

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Maicon Pierre Lourenço

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DAS
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ESTRUTURAIS
E MECÂNICAS DE NANOTUBOS INORGÂNICOS**

Belo Horizonte
2013

UFMG–ICE_x/DQ.938^a

T.419^a

Maicon Pierre Lourenço

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DAS
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ESTRUTURAIS
E MECÂNICAS DE NANOTUBOS INORGÂNICOS**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de DOUTOR EM CIÊNCIAS – QUÍMICA



Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

2013

L892s Lourenço, Maicon Pierre
2013 Simulação computacional das propriedades
T eletrônicas, estruturais e mecânicas de nanotubos
inorgânicos / Maicon Pierre Lourenço. 2013.
xxii, 180 f. : il.

Orientador: Hélio Anderson Duarte.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química Inorgânica - Teses 2. Nanotubos - Teses
3. Crisotila - Teses 4. Simulação (Computadores) -
Teses I. Duarte, Hélio Anderson, Orientador II.
Título.

CDU 043



"Simulação Computacional das Propriedades Eletrônicas, Estruturais e
Mecânicas de Nanotubos Inorgânicos"

Maicon Pierre Lourenço

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Hélio Anderson Duarte - Orientador
UFMG

Prof. Oscar Loureiro Malta
UFPE

Prof. Gerd Bruno da Rocha
UFPB

Prof. José Domingos Fabris
UFMG

Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG

Prof. Luciana Guimarães
UFSJ

Belo Horizonte, 22 de fevereiro de 2013.

À minha família e à Ana Paula.

Agradecimentos

If I have seen further it is by standing
on the shoulders of giants.

Sir Isaac Newton

- Ao professor Hélio Anderson Duarte pela paciente orientação de doutorado, ensinamento, discussões, conhecimento e experiência compartilhados e por me conceder o privilégio de trabalhar em seu grupo.
- Ao meu pai Pedro Donizete Aladim Lourenço e irmão Bruno Jeferson Lourenço, pelo carinho, apoio, incentivo e contribuições em todos os momentos e etapas do meu doutorado.
- A todos os familiares e amigos: minha mãe Vânia Maria Pereira, minha avó Tereza, minha tia Ana e os meus amigos Gera e Aurélio.
- À minha professora de inglês, Geke, pelos ensinamentos, conselhos e experiência compartilhada.
- Aos membros e antigos membros do GPQIT: Cláudio de Oliveira, Luciana Guimarães, Maurício Chagas da Silva, Heitor Avelino de Abreu, Guilherme de Lima, Egon dos Santos, Antônio Lenito, Juliana Silva, Guilherme Rodrigues, Mateus Golvea, Yuri Nunes, Aline de Oliveira, Pâmella Vasconcelos, pelas discussões, momentos de descontração e agradável convívio.
- Aos amigos do departamento de química da UFMG: Jarbas Magalhães Resende, Kátia Júlia de Almeida, Fernando Fulgêncio Henriques, Marcos Roberto de Abreu Alves, pelo convívio, pelas opiniões e momentos de descontração.

- Aos professores do departamento de química da UFMG que contribuíram para a minha formação com aulas, discussões, seminários, etc.
- Às funcionárias da secretaria de pós-graduação do departamento de química da UFMG: Paulete, Lílian, Kátia e Tatiane.
- Aos professores que participaram da avaliação da tese.
- Aos meus colaboradores: Cláudio de Oliveira, Luciana Guimarães, Augusto Faria de Oliveira e Maurício Chagas da Silva que me ajudaram no desenvolvimento dos projetos referentes à essa tese, pelas discussões e conhecimentos compartilhados.
- Ao meu professor e mentor Antônio Marques Neto por toda a sua influência na minha formação cultural, acadêmica e profissional.
- Ao professor Thomas Heine pela orientação no período de estágio sanduíche na universidade de Jacobs.
- Aos amigos da universidade de Jacobs: Augusto Faria de Oliveira, Agnieszka Kuc, Britta Berninghausen, Lei Liu, Andreas Mavrantoukakis, Rosalba Juarez Mosqueda, Nourdine Zibouche, Lyuben Zhechkov, Nina Vankova, Binit Lukose, Barbara Supronowicz, Mohammad Wahiduzzaman e Mahdi Ghorbani Asl.
- Ao doutor Stefano Borini pelas aulas e discussões sobre programação, por me apresentar a linguagem de programação Python e me motivar a estudar vários paradigmas de programação durante apenas os 15 dias que eu tive a oportunidade de encontrá-lo na universidade de Jacobs.
- À minha namorada, noiva, futura esposa e amada Ana Paula de Faria Braga pelo amor, carinho, apoio, companheirismo, presença em todos os momentos e etapas do meu trabalho e pela paciência e espera nos momentos em que eu não pude estar presente.
- Ao CNPq pela bolsa de doutorado no Brasil.
- À CAPES pela bolsa de doutorado sanduíche, através do projeto PROBRAL, no período em que eu estive na Alemanha.

"What I Cannot Create, I Do Not Understand."

Richard Phillips Feynman (1918-1988).

"What makes programming so engaging is that, while you can make the computer do what you want, you have to figure out how."

Linus Torvalds (1969).

"Sometimes life hits you in the head with a brick. Don't lose faith. I'm convinced that the only thing that kept me going was that I loved what I did. You've got to find what you love. And that is as true for your work as it is for your lovers. Your work is going to fill a large part of your life, and the only way to be truly satisfied is to do what you believe is great work. And the only way to do great work is to love what you do. If you haven't found it yet, keep looking. Don't settle. As with all matters of the heart, you'll know when you find it. And, like any great relationship, it just gets better and better as the years roll on. So keep looking until you find it. Don't settle."

Steve Jobs (1955-2011).

Sumário

1	Introdução	1
2	Metodologia	9
2.1	Teoria do Funcional da Densidade	9
2.1.1	Os teoremas de Hohenberg-Kohn	11
2.1.2	O método Kohn-Sham	13
2.2	O método <i>tight-binding</i> baseado na DFT	16
2.2.1	A DFT como base para o método <i>tight-binding</i>	18
2.2.2	O método DFTB padrão não-autoconsistente	21
2.2.3	A correção de carga autoconsistente, SCC-DFTB	25
2.3	O arquivo de Slater-Koster (SLAKO)	29
2.3.1	Parametrização DFTB/SCC-DFTB	30
3	Parametrização SCC-DFTB dos pares atômicos Mg-X (X = Mg, O, Si, H) e Ge-X (X = Ge, O, Al, H)	35
3.1	Introdução	35
3.2	Detalhes computacionais	37
3.3	Parâmetros SCC-DFTB dos pares Mg-X	40
3.3.1	Cálculo da brucita (Mg(OH) ₂)	45
3.3.2	Cálculo da lizardita (Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	46
3.4	Parâmetros SCC-DFTB dos pares Ge-X	47
3.4.1	Cálculos do aluminogermanato (Al ₂ GeO ₃ (OH) ₄) plano	53
3.5	Conclusões	54

4	Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas dos nanotubos de crisotila	57
4.1	Introdução	57
4.2	Detalhes computacionais	59
4.3	Resultados e discussão	60
4.4	Conclusões	70
5	Estudo das propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas dos nanotubos de sílica e às suas modificações por dimetilsilano	73
5.1	Introdução	73
5.2	Detalhes computacionais	75
5.3	Resultados e discussão	76
5.4	Conclusões	86
6	Estudo da estabilidade e das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos de uma e duas paredes de aluminogermanato	89
6.1	Introdução	89
6.2	Detalhes computacionais	92
6.3	Resultados e discussão	93
6.4	Conclusões	107
7	Nanotubos do tipo imogolita: estabilidade e propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos derivados de fósforo e arsênio	109
7.1	Introdução	109
7.2	Detalhes computacionais	113
7.3	Resultados e discussão	114
7.4	Conclusões	121
8	Considerações finais e perspectivas	123
A	FASP – um programa que automatiza o processo de parametrização da energia de repulsão E_{rep} SCC-DFTB	149
A.1	Introdução	149
A.2	O algoritmo	151

B	Material complementar. Estudo da estabilidade e das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos de uma e duas paredes de aluminogermanato	159
C	Material complementar. Nanotubos do tipo imogolita: estabilidade e propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos derivados de fósforo e arsênio	167
D	Curriculum	177
D.1	Formação acadêmica	177
D.2	Doutorado Sanduíche na Universidade de Jacobs, Bremen, Alemanha . . .	177
D.3	Artigos publicados, aceitos ou submetidos	178
D.4	Capítulo de livro publicado	178
D.5	Trabalhos apresentados em congresso	178
D.5.1	Apresentações na forma de pôster	178
D.5.2	Apresentações orais	179
D.6	Participação de escolas e cursos	180
D.7	Alguns <i>softwares</i> desenvolvidos	180

