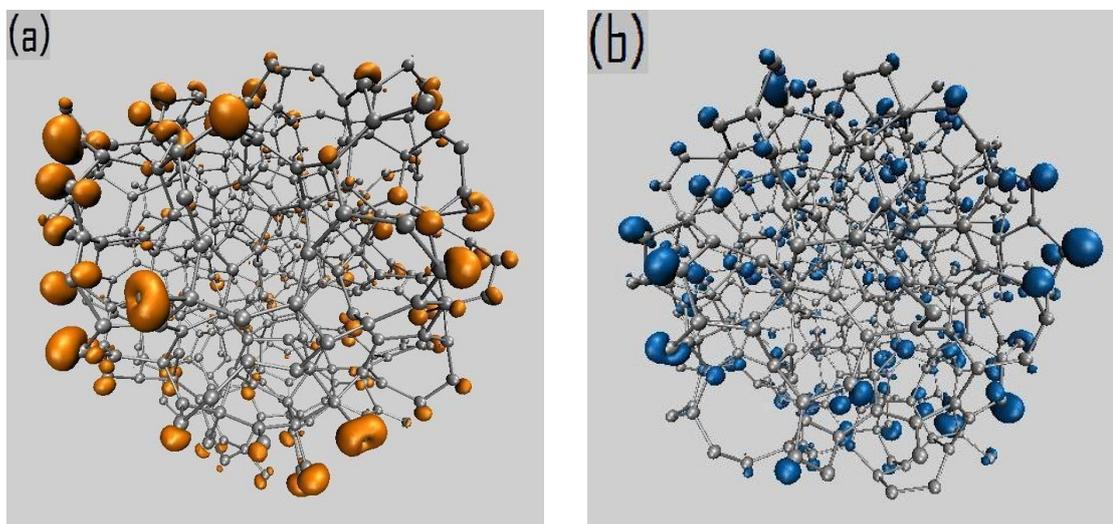


Figura 3.25: (a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a NAC2;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a NAC2.

Sabemos que ligações pendentes deslocam os níveis para regiões de energia mais alta. Neste caso, como temos muitos átomos com ligações pendentes, os níveis de energia desses orbitais formam uma banda semi ocupada. Este fato faz com que surja um pequeno pico na densidade de estado, próximo ao nível de Fermi. Podemos observar este pico na faixa de energia de $-0,5$ a $0,5$ eV no gráfico da PDOS (sem polarização de spin) da **Figura 3.21** (a) e (b), gerado pelo orbital p dos átomos de carbono. Quando analisamos as mesmas PDOS, porém, com polarização de spin, este pico some.

Isto acontece, devido o fato de termos agora uma separação dos estados com *spins up* e *spins down*. A contribuição para a PDOS dos *spin up* e *down* para a NAC1 é mostrado na figura 3.21 (c). Vemos que a contribuição dos *spin up* é diferente da contribuição dos *spins down*. A quantidade total de *spins* ($S = \sum s$, com $s = \pm \frac{1}{2}$) para a NAC1 foi igual a 17,42, ou seja, no sistema existe uma maior quantidade de *spins up* do que de *spins*

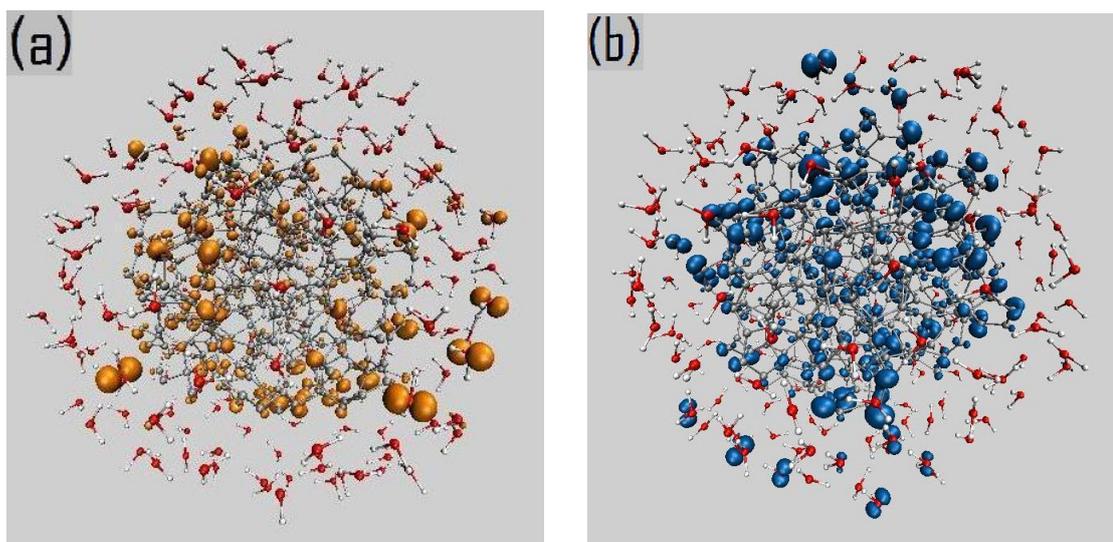


Figura 3.26: (a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a SNAC2; (b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a SNAC2.

down. Isto mostra que este sistema possui um caráter magnético bastante elevado.