Lista de Figuras

1.1	Nanotubo de crisotila (a) e imogolita (b).	3
2.1	Tabela de Slater-Koster para o par atômico O-O.	29
2.2	Energia: DFT ou de referência (E_{ref}), de banda DFTB (E_{bnd}), total DFTB (E_{tot}) e de repulsão (E_{rep}) do par atômico O-O.	33
3.1	Estrutura de banda SCC-DFTB e DFT-QZ4P-PBE do cristal de Mg hexagonal (hcp).	41
3.2	Modelos moleculares $MgSi_2H_6$ e $MgHSiH_3$	44
3.3	Representação da célula unitária da brucita.	45
3.4	Representação da célula unitária da lizardita.	46
3.5	Estrutura de banda SCC-DFTB e DFT-QZ4P-PBE do cristal de Ge diamante.	49
3.6	Representação da célula unitária da monocamada de aluminogermanato.	54
4.1	Estrutura da monocamada de lizardita (a) com os vetores <i>quirais</i> e dos nanotubos de crisotila Mg:Si <i>zigzag</i> (19,0) (b) e <i>armchair</i> (11,11) (b). Átomos pretos, H; verdes, Si; vermelhos, O; azuis, Mg.	61
4.2	Nanotubos otimizados de crisotila Mg:Si <i>zigzag</i> (19,0) (a) e <i>armchair</i> (11,11) (b). Átomos pretos, H; verdes, Si; vermelhos, O; azuis, Mg.	62
4.3	Energia de deformação (E_{def}) em função do raio externo dos nanotubos de crisotila Mg:Si <i>zigzag</i> (17,0)–(45,0) (círculos abertos) e <i>armchair</i> (9,9)–(29,29) (círculos fechados).	63
4.4	Energia de deformação (E_{def}) em função do raio externo dos nanotubos de crisotila Mg:Si <i>zigzag</i> (17,0)–(45,0) (círculos abertos) e <i>armchair</i> (9,9)–(29,29) (círculos fechados) e Si:Mg <i>zigzag</i> (23,0)–(45,0) (quadrados abertos) e <i>armchair</i> (13,13)–(29,29) (quadrados fechados).	66

4.5	Difração de raio-X (XRD) experimental e simulada dos nanotubos de crisotila Mg:Si. A simulação foi feita usando os seguintes ângulos γ (graus): (a) $\gamma = 60$ e (b) $\gamma = 90$. As curvas dos difratogramas são: (1) experimental; (2) nanotubo de duas paredes (21,21)@(26,26); (3) nanotubo <i>armchair</i> (26,26); (4) nanotubo <i>armchair</i> (21,21); (5) nanotubo <i>zigzag</i> (45,0). (c) definição dos parâmetros de rede a e c e o ângulo γ . O valor de a e c foi definido de modo que a menor distância entre as superfícies externas dos tubos fossem 3 Å. O valor de λ usado nas simulações foi 1,542 Å, referente à radiação Cu $K\alpha$. O difratograma experimental foi tirado do trabalho de Anbalagan e colaboradores.	67
4.6	Densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) dos nanotubos de crisotila: Mg:Si <i>zigzag</i> (40,0) (a) e <i>armchair</i> (25,25) (b) e Si:Mg <i>zigzag</i> (40,0) (c) e <i>armchair</i> (25,25) (d). O valor σ da gaussiana usado para calcular o DOS e o PDOS foi 0,1 eV.	68
4.7	Mapa de potencial eletrostático dos nanotubos de crisotila Mg:Si: <i>zigzag</i> (40,0), visão de frente (1) e diagonal (2); <i>armchair</i> (25,25), visão de frente (3) e diagonal (4). As diferentes cores das superfícies indicam: 3,0, 2,0, 1,0, -1,0, -2,0, -3,0 (25,7 mV).	69
5.1	Visões de cima (a) e de lado (b, c) da célula unitária da monocamada usada para gerar os nanotubos de sílica (SNT); visões de cima (d) e de lado (e, f) da célula unitária da monocamada usada para gerar os nanotubos de sílica modificados (MSNT).	75
5.2	Monocamada de sílica (SNT) (a) e de sílica modificada (MSNT) (b) com a representação dos vetores quirais.	76
5.3	Nanotubos de sílica (SNT): <i>armchair</i> (n,n), visão lateral (a) e de cima (b); <i>zigzag</i> , visão lateral (c) e de cima (d). b é o parâmetro de rede do nanotubo.	77
5.4	Nanotubos de sílica modificados (MSNT): <i>armchair</i> (n,n), visão lateral (a) e de cima (b); <i>zigzag</i> , visão lateral (c) e de cima (d). b é o parâmetro de rede do nanotubo.	77
5.5	Energia de deformação em função do raio interno (R_{int}) dos nanotubos <i>zigzag</i> e <i>armchair</i> de sílica (SNT) e sílica modificados (MSNT).	80
5.6	Orientações dos dimetilsilanos no nanotubo de sílica modificado (MSNT).	82

5.7	Orientações das hidroxilas no nanotubo de sílica (SNT).	82
5.8	Estrutura de banda eletrônica dos nanotubos de sílica (SNT) <i>armchair</i> (a) e <i>zigzag</i> (b) e dos nanotubos de sílica modificados (MSNT) <i>armchair</i> (c) e <i>zigzag</i> (d). Cor das linhas: preto, banda de valência; vermelho, banda de condução.	85
5.9	Mapa de potencial eletrostático do nanotubo: de sílica (SNT), visão da superfície (a) e ao longo do tubo (b); de sílica modificado (MSNT), visão da superfície (c) e ao longo do tubo (d). As diferentes cores das superfícies indicam: 0,60, 0,38, 0,16, -0,06, -0,28, -0,50 (25,7 mV).	86
6.1	Monocamada de aluminogermanato usada para gerar os nanotubos <i>zigzag</i> e <i>armchair</i> (a). Nanotubo de aluminogermanato <i>zigzag</i> (14,0) (b) e <i>armchair</i> (8,8) (c). Cor dos átomos: Al, verde; O, vermelho; Ge, amarelo; H, branco.	94
6.2	Estrutura otimizada do nanotubo de aluminogermanato <i>zigzag</i> (14,0) com os hidrogênios internos orientados no sentido: horário (img-Ge-1) (a), anti-horário (img-Ge-2) (b) e em ambos (img-Ge-3) (c). Cor dos átomos: Al, verde; O, vermelho; Ge, amarelo; H, branco.	94
6.3	Energia de deformação (E_{def}) em função do raio externo dos nanotubos de uma parede <i>zigzag</i> (9,0)–(19,0) (objetos abertos) e <i>armchair</i> (5,5)–(11,11) (objetos fechados) de aluminogermanato (img-Ge) e aluminossilicato (img-Si).	97
6.4	Estrutura otimizada do nanotubo de duas paredes de aluminogermanato (12,0)@(21,0). Cor dos átomos: Al, verde; O, vermelho; Ge, amarelo; H, branco.	99
6.5	Energia de deformação (E_{def}) em função do raio externo dos nanotubos de duas paredes (p,0)@(q,0) de aluminogermanato para diferentes tamanhos e interações entre as paredes: q - p = 8, 9, 10 e 11.	100
6.6	Mapa de potencial eletrostático dos nanotubos de aluminogermanato: <i>zigzag</i> (14,0), visão de frente (1) e diagonal (2); <i>armchair</i> (8,8), visão de frente (3) e diagonal (4). As diferentes cores das superfícies indicam: 3,0, 2,0, 1,0, -1,0, -2,0, -3,0 (25,7 mV).	103
6.7	Densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) dos nanotubos de uma parede de aluminogermanato: <i>zigzag</i> (14,0) (a) e <i>armchair</i> (8,8) (b). O valor σ da gaussiana usado para calcular o DOS e o PDOS foi 0,1 eV.	105

7.1	Monocamada de gibbsita (a); anel hexagonal de gibbsita onde o grupo silanol é ligado no nanotubo de imogolita (b). Cor dos átomos: H, branco; O, vermelho; Al, azul; Si, amarelo.	110
7.2	Visão do nanotubo do tipo imogolita onde os tetraedros representam a substituição total dos silicatos por grupos fosfato, fosfito, arsenato e arsenito. .	113
7.3	Nanotubos do tipo imogolita otimizados: aluminofosfato (13,0) (a); aluminofosfito (12,0) (b); aluminoarsenato (14,0) (c) e aluminoarsenito (12,0). Cor dos átomos: H, branco; O, vermelho; Al, azul; P, laranja; As, lilás.	114
7.4	Energia de deformação (E_{def}) por átomo em função do raio externo dos nanotubos <i>zigzag</i> (9,0)–(19,0) de aluminoarsenato (triângulo fechado), aluminofosfato (quadrado fechado), aluminofosfito (quadrado aberto), aluminoarsenito (triângulo aberto) e imogolita (círculo fechado).	115
7.5	Mapa de potencial eletrostático dos diferentes nanotubos <i>zigzag</i> do tipo imogolita: aluminofosfato (13,0) (1); aluminofosfito (12,0) (2); aluminoarsenato (14,0) (3); aluminoarsenito (12,0) (4). As diferentes cores das superfícies indicam: 3,0, 2,0, 1,0, -1,0, -2,0, -3,0 (25,7 mV).	120
A.1	Gráfico que ilustra o processo de parametrização DFTB da energia de repulsão do par atômico Ge-H pelo qual o modelo usado para construir as curvas E_{DFT} (energia DFT) e E_{bnd} (energia de banda) foi a molécula GeH_4 . A energia de repulsão é: $E_{rep}(X = R_{\text{Ge-H}} - R_{\text{cort}}) = E_{DFT}(X) - E_{bnd}(X)$. E_{tot} é a energia total DFTB: $E_{bnd} + E_{rep}$	152
A.2	O arquivo de entrada (<i>input</i>) do programa FIT usado para parametrizar a energia de repulsão (E_{ref}) do par atômico Ge-H. A primeira coluna apresenta os pontos considerados (1 – ligado) e desconsiderados (0 – desligado) da curva de energia DFT (E_{DFT}) e de banda (E_{bnd}) que serão usados no ajuste polinomial da energia de repulsão ($E_{rep} = E_{DFT} - E_{bnd}$), a segunda coluna é a distância interatômica Ge-H, a terceira e quarta colunas são, respectivamente, as energias E_{DFT} e E_{bnd} por ligação Ge-H. A unidade das energias é o Hartree e das distâncias o Bohr.	153

A.3	Algoritmo do programa FASP. E_{DFT} , E_{bnd} e E_{rep} são as energias DFT (referência), de banda e de repulsão, respectivamente. IP é o ponto de interseção das curvas E_{DFT} e E_{bnd} que deve ser no máximo duas vezes a distância de equilíbrio R_{eq} , R_{cort} é o raio de corte do polinômio e $T_{(R_{cort}-IP)}$ é a tolerância definida como a diferença entre R_{cort} e IP . $Misfit$ é o erro associado ao ajuste polinomial e T_{misfit} é a sua tolerância usada no programa FASP.	156
A.4	Arquivo de entrada (<i>input</i>) do programa FASP.	157
B.1	Energia de deformação (E_{def}) dos nanotubos de duas paredes de aluminogermanato (img-Ge) (12,0)@(21,0), (12,0)@(22,0), (12,0)@(23,0) e (12,0)@(24,0) calculada em função do ângulo de rotação (θ) do nanotubo interno.	162
B.2	Energia de deformação (E_{def}) dos nanotubos de duas paredes de aluminogermanato (img-Ge) (12,0)@(21,0), (12,0)@(22,0), (12,0)@(23,0) e (12,0)@(24,0) calculada em função da translação do nanotubo interno (12,0) no sentido do eixo x (Δ_x).	162
B.3	Densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) dos nanotubos de uma parede de aluminossilicato: <i>zigzag</i> (11,0) (a) e <i>armchair</i> (7,7) (b). O valor σ da gaussiana usado para calcular o DOS e o PDOS foi 0,1 eV.	165
B.4	Mapa de potencial eletrostático dos nanotubos de aluminossilicato: <i>zigzag</i> (11,0), visão de frente (1) e diagonal (2); <i>armchair</i> (7,7), visão de frente (3) e diagonal (4). As diferentes cores das superfícies indicam: 3,0, 2,0, 1,0, -1,0, -2,0, -3,0 (25,7 mV).	166
B.5	Densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) do nanotubo de duas paredes de aluminogermanato (12,0)@(21,0). O valor σ da gaussiana usado para calcular o DOS e o PDOS foi 0,1 eV.	166
C.1	Nanotubo de aluminofosfato (13,0) e (8,8) (a) e de aluminofosfito (12,0) e (8,8) (b).	168
C.2	Nanotubo de aluminoarsenato (14,0) e (8,8) (a) e de aluminoarsenito (12,0) e (8,8) (b).	171

C.3	Energia de deformação por átomo em função do raio externo dos nanotubos (n,0) (círculo fechado) e (n,n) (círculo aberto) de: (a) aluminofosfato (coeficientes ajustados: $a = 8,45 \text{ (eV\AA}^2\text{)}/\text{átomo}$, $b = -1,41 \text{ (eV\AA)}/\text{átomo}$); (b) aluminofosfito (coeficientes ajustados: $a = 11,27 \text{ (eV\AA}^2\text{)}/\text{átomo}$, $b = -1,74 \text{ (eV\AA)}/\text{átomo}$); (c) aluminoarsenato (coeficientes ajustados: $a = 8,61 \text{ (eV\AA}^2\text{)}/\text{átomo}$, $b = -1,43 \text{ (eV\AA)}/\text{átomo}$); (d) aluminoarsenito (coeficientes ajustados: $a = 8,57 \text{ (eV\AA}^2\text{)}/\text{átomo}$, $b = -1,28 \text{ (eV\AA)}/\text{átomo}$).	174
C.4	Densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) dos nanotubos <i>zigzag</i> de: aluminofosfato (a); aluminofosfito (b); aluminoarsenato (c); aluminoarsenito (d). Cor das linhas: preto, DOS total; azul, PDOS do Al; vermelho, PDOS do P ou As; verde, PDOS do O; laranjado, PDOS do H. O valor σ da gaussiana usado para calcular o DOS e o PDOS foi 0,1 eV.	175
C.5	Mapa de potencial eletrostático dos diferentes nanotubos <i>zigzag</i> e <i>armchair</i> do tipo imogolita: aluminofosfato (13,0) (1) e (8,8) (2); aluminofosfito (12,0) (3) e (8,8) (4); aluminoarsenato (14,0) (5) e (8,8) (6); aluminoarsenito (12,0) (7) e (8,8) (8). As diferentes cores das superfícies indicam: 3,0, 2,0, 1,0, -1,0, -2,0, -3,0 (25,7 mV).	176

Lista de Tabelas

3.1	Sistema de referência e o raio de corte (R_{cort}) usados para gerar a energia de repulsão (E_{rep}) dos pares Mg-X ($X = \text{Mg, O, Si, H}$).	38
3.2	Sistema de referência e raio de corte (R_{cort}) usados para gerar a energia de repulsão (E_{rep}) dos pares Ge-X ($X = \text{Ge, O, Al, H}$).	40
3.3	Parâmetro de rede a (Å) de alguns sistemas cristalinos de Mg: hexagonal (hcp), cúbico simples (sc) e cúbico de corpo centrado (bcc).	42
3.4	Parâmetro de rede a (Å) de alguns sistemas cristalinos de MgO: cúbico simples (sc) e cúbico de corpo centrado (bcc).	43
3.5	Distância interatômica r (Å) e ângulo α (graus) das moléculas MgO e Mg(OH) ₂	43
3.6	Distância interatômica r (Å) e ângulo α (graus) das moléculas MgSi ₂ H ₆ e MgHSiH ₃	44
3.7	Distância interatômica r (Å) e ângulo α (graus) das moléculas MgH e MgH ₂	44
3.8	Propriedades estruturais do cristal de brucita. Parâmetro de rede a e c (Å), distância interatômica r (Å), ângulo α (graus) e o erro relativo $ \Delta_{rel} $ (%).	46
3.9	Propriedades estruturais da monocamada de brucita. Parâmetro de rede a (Å), distância interatômica r (Å), ângulo α (graus) e o erro relativo $ \Delta_{rel} $ (%).	47
3.10	Propriedades estruturais do cristal de lizardita. Parâmetro de rede a e c (Å), distância interatômica r (Å), ângulo α (graus) e o erro relativo $ \Delta_{rel} $ (%).	48
3.11	Propriedades estruturais da monocamada de lizardita. Parâmetro de rede a (Å), distância interatômica r (Å), ângulo α (graus) e o erro relativo $ \Delta_{rel} $ (%).	48
3.12	Parâmetro de rede a (Å) do cristal de Ge (diamante).	50