Quando analisamos a PDOS da SNAC1, como podemos ver pelas **Figuras 3.21** (a) e (b), observamos, com relação ao sistema sem a camada de solvatação (neste caso, a NAC1), um aumento expressivo no número de estados na DOS e é possível observar também uma pequena mudança na contribuição dos orbitais p dos átomos de carbono. Na faixa de energia de $-4,0$ a $-1,0$ eV, os orbitais que mais contribuem para a DOS total, são os orbitais p dos átomos de oxigênio das moléculas da água e na faixa de energia $5,2$ a $8,5$ eV, os orbitais que mais contribuem são os orbitais s dos átomos de hidrogênio. Para as outras faixas de energia, os orbitais p dos átomos de carbono, ainda continuam contribuindo em maior parte. A **Figura 3.21** (d) mostra a PDOS com polarização de spin para a SNAC1. Semelhante ao caso da NAC1, a contribuição de *spins up* é diferente da contribuição de *spins down* para a PDOS total. O valor do spin total (S) para este sistema foi igual a 16,24. Vemos que há uma mudança na quantidade total de spins, com a presença da primeira camada de solvatação.

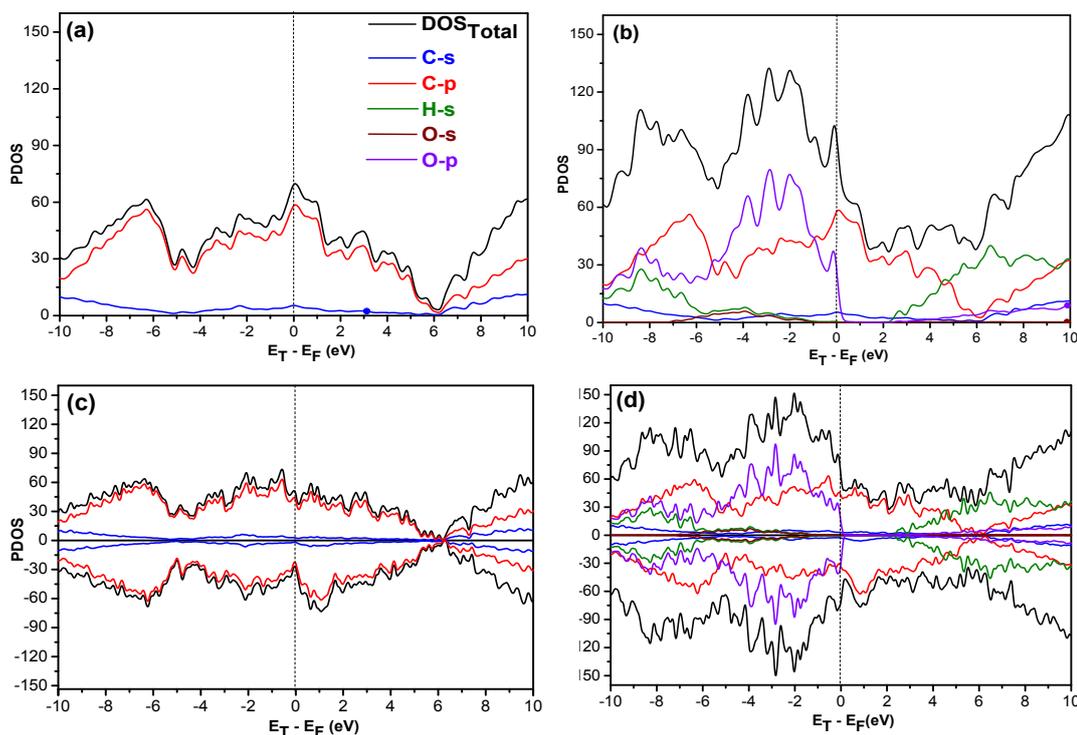


Figura 3.27: (a) PDOS da NAC3 sem polarização de spin; (b) PDOS da SNAC3 sem polarização de spin; (c) PDOS da NAC3 com polarização de spin; (d) PDOS da SNAC3 com polarização de spin.

Para esse caso, como podemos ver pelas **Figuras 3.23** (a) e (b), observamos que os átomos de carbono da superfície das nanoesferas ainda continuam contribuindo para o último nível de energia ocupado (faixa de energia de $-1,0$ a $0,0$ eV) e para o nível mais baixo desocupado (faixa de energia de $0,0$ a $1,0$ eV). Observamos ainda que além dos átomos da superfície, uma pequena quantidade de átomos de oxigênio das moléculas da primeira camada de solvatação também contribuem para essa densidade de estado, nesta faixa de energia. Nem todas moléculas de água contribuem igualmente nesta faixa de energia, isto ocorre devido as interações entre essas moléculas e entre as moléculas da água e o soluto.