3.13	Parâmetros de rede a e c (Å) de alguns sistemas cristalinos de GeO. . . .	51
3.14	Distância interatômica r (Å) de alguns sistemas moleculares de GeO. . . .	51
3.15	Distância interatômica r (Å) de alguns sistemas moleculares GeAl.	52
3.16	Resultados da otimização SCC-DFTB das moléculas XH_2 , XH_4 e X_2H_6 ($X = Ge, Si$) comparados com os resultados DFT-VWN e DFT-PBE. As propriedades assumem as seguintes unidades: r (Å), α (graus).	53
3.17	Propriedades estruturais da monocamada de aluminogermanato. Parâmetro de rede a (Å), distância interatômica r (Å), ângulo α (graus) e o erro relativo $ \Delta_{rel} $ (%).	55
4.1	Resultados SCC-DFTB e B3LYP/6-31G* do parâmetro de rede b , distância interatômica r_{Si-O} e raio (R) dos nanotubos <i>armchair</i> otimizados.	62
4.2	Número de átomos na célula unitária (N), raio externo (R), <i>gap</i> de energia (BG) e o módulo de Young (Y) dos nanotubos de crisotila <i>zigzag</i> (17,0)–(45,0) e <i>armchair</i> (9,9)–(29,29).	65
5.1	Número de átomos na célula unitária (N), parâmetro de rede b em Å, raio interno (R_{int}) em Å, energia por átomo (E) em Hartree e o <i>gap</i> de energia (BG) em eV dos nanotubos <i>armchair</i> (10,10)–(24,24) e <i>zigzag</i> (10,0)–(24,0) de sílica (SNT).	78
5.2	Número de átomos na célula unitária (N), parâmetro de rede b em Å, raio interno (R_{int}) em Å, energia por átomo (E) em Hartree e o <i>gap</i> de energia (BG) em eV dos nanotubos <i>armchair</i> (10,10)–(24,24) e <i>zigzag</i> (10,0)–(24,0) de sílica modificados (MSNT).	79
5.3	Valores médios e desvios das distâncias das ligações Si-O e Si-C e ângulos O-Si-O e Si-O-Si dos nanotubos de sílica (SNT) e sílica modificados (MSNT).	79
5.4	Módulo de Young (Y), coeficiente da correlação linear (R_{linear}^2) e a soma do quadrado dos desvios (χ^2) do ajuste polinomial de grau 2 das curvas de energia potencial dos nanotubos de sílica (SNT).	83
5.5	Módulo de Young (Y), coeficiente da correlação linear (R_{linear}^2) e a soma do quadrado dos desvios (χ^2) do ajuste polinomial de grau 2 das curvas de energia potencial dos nanotubos de sílica modificados (MSNT).	84

6.1	Número de átomos na célula unitária (N), raio externo (R) em Å, <i>gap</i> de energia (BG) em eV e o módulo de Young (Y) em GPa dos nanotubos <i>zigzag</i> (9,0)–(19,0) e <i>armchair</i> (5,5)–(11,11) de aluminogermanato (img-Ge) com as seguintes orientações dos hidrogênios internos: img-Ge-1, img-Ge-2 e img-Ge-3.	98
7.1	Constantes de acidez (pKa) e parâmetros geométricos das espécies.	111
7.2	Raio externo (R), <i>gap</i> de energia (BG) e o módulo de Young (Y) dos nanotubos do tipo imogolita <i>zigzag</i> (n,0) e <i>armchair</i> (n,n).	118
B.1	Número de átomos na célula unitária (N), raio externo (R) em Å, <i>gap</i> de energia (BG) em eV e o módulo de Young (Y) em GPa dos nanotubos <i>zigzag</i> (9,0)–(19,0) e <i>armchair</i> (5,5)–(11,11) de aluminossilicato (img-Si) com as seguintes orientações dos hidrogênios internos: img-Si-1, img-Si-2 e img-Si-3.	160
B.2	Raio externo dos nanotubos internos (p,0) (R_{int}) e externos (q,0) (R_{ext}) em Å, distância entre as paredes (d_{par}) em Å e o <i>gap</i> de energia (BG) em eV dos nanotubos de duas paredes (p,0)@(q,0) de aluminogermanato.	161
C.1	Raio externo (R), <i>gap</i> de energia (BG) e o módulo de Young (Y) dos nanotubos de aluminofosfato <i>zigzag</i> (n,0) e <i>armchair</i> (n,n).	169
C.2	Raio externo (R), <i>gap</i> de energia (BG) e o módulo de Young (Y) dos nanotubos de aluminofosfito <i>zigzag</i> (n,0) e <i>armchair</i> (n,n).	170
C.3	Raio externo (R), <i>gap</i> de energia (BG) e o módulo de Young (Y) dos nanotubos de aluminioarsenato <i>zigzag</i> (n,0) e <i>armchair</i> (n,n).	172
C.4	Raio externo (R), <i>gap</i> de energia (BG) e o módulo de Young (Y) dos nanotubos de aluminioarsenito <i>zigzag</i> (n,0) e <i>armchair</i> (n,n).	173

Lista de Abreviações

B3LYP	Funcional de troca-correlação desenvolvido por Becke
BG	<i>Gap</i> de energia
CLOA	Combinação linear de orbitais atômicos
CNT	Nanotubo de carbono
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DFTB	<i>Density-Functional Tight-Binding</i>
FASP	<i>Framework for Automatization of SLAKO Parameterization</i> (FASP)
GGA	Aproximação do gradiente generalizado
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
MD	Dinâmica molecular
MSNT	Nanotubo de sílica modificado
PBE	Funcional de troca-correlação desenvolvido por Perdew, Burke, Ernzerhof
pKa	Constante ácida
POO	Programação orientada a objetos
PW91	Funcional de troca-correlação desenvolvido por Perdew, Chevary, Vosko, Jackson, Pederson, Singh, Fiolhais

SCC	<i>Self-Consistent-Charge</i>
SCC-DFTB	<i>Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Theory</i>
SLAKO	Arquivo de Slater-Koster
SNT	Nanotubo de sílica
TB	<i>Tight-Binding</i>
XC	Troca e correlação eletrônica
ZORA	<i>Zero-Order Regular Approximation</i>

Resumo

A descoberta dos nanotubos inorgânicos de WS_2 em 1992 marcou o início de uma era de pesquisas relacionadas a síntese de novos materiais inorgânicos nanoestruturados. Modelagem e simulação computacional são usados para estimar propriedades, elucidar mecanismos e definir estratégias de síntese e aplicações tecnológicas de materiais. A crisotila e a imogolita são argilominerais nanoestruturados tubulares que atraem a atenção de pesquisadores que atuam nas áreas de ciência fundamental e aplicada devido às suas capacidades de incorporar ou reter substâncias orgânicas ou inorgânicas além de serem facilmente sintetizadas, caracterizadas, modificadas e funcionalizadas. Nesta tese, a crisotila e materiais tubulares sintéticos derivados da crisotila e da imogolita foram investigados através de métodos quânticos fornecendo *insights* a respeito das suas propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas. O método *Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding* (SCC-DFTB) foi usado para simular computacionalmente os nanotubos inorgânicos de crisotila; de sílica e sílica modificados por dimetilsilano; do tipo imogolita já sintetizados: aluminogermanato; e do tipo imogolita não sintetizados: aluminofosfato, aluminofosfito, aluminoarzenato e aluminioarsenito. Em todos os casos, estudaram-se diferentes tamanhos dos nanotubos *zigzag* e *armchair*. Foi necessário obter os parâmetros SCC-DFTB dos pares atômicos Mg-X (X = Mg, O, Si, H) para estudar os nanotubos de crisotila e dos pares Ge-X (X = Ge, O, Al, H) para simular os nanotubos de aluminogermanato. Além disso, foi desenvolvido o código computacional *Framework for Automatization of SLAKO Parameterization* (FASP) – escrito usando a linguagem de programação Python e o paradigma de programação orientado a objetos – que automatiza o processo de parametrização da energia de repulsão (E_{rep}) DFTB/SCC-DFTB. Essa experiência nos permitiu, além do aprendizado e domínio do método DFTB/SCC-DFTB, conhecermos em detalhes a técnica de parametrização DFTB/SCC-DFTB e a consolidarmos no grupo GPQIT. A crisotila apresenta várias possibilidades de aplicações, a sua superfície pode ser funcionalizada e modificada tanto externamente quanto internamente, ela pode encapsular e imobilizar vários tipos de íons e moléculas além de ser usada como suporte para a montagem de materiais auto-organizados. Investigamos a partir de cálculos SCC-DFTB as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas da crisotila. A natureza e as propriedades dos nanotubos de uma parede de sílica e de derivados modificados por dimetilsilano foram também investigados. Trabalhos experimentais relataram a remoção da camada externa da crisotila (brucita) por lixiviação ácida e o material remanescente, chamado de sílica nanotubular, é funcio-

nalizado por dimetilsilano. A simulação computacional SCC-DFTB das propriedades dos nanotubos de uma e de duas paredes de aluminogermanato foi de fundamental importância para o entendimento da natureza e estabilidade desses materiais. Os aluminogermanatos são nanotubos do tipo imogolita onde os grupos silicatos (SiO_4^{4-}) que compõem a camada interna dos nanotubos de imogolita são substituídos por grupos germanatos (GeO_4^{4-}). Até onde sabemos, os nanotubos de aluminogermanato são os únicos nanotubos do tipo imogolita (monodispersos) que foram sintetizados com duas paredes. Além disso, trabalhos recentes mostraram que os nanotubos de uma parede de aluminogermanato podem ser produzidos em grande escala, ao contrário da imogolita. Essas características únicas dos nanotubos de aluminogermanato nos motivaram a investigar pelo método SCC-DFTB os nanotubos hipotéticos de uma parede do tipo imogolita: aluminofosfato, aluminofosfito, aluminoarsenato e aluminoarsenito. A proposta do trabalho foi baseada apenas em análises geométricas onde os próximos candidatos a formarem nanotubos do tipo imogolita são aqueles provenientes da substituição dos silicatos (SiO_4^{4-}) presentes no interior dos nanotubos de imogolita por grupos fosfato (PO_4^{3-}), fosfito (PO_3^{3-}), arsenato (AsO_4^{3-}) e arsenito (AsO_3^{3-}). Esse estudo nos permitiu vislumbrarmos e propormos possíveis condições experimentais de síntese desses nanotubos por modelos teóricos. Finalmente, por simulação computacional SCC-DFTB, foi possível calcular as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas de vários nanotubos de uma e de duas paredes, compreender a estabilidade e a natureza desses materiais e as suas possíveis aplicações. Além disso, propomos a síntese de novos materiais pelas modificações internas dos nanotubos de imogolita ampliando o leque de compostos que podem ser usados na síntese de novos materiais com propriedades especiais, como tamanho e quiralidade bem definidos.

Abstract

The discovery of the inorganic nanotubes WS_2 in 1992 marked the beginning of an age of research related to the synthesis of new nanostructured inorganic materials. Computational modeling and simulation have been used to estimate properties, elucidate mechanisms and define strategies of synthesis and technological applications of materials. Chrysotile and imogolite are tubular nanostructured clay minerals which have attracted the attention of researchers in the basic and applied science due to their features of incorporating or retaining organic and inorganic molecules. In addition, they are easily synthesized, characterized, modified and functionalized. In this thesis, chrysotile and synthetic tubular materials from chrysotile and imogolite were investigated through quantum methods providing insights about their electronic, structural and mechanical properties. The Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding (SCC-DFTB) method was used to simulate computationally the inorganic nanotubes: chrysotile; silica and silica modified by dimethyl silane; imogolite-like already synthesized: aluminogermanate; and imogolite-like not synthesized: aluminophosphate, aluminophosphite, aluminoarsenate and aluminoarsenite. In all cases, it was studied different sizes of the zigzag and armchair nanotubes. It was necessary to obtain the SCC-DFTB parameters of the atomic pairs Mg-X ($X = Mg, O, Si, H$) to study the chrysotile nanotubes and Ge-X ($X = Ge, O, Al, H$) to simulate the aluminogermanate nanotubes. Furthermore, it was developed the program Framework for Automatization of SLAKO Parameterization (FASP) – which was written using the Python programming language and the object oriented programming paradigm – which automatizes the DFTB/SCC-DFTB parameterization procedure of the repulsion energy (E_{rep}). This experience allowed us, besides understanding and mastering the DFTB/SCC-DFTB method, to know in details its parameterization and to consolidate it in the GPQIT. Chrysotile presents several possibilities of applications, its external or internal surface can be functionalized or modified, chrysotile can encapsulate and immobilize ions and molecules and can be used as support to assembly self-organized materials. SCC-DFTB calculations were carried out to investigate the electronic, structural and mechanical properties of chrysotile. In addition, the nature and the properties of the single-walled nanotubes of silica and silica modified by dimethyl were simulated. Experimental works have reported the removal of the external layer of chrysotile (brucite) by acid leaching and the reminiscent material, called nano-fibriform silica, is functionalized by dimethyl silane. Computational estimates of the properties of the single- and double-walled aluminogermanate nanotubes

were important to understand their nature and stability. Aluminogermanates are imogolite-like nanotubes where the silicate groups (SiO_4^{4-}) present in the inner part of imogolite are substituted by germanate (GeO_4^{4-}). As far we know, aluminogermanate nanotubes are the unique double-walled imogolite-like nanotubes (monodisperse) synthesized. Furthermore, recent works have shown that it is possible to produce single-walled aluminogermanate nanotubes in large scale, in contrast to imogolite. These features of the aluminogermanate nanotubes motivated us to investigate the hypothetical single-walled imogolite-like nanotubes: aluminophosphate, aluminophosphite, aluminoarsenate and aluminoarsenite. The proposal of this works was based only on geometrical analyzes where the next candidates to form imogolite-like nanotubes are those from the substitution of the silicates (SiO_4^{4-}) present in the inner part of imogolite nanotubes by phosphate (PO_4^{3-}), phosphite (PO_3^{3-}), arsenate (AsO_4^{3-}) and arsenite (AsO_3^{3-}). This study allowed us to glimpse and propose possible experimental conditions to synthesize these nanotubes by theoretical models. Finally, by SCC-DFTB computational simulation, it was possible to evaluate the electronic, structural and mechanical properties of several single- and double-walled nanotubes, to understand their stability, nature and possible applications. In addition, we proposed the synthesis of new materials by the modification of the inner part of imogolite nanotubes expanding the number of compounds which can be used in the synthesis of new materials with special properties such as well defined size and chirality.

Capítulo 1

Introdução

Elegance is not a dispensable luxury
but a quality that decides between
success and failure.

Edsger W. Dijkstra

Modelagem e simulação computacional usando métodos de química quântica auxiliam na elucidação das propriedades, das condições e rotas de sínteses e dos mecanismos que levam ao entendimento do processo de engenharia de materiais nanoestruturados de interesses em química, física, biologia, farmácia, medicina e engenharia. A nanotecnologia tem sido beneficiada pelo avanço tecnológico, aumento da performance dos computadores modernos e desenvolvimento de novos métodos de química quântica. Tudo isso está viabilizando condições de modelagem e simulação computacional de sistemas moleculares e periódicos cada vez mais desafiadores, proporcionando assim conhecimentos adicionais das suas propriedades, aplicações e características de um modo geral. Exemplos de sistemas beneficiados por esses feitos tecnológicos e teóricos são os nanotubos inorgânicos.

A descoberta dos nanotubos inorgânicos de WS_2 em 1992 por Tenne e colaboradores [1], um ano apenas após a marcante síntese dos nanotubos de carbono [2], marcou o início de uma era de pesquisas relacionadas a síntese de novos materiais inorgânicos nanoestruturados [3]. Desde então, outros nanotubos inorgânicos foram sintetizados, caracterizados e estudados com objetivos que vão desde à pesquisa básica até maiores propósitos que são as suas possíveis aplicações em campos tecnológicos, industriais e biomédicos. A síntese dos nanotubos de BN [4], MoS_2 [5], TiO_2 [6] e os argilominerais naturais crisotila (figura 1.1

(a)) [7, 8], imogolita (figura 1.1 (b)) [9] e haloisita [10] tornaram-se alvos de investigação no campo da nanotecnologia [11, 12, 13, 14].

Dentre os nanotubos inorgânicos mencionados, aqueles que têm atraído maior atenção do Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica (GPQIT) são alguns argilominerais, principalmente a crisotila e a imogolita, devido às suas marcantes propriedades químicas. Esses nanotubos são fáceis de serem sintetizados, comparado com outros nanotubos inorgânicos e de carbono. Além disso, nos últimos 5 anos, eles têm chamado a atenção da comunidade científica em todo o mundo devido à sua flexibilidade à modificação estrutural (química e cristalográfica), funcionalização – tanto interna quanto externa – e de interação (em função das mudanças das suas propriedades físico-químicas) com outros materiais, para formar, por exemplo, nanocompósitos [15, 16] nanoestruturados. Para entendermos as propriedades gerais dos nanotubos de crisotila e imogolita, é necessário entendermos o que são argilominerais e como eles são organizados, de acordo com as suas definições e famílias.

Argilominerais se referem aos minerais filossilicatos que são silicatos de Al, Fe, Mg hidratados com estruturas cristalinas em camadas, constituídos por folhas contínuas de tetraedros de SiO_4 ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes e, também, com outros minerais que proporcionam a propriedade plástica da argila (quando ela é umedecida) e dureza (quando a mesma é desidratada) [17, 18]. A maioria dos argilominerais é constituída por partículas (cristais) com dimensões geralmente abaixo de $2\mu\text{m}$. Argilominerais que contêm dimensões na faixa de 1 a 100 nm são denominados nanométricos [17].

A classificação dos diferentes argilominerais se dão em grupos, com base nas semelhanças em composição química e estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em 1:1 e 2:1, para significar a relação entre as diferentes camadas tetraédricas e octaédricas presentes no argilomineral. Por exemplo, a lizardita apresenta uma camada de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e uma camada de tridimita (SiO_2), ou seja, essa é uma estrutura 1:1. As estruturas 1:1 formam os grupos da caulinita, das serpentinas, dos argilominerais ferríferos. As estruturas 2:1 pertencem aos grupos do talco-pirofilita, das micas, das esmectitas, das vermiculitas, das cloritas, da paligorsquita (atapulgita) – sepiolita. Embora as quatro dezenas de argilominerais distribuam-se nesses grupos, existe um pequeno número de argilominerais que são componentes das argilas industriais; estruturas 1:1: caulinita (caulim) e amianto crisotila (amianto); estruturas 2:1: montmorilonita (bentonita), talco (talco),

vermiculita (vermiculita).