O comportamento da PDOS e dos estados mais alto ocupado e o mais baixo desocu-

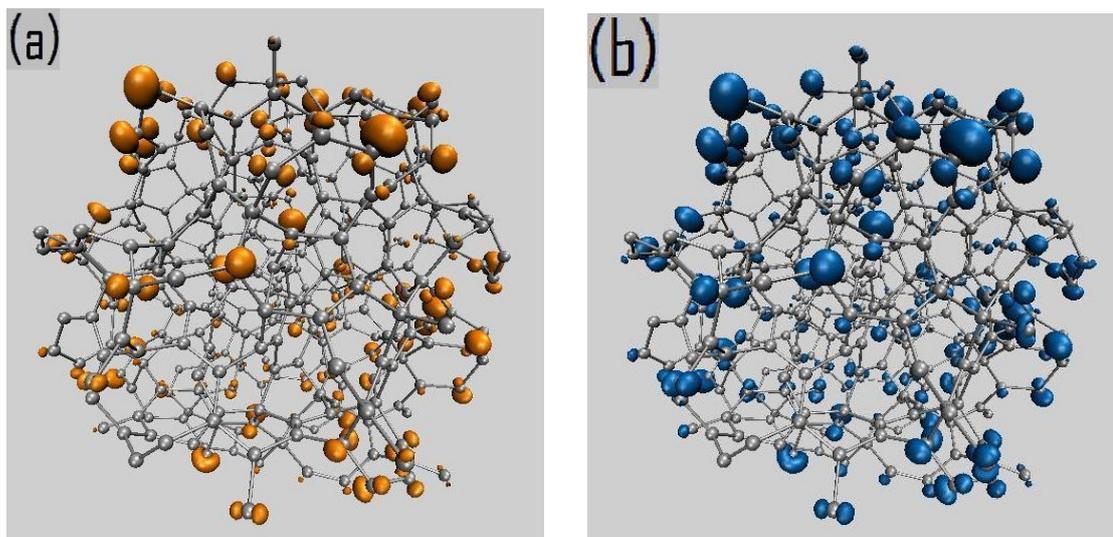


Figura 3.28: (a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a NAC3;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a NAC3.

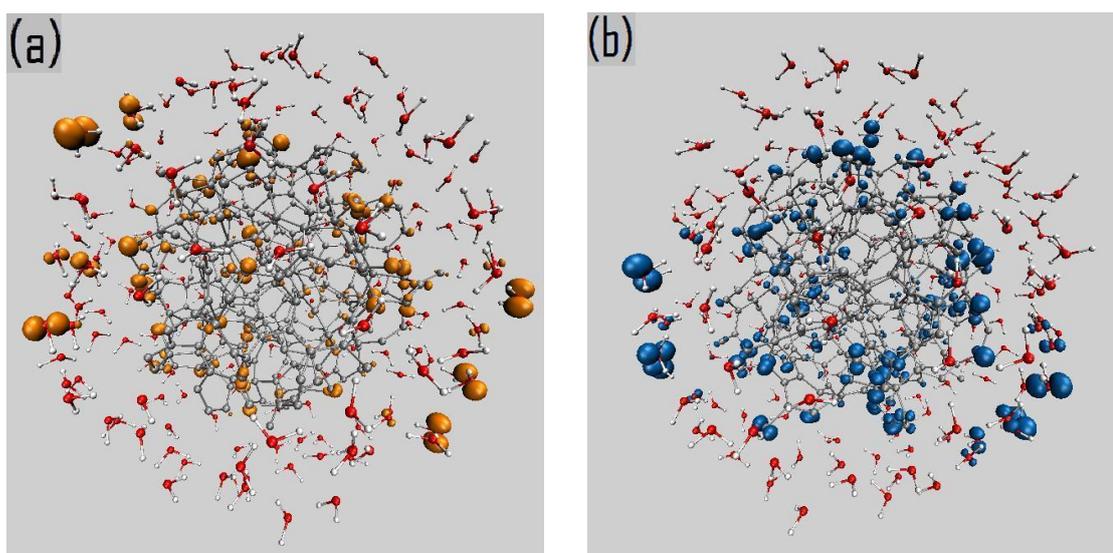


Figura 3.29: (a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a SNAC3;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a SNAC3.

gado, para as outras nanoesferas, apresentaram os mesmos comportamentos da NAC1. As Figuras 3.24 – 3.35 mostram as propriedades obtidas para os sistemas NAC2, NAC3,