Argilominerais são de grande interesse em pesquisas nas áreas de geologia, mineralogia, física, engenharia e química [19]. Os interesses em se investigar argilominerais estão nas suas capacidades de adsorver, reter e incorporar uma grande variedade de íons e moléculas. As suas áreas superficiais externas (quando comparadas com seus volumes) fazem deles uma classe de materiais que podem ser utilizados em catálise ou também como retentores de substâncias tóxicas ou suportes para compósitos e catalisadores. Os argilominerais têm sido utilizados como reforço para a síntese de nanocompósitos como, por exemplo, polímeros biodegradáveis [15]. Esses últimos têm um campo vasto de aplicações, que vão desde embalagem de alimentos e biomedicina até o campo automobilístico e aeroespacial.

A lizardita e a crisotila são filossilicatos naturais fibrosos do grupo das serpentinas [19] com estrutura do tipo 1:1, de fórmula empírica $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, com uma camada de sílica tetraédrica (tridimita) recoberta por uma camada de hidróxido de magnésio (brucita). A lizardita é encontrada na natureza na forma plana e a crisotila nas formas tubular e pergaminácea [20]. A forma tubular dos nanotubos de alguns minerais foram previstos primeiramente por Linus Pauling em 1930 [21], mas suas estruturas foram confirmadas somente a partir de 1950 [22, 23, 24]. Além da existência da lizardita e da crisotila na natureza, elas também podem ser facilmente sintetizadas em solução aquosa [7].

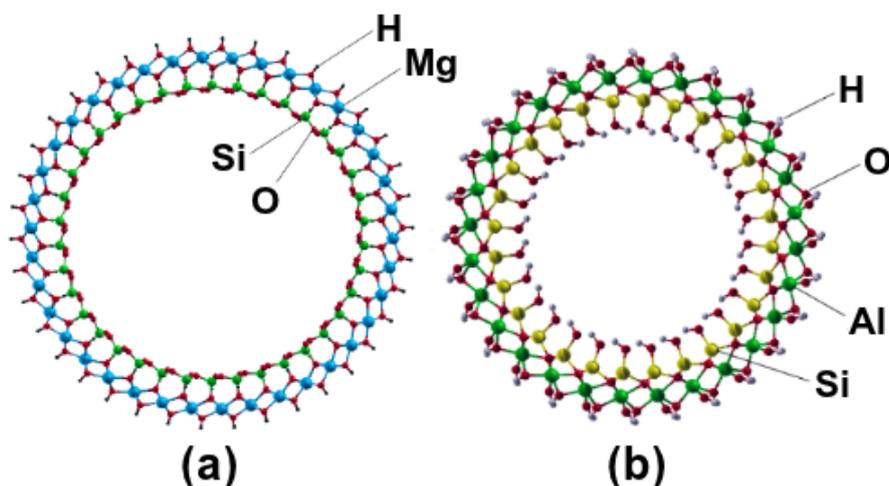


Figura 1.1: Nanotubo de crisotila (a) e imogolita (b).

A crisotila é um nanotubo inorgânico que tem sido estudado tanto na área acadêmica quanto nas áreas tecnológica e industrial devido à sua capacidade de incorporar ou reter

substâncias orgânicas ou inorgânicas. Recentemente, Gollmann e colaboradores [25] investigaram o uso da crisotila e da sílica modificada por Ag e Cu para adsorver acetona, que é o solvente usualmente empregado no processo de polimerização de etileno. A modificação da sílica ou da crisotila por metais tem como objetivo melhorar a capacidade de adsorção desses suportes ao interagir com a acetona. Outras aplicações da crisotila foram relatadas por Nakagaki e colaboradores, que estudaram a crisotila natural e quimicamente modificada para imobilizar ferroporfirinas [26]. Nanotubos de crisotila são uma opção interessante para a retenção de metaloporfirinas, por causa da sua superfície contendo hidroxilas e também sua grande área superficial.

A crisotila também é um material que pode ser usado para construir e projetar novos materiais de interesse em nanotecnologia. É possível sintetizar novos materiais nanotubulares fibrosos pela lixiviação da camada externa da crisotila (brucita). Os silicatos internos remanescentes da lixiviação formam uma nova classe de materiais nanofibrosos de sílica [27, 28]. Ainda, é possível funcionalizar a superfície externa dos nanotubos de sílica por dimetilsilano [29]. A modificação da superfície externa dos nanotubos de sílica por grupos orgânicos é responsável por aumentar a sua interação – uma vez que agora ela é mais hidrofóbica – com compostos orgânicos (polímeros) formando nanocompósitos. Uma possível aplicação desse novo tipo de material é o aumento da força de borrachas [29]. Outros trabalhos científicos envolvendo nanotubos de crisotila e a confecção de novos materiais foram desenvolvidos por Mendelovici e colaboradores [30], eles modificaram a superfície externa da crisotila, pela remoção da brucita, por compostos orgânicos que reagem com os silicatos remanescentes e, por sua vez, também formam nanotubos de sílica funcionalizados.

A imogolita, figura 1.1 (b), também é um nanotubo inorgânico de ocorrência natural, apresenta fórmula empírica $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$ e, assim como a crisotila, estrutura do tipo 1:1 onde a superfície externa do nanotubo é composta por uma camada octaédrica de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e a interna por uma camada tetraédrica de silicato ($(\text{SiO}_3)\text{OH}$). A imogolita ocorre naturalmente em solos vulcânicos [9] e também pode ser sintetizada e produzida com um tamanho específico, o que faz dela especial pelo fato de ser monodispersa. O raio externo da imogolita é 10 Å e o seu comprimento pode chegar até micrômetros [31, 32].

Devido a, até então, única e especial característica monodispersa da imogolita juntamente com a facilidade da sua síntese e caracterização, ela tem sido extensivamente estudada no meio acadêmico cujo real objetivo é o uso desses nanotubos no campo tecnológico e industrial. Dentre os vários exemplos de pesquisas envolvendo a imogolita, podemos citar

a sua modificação e funcionalização. A imogolita pode ser modificada pela substituição dos átomos de Si presentes na camada de sílica por Ge, para formar um material sintético chamado aluminogermanato. A primeira síntese do aluminogermanato ocorreu em 1982 por Wada e colaboradores [33]. Após esse trabalho, várias outras sínteses do nanotubo de aluminogermanato foram propostas. Levard e colaboradores [31] mostraram que é possível produzir em grande escala nanotubos de uma parede de aluminogermanato, aproximadamente 5 g de aluminogermanato foi produzido pela rota sintética proposta por Levard e colaboradores enquanto que apenas 60 mg de imogolita usualmente é sintetizado [31]. Ainda, o nanotubo de aluminogermanato, além de ser monodisperso, apresenta um raio de até 7,5 Å maior que aquele da imogolita (10 Å) e menor comprimento, menor que 100 nm. Também, nanoesferas organizadas de uma parede de aluminogermanato, com um raio de 25 Å, foram sintetizadas pela primeira vez por controle do pH do meio [34]. Possíveis aplicações desse material nanoesférico estão relacionadas com o armazenamento e liberação controlada de drogas em sistemas biológicos [34]. Além disso, a imogolita pode ter suas superfícies externa e interna funcionalizadas por grupos orgânicos [35, 36, 37] e, o que é mais importante é o fato de ser possível controlar qual superfície se deseja funcionalizar: a interna, a externa ou ambas.

Até então, os nanotubos de uma parede de imogolita e de aluminogermanato já apresentavam propriedades e características marcantes em termos das suas versatilidades de modificações e funcionalizações. Ainda, além de o nanotubo de aluminogermanato ser maior do que o de imogolita, é possível sintetizar o nanotubo de aluminogermanato de duas paredes, como mostrado pelo trabalho recente pioneiro de Maillet e colaboradores [32].

Os interesses tecnológico e acadêmico dos argilominerais – especialmente os nanotubos de crisotila e de imogolita e os seus derivados modificados e funcionalizados – nos motivou a desenvolver o projeto de doutorado nesse campo de pesquisa. O principal objetivo é a simulação computacional, por métodos de química quântica, das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos seguintes nanotubos: de uma parede de crisotila e de sílica e de sílica funcionalizados (provenientes da lixiviação da camada externa da crisotila), de uma parede de imogolita, de uma e duas paredes do tipo imogolita sintetizados (aluminogermanato), de uma parede do tipo imogolita ainda não sintetizados (aluminofosfato, aluminofosfito, aluminoarsenato e aluminoarsenito). Apesar dos dados experimentais disponíveis e relevâncias científica e tecnológica desses sistemas, observa-se uma lacuna de

conhecimento a respeito da estrutura e das propriedades químicas num nível molecular e, principalmente, da proposição, por modelagem e simulação computacional, da síntese de novos materiais modificados.