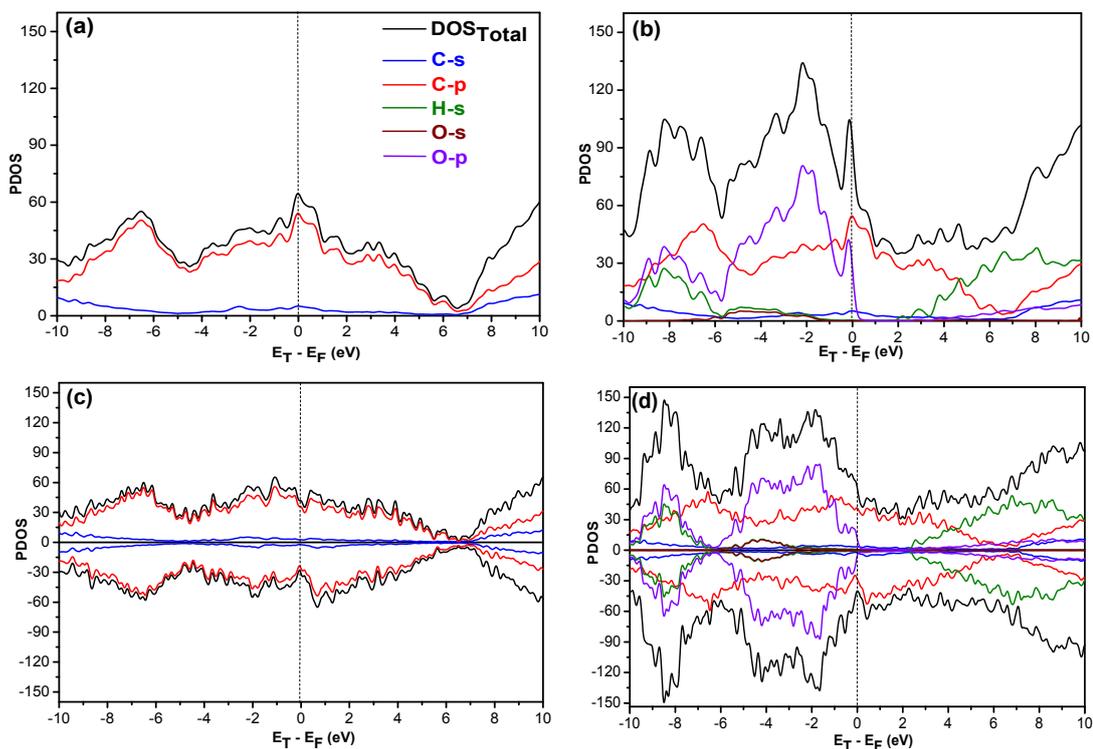


Figura 3.30: (a) PDOS da NAC4 sem polarização de spin; (b) PDOS da SNAC4 sem polarização de spin; (c) PDOS da NAC4 com polarização de spin; (d) PDOS da SNAC4 com polarização de spin.

NAC4 e NAC5 isoladas e com a primeira camada de solvatação.

O comportamento dos orbitais p dos átomos de oxigênio está relacionado ao fato de que os átomos de oxigênio estão ligados a dois átomos de hidrogênio, estando assim, com suas camadas de valência totalmente preenchidas. Porém, devido a interação entre o solvente e o soluto, verificamos a presença de estados do orbital p dos átomos de oxigênio, além do nível de Fermi. Este resultado pode estar relacionado a alguma transferência de carga entre o soluto e o solvente. Uma outra evidência que pode fortalecer esta hipótese, é o fato de ocorrer uma pequena mudança no orbital p dos átomos de carbono das nanoesferas, quando inseridas em ambiente aquoso. Para verificar esta hipótese, calculamos a energia de interação e a transferência de carga entre soluto e solvente através

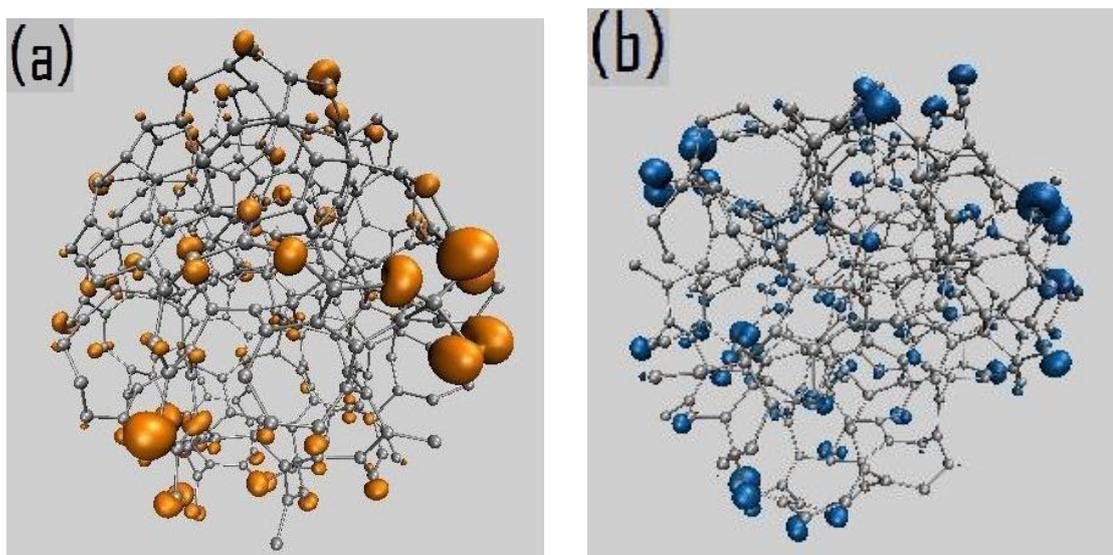


Figura 3.31: (a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a NAC4;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a NAC4.

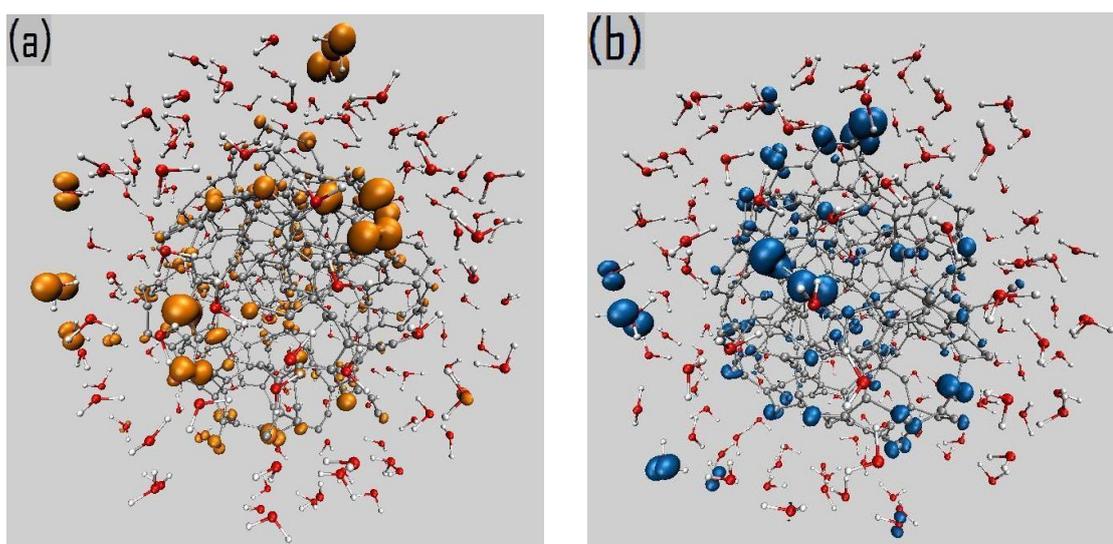


Figura 3.32: (a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a SNAC4;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a SNAC4.

da análise da população de Mulliken.