Obter informações aos níveis atômico e molecular dos argilominerais é uma tarefa. Técnicas de simulações computacionais têm um papel muito importante no auxílio da interpretação de resultados experimentais, na proposição de novos mecanismos e na validação de propostas de modificações desses materiais, seja pela substituição de sítios atômicos ou pela funcionalização das suas superfícies e, ainda, pela proposta de síntese de novos materiais.

Nesta tese, a crisotila e alguns materiais tubulares sintéticos derivados da crisotila e imogolita foram investigados através de métodos quânticos fornecendo *insights* a respeito das suas propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas. Um método comumente usado para estudar esses sistemas é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), por depender apenas da densidade eletrônica do estado fundamental e contemplar a correlação eletrônica fazendo uso de apenas uma configuração eletrônica (um único determinante de Slater). Conseqüentemente, a DFT apresenta menor custo computacional, se comparado aos métodos que fazem uso de muitos determinantes de Slater (função de onda com muitas interações de configurações) [38, 39, 40, 41, 42]. A DFT é capaz de descrever sistemas que contêm centenas de átomos. Porém, os nanotubos de crisotila [43] e de imogolita [44] contêm em suas células unitárias de centenas à milhares de átomos. Devido a atual limitação do método DFT, referente aos recursos computacionais vigentes, faz-se necessário recorrer aos métodos de química quântica aproximados que sejam capazes de descrever esses sistemas nanotubulares com um tempo computacional razoável e eficiente.

Nesse contexto, o método *Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding* (SCC-DFTB) é usado para simular propriedades de sistemas de grande escala com muito sucesso [43, 44, 45, 46, 47, 48, 49]. Trata-se de um método aproximado, baseado na DFT, que permite realizar cálculos com baixo custo computacional, mas com precisão semelhante ao método DFT. Esse método contém a essência do método *tight – binding*, porém as equações são deduzidas do método DFT e a parametrização não requer nenhum parâmetro empírico.

A presente tese descreve as seguintes realizações:

- Capítulo 2: é apresentado uma revisão do método DFT e da aproximação DFTB/SCC-DFTB. Além disso, é explicado em detalhes como funciona o arquivo SLAKO e como

é desenvolvido os parâmetros DFTB/SCC-DFTB.

- Capítulo 3: são discutidos os resultados da parametrização SCC-DFTB dos pares atômicos Mg-X ($X = \text{Mg}, \text{O}, \text{Si}, \text{H}$) e Ge-X ($X = \text{Ge}, \text{O}, \text{Al}, \text{H}$) que compõem a célula unitária da crisotila e do aluminogermanato, respectivamente. Além disso, como a parametrização SCC-DFTB dos pares Ge-X ($X = \text{Ge}, \text{O}, \text{Al}, \text{H}$) foi feita usando o código computacional FASP, que automatiza o processo de parametrização da energia de repulsão SCC-DFTB, detalhes sobre o seu algoritmo e funcionamento podem ser encontrados no material complementar, apêndice A.
- Capítulo 4: são apresentados os resultados dos estudos das propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas dos nanotubos de crisotila.
- Capítulo 5: são relatados os resultados do estudo das propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas dos nanotubos de sílica e às suas modificações por dimetilsilano.
- Capítulo 6: são apresentados os resultados do estudo da estabilidade e das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos de uma e duas paredes de aluminogermanato. Detalhes adicionais sobre esse trabalho se encontram no material complementar, apêndice B.
- Capítulo 7: são discutidos os resultados do estudo da estabilidade e das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos do tipo imogolita derivados de fósforo e arsênio. Também, mais detalhes sobre esse trabalho podem ser encontrados no material complementar, apêndice C.
- Capítulo 8: são descritas as considerações finais e perspectivas quanto aos trabalhos desenvolvidos na presente tese.

A presente tese foi escrita de modo que os capítulos 3, 4, 5, 6 e 7 pudessem ser lidos independentemente, após a leitura da introdução e da metodologia (capítulo 2).

Capítulo 2

Metodologia

Of course the computer itself can be so modeled. Think of it: the behavior of the smallest physical switching element is modeled by quantum mechanics described by differential equations whose detailed behavior is captured by numerical approximations represented in computer programs executing on computers composed of ...!

Hal Abelson, Gerald Jay Sussman:
*Structure and Interpretation of
Computer Programs*

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

Em 1964 Hohenberg e Kohn apresentaram um tratamento matemático para descrever gás não homogêneo de elétrons [50]. Desse trabalho, surgiram dois teoremas que deram novo rumo para o desenvolvimento da teoria de estrutura eletrônica baseada na energia total do sistema eletrônico como funcional da densidade eletrônica ρ . Esse trabalho juntamente com o artigo de Kohn e Sham [51], publicado um ano mais tarde, culminaram na teoria do funcional da densidade (DFT). Por esse trabalho, Walter Kohn veio a ser

agraciado com o prêmio Nobel de química em 1998. Para o entendimento dessa teoria é interessante conhecer alguns fatores que corroboraram para o seu desenvolvimento.

Tudo se inicia com os trabalhos publicados independentemente por Thomas e Fermi em 1927 e 1928, respectivamente [52], em física do estado sólido. O trabalho de Thomas-Fermi proporcionou a descrição quântica de um gás livre de elétrons com a energia total do sistema escrita como um funcional da densidade eletrônica ρ , $E[\rho]$, que contém a energia cinética dos elétrons, a energia de interação elétron-núcleo, a energia de interação elétron-elétron (termo de Hartree) e a energia de interação núcleo-núcleo. Em 1930, Dirac propôs a inserção do termo de interação elétron-elétron não clássico na energia total $E[\rho]$; esse termo é a energia de troca e isso originou a equação conhecida como Thomas-Fermi-Dirac [53]. Porém, esse modelo falha ao reproduzir a estrutura quântica de camadas dos átomos e, além disso, apresenta algumas deficiências na descrição das energias de coesão de cristais e também na energia de ligação de moléculas por fornecer energias mais baixas para átomos isolados do que a molécula formada por eles [42, 54].

Foi com o trabalho de Hohenberg e Kohn que o uso da densidade eletrônica como variável básica foi legitimado e que o problema de determinar variacionalmente a energia do estado fundamental e a densidade eletrônica para um dado potencial externo foi resolvido. Um ano após a publicação dos teoremas de Hohenberg-Kohn [50], Kohn e Sham [51] publicaram suas equações, como proposta para a solução da equação que descreve um gás não homogêneo de elétrons.

Esses dois trabalhos contribuíram para o advento do método que veio mais tarde a ser denominado de teoria do funcional da densidade (DFT) e que atualmente tem sido aplicado em uma variedade de sistemas: moléculas, sólidos, clusters, biomoléculas, nanotubos. A capacidade de descrever a correlação eletrônica através da densidade eletrônica de um sistema sem recorrer a métodos de muitos determinantes [38] faz da DFT um método simples de ser implementado e computacionalmente barato (comparado com métodos que envolvem muitas configurações) e com aplicações em sistemas químicos cujos resultados teóricos são relativamente simples de serem interpretados devido ao fato da densidade eletrônica ser observável.

Esta seção é dedicada à uma breve revisão dos teoremas de Hohenberg-Kohn e do desenvolvimento das equações de Kohn-Sham. Em seguida, utilizaremos os conceitos da DFT para apresentar o método *tight-binding* baseado na DFT.

2.1.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn [50, 55] afirma que é impossível dois ou mais potenciais externos serem funcionais da mesma densidade eletrônica fundamental $\rho(\vec{r})$. Em outras palavras, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão e o potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ é determinado, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Desde que $\rho(\vec{r})$ determina o número de elétrons M ,

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = M, \quad (2.1)$$

segue que ρ também determina a função de onda fundamental Ψ e todas as propriedades eletrônicas do sistema. Ainda nesse contexto, M e v_{ext} determinam o Hamiltoniano molecular H não relativístico, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Para um sistema eletrônico de camada fechada, H é dado por:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \nabla_i^2}_T + \underbrace{\sum_{i=1}^M v_{ext}(\vec{r}_i)}_{V_{ne}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_j \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{V_{ee}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\beta} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}}_{V_{nn}}, \quad (2.2)$$

sendo

$$v_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}. \quad (2.3)$$

Os somatórios em i e j referem-se a todos os M elétrons e os somatórios em α e β referem-se a todos os N núcleos atômicos; \vec{r} e \vec{R} são as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente, e Z é a carga nuclear. Os operadores T , V_{ne} , V_{ee} e V_{nn} referem-se à energia cinética, ao potencial de atração elétron-núcleo, ao potencial de repulsão elétron-elétron e o potencial de repulsão núcleo-núcleo, respectivamente. Como o operador V_{nn} depende apenas das coordenadas nucleares, num primeiro momento, ele pode ser omitido e depois adicionado de modo a escrevermos o Hamiltoniano eletrônico:

$$H = T + V_{ne} + V_{ee}. \quad (2.4)$$

Pelo primeiro teorema de Hohenberg-Kohn [50, 55] a densidade eletrônica ρ determina o v_{ext} e M . Consequentemente, determina o Hamiltoniano molecular H e a energia do sistema pela equação de Schroedinger,

$$H\Psi = E\Psi. \quad (2.5)$$

A energia do sistema, assim como todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental, pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica:

$$E = E[\rho]. \quad (2.6)$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn diz que a energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$,

$$E_0[\rho] = \langle \Psi | T + V_{ne} + V_{ee} | \Psi \rangle. \quad (2.7)$$

A prova do segundo teorema garante que se pode determinar a energia do estado fundamental e a densidade eletrônica para um dado potencial externo desde que seja minimizado o funcional da densidade eletrônica.