A energia de interação entre a nanoesfera e a primeira camada de solvatação foi

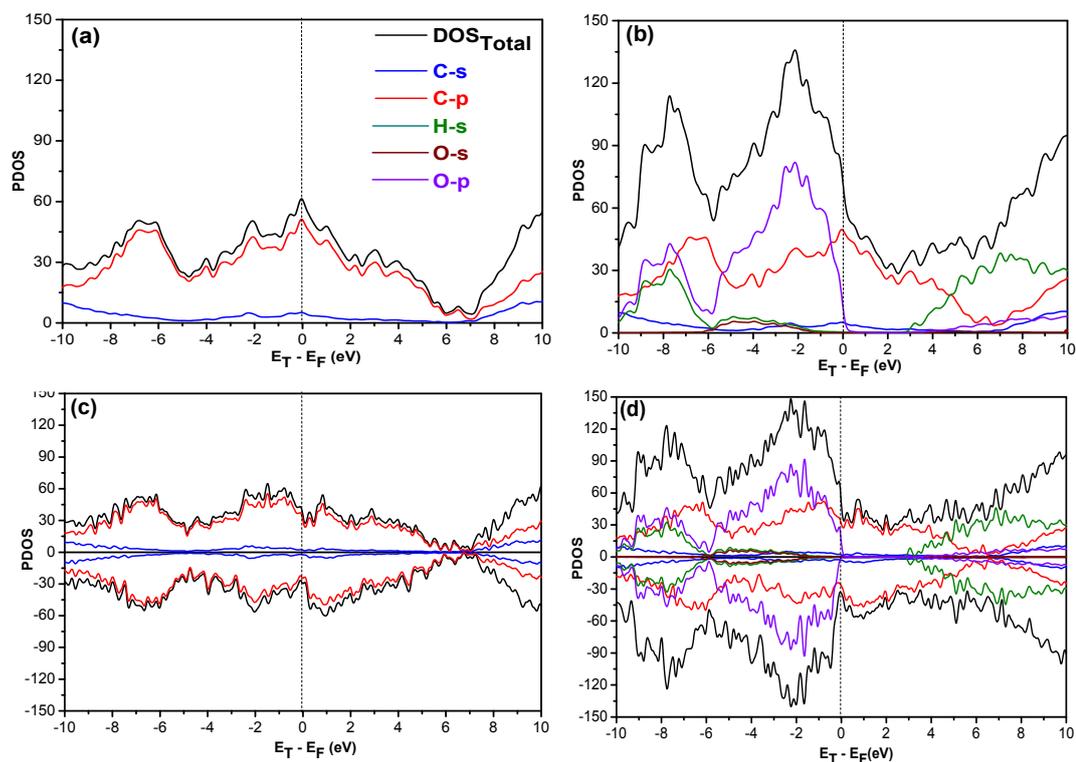


Figura 3.33: (a) PDOS da NAC5 sem polarização de spin; (b) PDOS da SNAC5 sem polarização de spin; (c) PDOS da NAC5 com polarização de spin; (d) PDOS da SNAC5 com polarização de spin.

calculada pela expressão abaixo:

$$E_{\text{interação}} = E_{\text{sist.}} - (E_{\text{nano.}} + E_{\text{cam.}}), \quad (3.4)$$

onde a $E_{\text{sist.}}$ se refere à energia do sistema nanoesfera com a primeira camada de solvatação e, $E_{\text{nano.}}$ e $E_{\text{cam.}}$ se refere a energia da nanoesfera isolada e a energia apenas da primeira camada de solvatação, respectivamente. A **Tabela 3.6** mostra os valores obtidos da energia de interação entre o soluto e a primeira camada de solvatação.

Por esta tabela, vemos que existe uma energia associada a interação entre as nanopartículas e as moléculas de água da primeira camada de solvatação. Pelos valores dessas energias, suspeitamos que em um sistema real, aconteça uma reação entre as moléculas da

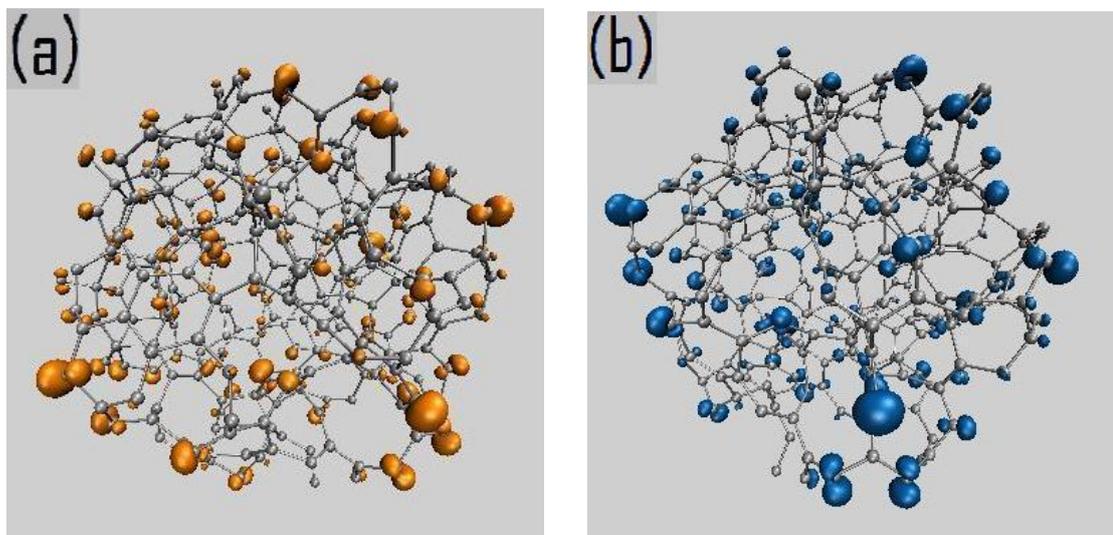


Figura 3.34: (a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a NAC5;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a NAC5.

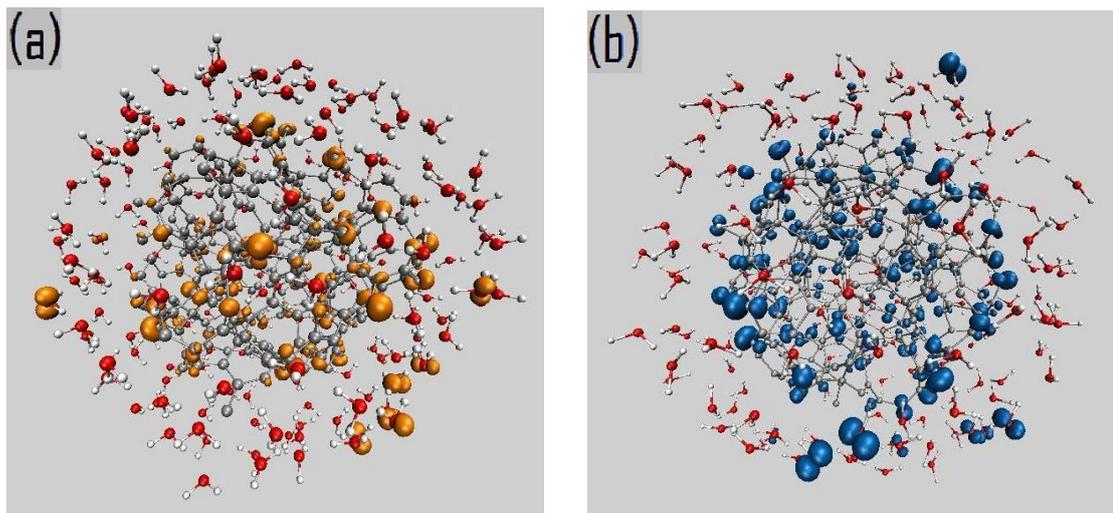


Figura 3.35: (a) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais alto ocupado para a SNAC5;(b) Isosuperfície da distribuição de cargas associado ao nível de energia mais baixo desocupado para a SNAC5.

água e as nanoesferas. Como já foi verificado em trabalhos anteriores, estruturas do tipo *buckball*, tem se mostrado bastante reativas em ambiente aquoso. Este efeito acontece nos *buckballs* devido a quebra de algumas ligações π [68].

Tabela 3.6: Energia de interação entre as nanoesferas e a primeira camada de solvatação.

Sistema	Energia de Interação (eV)
SNAC1	- 17,14
SNAC2	- 16,97
SNAC3	- 15,42
SNAC4	- 13,69
SNAC5	- 14,18

Tabela 3.7: Transferência de carga entre o soluto e solvente em unidade de elétrons (u.e.).

Sistema	$Q(\text{H}_2\text{O} \mapsto C)(u.e.)$
$\text{C}_{467}\text{O}_{183}\text{H}_{366}$	1,272
$\text{C}_{400}\text{O}_{180}\text{H}_{360}$	1,639
$\text{C}_{347}\text{O}_{177}\text{H}_{354}$	1,646
$\text{C}_{309}\text{O}_{174}\text{H}_{348}$	1,170
$\text{C}_{287}\text{O}_{172}\text{H}_{344}$	1,177

A **Tabela 3.7** mostra a transferência de carga em unidade de elétrons (u.e.), entre as nanopartículas e as moléculas de água da camada de hidratação.

Notamos que existe uma transferência de carga das moléculas da água para os átomos carbono. Este fato faz com que haja uma mudança na distribuição eletrônica tanto das moléculas de água, quanto dos átomos de carbono das nanoesferas.

Capítulo 4

Considerações Finais

Apresentamos um estudo sistemático das propriedades estruturais e eletrônicas de nanoestruturas de carbono amorfo. Consideramos os sistemas isolados e em ambiente aquoso. Verificamos que as propriedades estruturais e eletrônicas apresentadas por estas estruturas dependem da densidade, dos tipos de ligações formadas pelos átomos de carbono (ligações com hibridização sp , sp^2 e sp^3) e do meio que a contém.

Observamos que nessas nanoesferas há uma predominância do tipo de hibridização sp^2 : 55,03% para a NAC1, 59,00% para a NAC2, 63,11% para a NAC3, 59,87% para a NAC4 e 60,98% para a NAC5. Vimos ainda, que à medida que a densidade do sistema aumenta, há um aumento na quantidade de ligações sp e uma diminuição na quantidade de ligações sp^3 .

Quando imersas em ambiente aquoso, constatamos que essas nanoesferas modificam as propriedades estruturais da água nas regiões próximas à sua superfície. Verificamos que algumas nanoesferas conseguem confinar moléculas de água e que o número de moléculas confinada diminuem à medida que a densidade da nanoesfera aumenta, chegando a uma certa densidade em que as nanoesferas não conseguem mais confinar moléculas de água (NAC3 - NAC5).

Analisando a energia de coesão por átomo, verificamos que a NAC1 teve a menor

energia de coesão por átomo ($E_{coh/at} = -8,0$ eV) e a NAC5 teve a maior energia de coesão por átomo ($E_{coh/at} = -7,93$ eV), ou seja, quanto maior a densidade, as nanoesferas se apresentaram mais energeticamente favorável.

Com relação as propriedades eletrônicas, verificamos que todas as nanoesferas possuem um caráter metálico e que a sua densidade eletrônica de estado sofre uma pequena modificação quando inserida em ambiente aquoso. Pela análise da PDOS com polarização de *spin*, verificamos que os *spins up* contribuem mais para a DOS total do que os *spins down* e como consequência, percebemos que essas nanopartículas possuem um caráter magnético bem acentuado devido às ligações pendentes nessas estruturas. Com relação à distribuição de cargas no sistema, observamos que os átomos que mais contribuem para o último nível de energia ocupado e o nível de energia mais baixo desocupado estão, em sua maioria, localizados na superfície das nanoesferas. Vimos, para o sistema com a primeira camada de solvatação, que algumas moléculas de água também contribuem para o último nível de energia ocupado e para o nível de energia mais baixo desocupado e ainda observamos que, nem todas as moléculas de água contribuem igualmente para esta faixa de energia.

Observamos uma energia associada à interação das nanoesferas com a primeira camada de solvatação. Determinamos também, uma pequena transferência de carga das moléculas da água na primeira camada de solvatação para as nanopartículas.

Com relação aos procedimentos para os nossos cálculos, é importante mencionar algumas limitações para este trabalho: devido o tamanho dos sistemas analisados (sistema com até 1007 átomos no total), não pudemos fazer uma otimização da geometria ou uma dinâmica molecular baseada em primeiros princípios desses sistemas, e portanto, perdendo alguns efeitos que nós suspeitamos que pudesse acontecer em um sistema mais realístico (reação das moléculas de água com a superfície das nanoesferas, por exemplo). Em relação a PDOS polarização de *spin*, o nosso único interesse foi verificar a contribuição dos *spins up* e *down* para a DOS total, não nos preocupamos em fazer um

estudo mais detalhado das propriedades magnéticas dessas estruturas.

Como perspectiva, esperamos fazer alguns cálculos de dinâmica molecular para um estudo mais aprofundado das nanoestruturas investigadas neste trabalho. Daremos um tratamento às ligações pendentes da superfície das nanoestruturas passivando com átomos de hidrogênio ou outros elementos de interesse.

Referências Bibliográficas

- [1] Kroto H W, Heath J R, Curl R F and Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162–163.
- [2] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56–58.
- [3] Donoso J P Datas e personagens na história da espectroscopia URL <http://www.ifsc.usp.br/~donoso/espectroscopia/Historia.pdf>
- [4] Ribeiro A A and Greca I M 2003 *Quim. Nova* **26** 542–549.
- [5] Herbst M H, Macêdo M I F and Rocco A M 2004 *Quim. Nova* **27** 986–992.
- [6] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L and Kim P 2005 *Nature* **438** 201–204.
- [7] Kuila T, Bhadra S, Yao D, Kim N H, Bose S and Lee J H 2010 *Prog. Pol. Science* **647** 26.
- [8] Coe S E and Sussmann R S 2000 *Diam. and Relat. Mater.* **9** 1726–1729.
- [9] Lopez-Urias F, Terrones M and Terrones H 2003 *Chem. Phys. Lett.* **381** 683–690.
- [10] Robertson J and O'Reilly E P 1987 *Phys. Rev. B* **35** 2946–57.
- [11] Panessa-Warren B J, Warren J B, Wong S S and Misewich J A 2006 *J. Phys. Condens. Mat.* **18** 2185–2201.
- [12] Peixoto E M A 1997 *Quím. Geral na Escola* **5** 1–12 URL <http://www.foco.lcc.ufmg/ensino/qnesc/pdf/n05/elemento.pdf>

- [13] Shi H, Barker J, Saidi M Y, Koksbang R and Morris L 1997 *J. Power Sourc.* **68** 291–295.
- [14] Cowlard F C and Lewis J C 1967 *J. Mat. Sci.* **2** 507–512.
- [15] Strzodka R, Doggett M and Kolb A 2005 *Simul. Model. Practice and Theor.* **13** 667–680.
- [16] Honeycutt J D 1998 *Comput. Theoret. Polymer Sci.* **8** 1–8.
- [17] Chetverushkin B, Churbanova N, Iakobovski M and Romanyukha M 2007 *P. Comp. Fluid Dynamics* **4A** 141–148.
- [18] Witkowska E, Gajdaa M and Rzażewski K 2010 *Opt. Commun.* **283** 671–675.
- [19] Allen M P and Tildesley D J 1990 *Computer Simulations of Liquids* (Oxford University Press, USA.: Clarendon Press)
- [20] "histórico do método de monte carlo"URL <http://www.geocities.com/CollegePark/Quad/2435/history.html>
- [21] Morgon N H and Coutinho K 2007 *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* vol 1 (São Paulo.: Ed. Livraria da Física)
- [22] Metropolis N, Rosenbluth A W and Teller E 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 1087–1092.
- [23] Stillinger F H and Weber T A 1985 *Phys. Rev. B* **31** 5262–5271.
- [24] Jones J E 1924 *R. Soc. Lond.* **A106** 463–477.
- [25] Tersoff J 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 632–635.
- [26] Vianna J D M, Fazzio A and Canuto S 2004 *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* vol 1 (São Paulo: Ed. Livraria da Física)

- [27] Countinho K 1997 *Modelo Discreto de Solvente: Solvatocromismo no Espectro de Absorção Molecular* Ph.D. thesis Instituto de Física da Universidade de Saulo, São Paulo.
- [28] Silva J A B 2006 *Análise Topológica de Redes de Ligações de Hidrogênio em um Sistema Modelo* Ph.D. thesis Uiversidade Federal de Pernambuco Recife.
- [29] Bernal J D and Fowler R H 1933 *J. Chem. Phys.* **1** 515–548.
- [30] Finney J L 2001 *J. Mol. Liq.* **90** 303–312.
- [31] Stillinger F H and Rahman A 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 1545–1557.
- [32] Jorgensen W L, Madura J D and Klein M L 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 926–935.
- [33] Jorgensen W L and Madura J D 1985 *Mol. Phys.* **56** 1381–1392.
- [34] Mizan T I, Savage P E and Ziff R M 1997 *J. Supercritical Fluids* **10** 119–125.
- [35] Berendsen H J C, Grigera J R and Straatsma T P 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 6269–6271.
- [36] Mahoney M W and Jorgensen W L 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 8910–8922.
- [37] Chaplin M Water structure and science URL <http://ww1.lsbu.ac.uk/water/models.html>
- [38] Rivelino R, Maniero A M, Prudente F V and Costa L S 2006 *Carbon* **44** 2925–2930.
- [39] de Brito Mota F, Justo J F and Fazzio A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 8323–8328.
- [40] Namba A M, da Silva V B and da Silva C H T P 2008 *Eclat. Quím.* **33** 13–24.
- [41] Hahn Y 2002 *Phys. Lett. A* **293** 266–271.
- [42] Szabo A and Ostlund N 1982 *Modern Quantum Chemistry* (Nova Iorque: McGraw-Hill)

- [43] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** 864–871.
- [44] Thomas L H 1927 *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** 542–548
- [45] Slater J C 1951 *Phys. Rev.* **81** 385–390.
- [46] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133–1138.
- [47] Colussi M L 2008 *Estudo Teórico da Estabilidade e Propriedades Eletrônicas de Defeitos em Nanotubos de GaN* Ph.D. thesis Universidade Federal de Santa Maria Santa Maria - RS.
- [48] Ceperley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566–569.
- [49] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–3868.
- [50] Hamann D R, Schlüter M and Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1495–1499.
- [51] Troullier N and Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993–2006.
- [52] Kerker G P, Ho K M and Cohen M L 1978 *Phys. Rev. Lett.* **40** 1593–1596.
- [53] Junqueira J, Sanchez-Portal D and Artacho E 2001 *Phys. Rev. B* **64** 235111.
- [54] Tersoff J 1991 *Phys. Rev. B* **44** 12039.
- [55] Coutinho K and Canuto S 2003 *A Monte Carlo Program for Molecular Liquid Simulation* University of São Paulo, Brazil, 2nd ed
- [56] Sánchez-Portal D, Artacho E and Soler J M 1997 *Int. J. Quantum Chem.* **65** 453–461.
- [57] Kleinman L and Bylander D M 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 1425.
- [58] Garcia A 2006 Inesc mn microsistemas nanotecnologias URL <http://www.inesc-mn.pt/simulations/new%20code.htm>

- [59] Zebda A, Sabbah H, Solal F and Godet C 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 4980–4991.
- [60] Rivelino R and de Brito Mota F 2007 *Nano Lett.* **7** 1526–1531.
- [61] Sedlmeier F, Janecek J, Sendner C and Horinek D 2008 *Am. Vac.Soc.* **3** 23–39.
- [62] Essa A 2007 *J. of Organomet. Chem.* **692** 4917–4920.
- [63] Gueorguiev G K, Neidhardt J, Stafström S and Hultman L 2005 *Chem. Phys. Lett.* **401** 288–295.
- [64] Lino M A 2007 *Nanoestruturas Formadas por Redes Orgânicas Covalentes* Ph.D. thesis UFMG Belo Horizonte.
- [65] Fanchini G, Ray S and Tagliaferro A 2003 *Diamond Rel. Mat.* **12** 891–899.
- [66] de Lima A F 2007 *Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas e Ópticas do Espodumo Natural ($LiAlSi_2O_6$)* Ph.D. thesis Universidade Federal de Sergipe, Aracaju.
- [67] Reddy R R, Anjaneyulu S and Viswanath R 1992 *Infrared Phys.* **33** 385–388.
- [68] Fileti E E and Rivelino R 2009 *Chem. Phys. Lett.* **467** 339–343.