Para considerar a diferenciabilidade de $E[\rho]$, o princípio variacional ($E_0 \leq E[\rho]$) requer que a densidade do estado fundamental satisfaça o princípio estacionário:

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M \right] \right\} = 0, \quad (2.8)$$

cuja equação de Euler-Lagrange é:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.9)$$

onde μ é o potencial químico. Se o funcional exato ($F_{HK}[\rho]$) for conhecido, a equação 2.8 é uma equação exata para a densidade eletrônica do estado fundamental e o funcional $F_{HK}[\rho]$ é um funcional universal exato de $\rho(\vec{r})$ desde que ele não depende do potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ e é o mesmo para todos os sistemas eletrônicos.

2.1.2 O método Kohn-Sham

A energia do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons (M elétrons) pode ser obtida por minimização da energia funcional [55]

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho], \quad (2.10)$$

onde

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.11)$$

$v_{ext}(\vec{r})$ é o potencial externo, $T[\rho]$ é o funcional da energia cinética, $V_{ee}[\rho]$ é o funcional do potencial de repulsão elétron-elétron que contém as contribuições clássicas e não clássicas. A densidade eletrônica do estado fundamental é a densidade que minimiza $E[\rho]$ e que satisfaz a equação de Euler [55]

$$\mu = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.12)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange associado à relação

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = M. \quad (2.13)$$

O potencial químico, μ , é o negativo da eletronegatividade proposta por Mulliken. A partir desse conceito, outros termos relacionados a reatividade química, dureza e maciez são definidos. Para uma revisão, sugerimos ao leitor o artigo de Duarte [54].

Kohn e Sham [51] propuseram um modo de se resolver essas equações ao introduzir orbitais (ou funções de onda de um elétron) e deixar explícito o termo da energia cinética calculado de modo exato. A fórmula exata para a energia cinética do estado fundamental de um sistema de camada fechada é

$$T_s = 2 \sum_i^{M/2} \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (2.14)$$

onde ψ_i é o orbital duplamente ocupado. Temos assegurado pelo teorema de Hohenberg-

Kohn [50] que a energia total, E , é um funcional da densidade eletrônica total

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i^{M/2} |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.15)$$

Sabe-se que qualquer densidade ρ não negativa, contínua e normalizada é M-representável [55] e sempre pode ser expandida de acordo com a equação 2.15.

A partir da definição de Hohenberg-Kohn do funcional universal $F_{HK}[\rho]$, Kohn e Sham propuseram um Hamiltoniano que descreve um sistema de elétrons que não interagem e que a densidade eletrônica fundamental ρ é exata:

$$\hat{H}_s = - \sum_i^M \frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}). \quad (2.16)$$

A função de onda do Hamiltoniano 2.16 é representada por um determinante de Slater [38], ou seja, uma função de onda antissimétrica:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{M!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_M], \quad (2.17)$$

onde os elementos do determinante são os autovetores ψ_i do Hamiltoniano de um elétron:

$$\hat{h}_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.18)$$

Ao se usar a definição da função de onda escrita como um determinante de Slater, a expressão da energia cinética dada pela equação 2.14 pode ser deduzida:

$$\begin{aligned} T_s[\rho] &= \langle \Psi_s | \sum_i^M \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi_s \rangle \\ &= \sum_i^M \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle, \end{aligned} \quad (2.19)$$

assim como pode ser decomposta a densidade eletrônica 2.15.

A equação 2.11 pode ser reescrita para:

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.20)$$

onde

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (2.21)$$

O termo E_{xc} é conhecido como a energia de troca correlação (XC) e contém a diferença entre os termos T e T_s e o termo não clássico V_{ee} . Nessa aproximação, a equação de Euler assume a seguinte forma:

$$\mu = v_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.22)$$

onde o potencial efetivo v_{eff} é definido como

$$\begin{aligned} v_{eff}(\vec{r}) &= v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.23)$$

com o potencial de troca-correlação

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.24)$$

Levy [56, 57], mais tarde, demonstrou, em seu formalismo denominado "procura restrita de Levy", que as equações de Kohn-Sham referem-se à sistemas de elétrons que não interagem e que a ideia brilhante de Kohn-Sham foi isolar toda a dificuldade do termo da energia de troca correlação E_{xc} . Por isso que o formalismo da DFT é exato. A dificuldade em se obter uma descrição do funcional de troca e correlação leva a diferentes abordagens e aproximações tendo como ponto de partida o modelo do gás de elétrons. A aproximação do gradiente generalizado (GGA), que leva em conta o gradiente da densidade, $E_{xc} = E_{xc}[\rho, \Delta\rho]$, é atualmente a mais utilizada. Há diferentes aproximações GGA [58, 59, 60, 61] e elas serão explicitadas no texto sempre que necessário.

Para um dado $v_{eff}(\vec{r})$, existe um dado $\rho(\vec{r})$ que satisfaz 2.8 pela solução da equação

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.25)$$

e

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i^{M/2} |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.26)$$

A equação 2.25 é resolvida por um processo iterativo. O procedimento autoconsistente inicia-se para uma densidade $\rho(\vec{r})$ obtida por uma tentativa inicial. Depois constrói-se o potencial v_{eff} e então resolve-se a equação 2.25 para, então, obter os novos orbitais ψ_i e então calcular a nova densidade pela equação 2.26. O procedimento se repete até que a densidade eletrônica obtida pela última iteração seja a mais próxima possível (dentro de um critério estipulado) da densidade obtida pela iteração anterior.

Depois de obtida a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ ótima, ela pode ser usada para o cálculo da energia total do sistema que é dada pela equação:

$$E = 2 \sum_i^{M/2} \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.27)$$

onde

$$\begin{aligned} \sum_i^{M/2} \epsilon_i &= \sum_i^{M/2} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right| \psi_i \right\rangle \\ &= T_s[\rho] + \int v_{eff}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

2.2 O método *tight-binding* baseado na DFT

O método DFT é um método capaz de descrever sistemas químicos com exatidão onde métodos Post-Hartree-Fock não são aplicáveis devido ao alto custo computacional. Porém a DFT encontra seus limites quando é necessária a simulação computacional de sistemas que apresentam milhares de átomos. Nesse caso, faz-se necessário recorrer a outros métodos aproximados capazes de simular sistemas de grande escala [48, 62, 63, 64, 65].

Métodos aproximados baseados na mecânica quântica são difundidos e podem ser utilizados para se tratar sistemas na área de materiais nanoestruturados que apresentam de centenas ou até mesmo milhares de átomos. Nesse contexto o método *tight-binding* (TB) tem sido empregado e incorpora efeitos quânticos indo além de potenciais empíricos.

O método TB iniciou-se com o trabalho de Slater e Koster para o problema do potencial periódico em 1954 [66]. Desde então, o método TB tem sido melhorado e usado.

No método TB as funções de onda de um elétron ψ_i (orbitais) de um certo sistema são expandidas em termos de uma base de orbitais atômicos. Os elementos da matriz Hamiltoniana são tabelados e ajustados para representar a estrutura eletrônica de um

sistema de referência.

O método de Slater-Koster, inicialmente, teve como objetivo o estudo da estrutura de banda de sólidos. Novas ideias surgiram e o método foi melhorado e usado, também, para descrever sistemas finitos. Froyen e Harrison em 1979 [67, 68] propuseram a dependência da distância interatômica r^{-2} nos elementos da matriz Hamiltoniana, esse termo corrige o problema da variação das distâncias interatômicas em um certo sistema. Outro avanço ocorreu nesse mesmo ano com o trabalho de Chadi [69], cujo objetivo era minimizar a energia de superfície de semicondutores. Ele propôs escrever a energia total como uma função de todas as coordenadas atômicas,

$$E_{tot} = E_{bnd} + E_{rep}, \quad (2.29)$$

onde E_{bnd} é a energia de banda que é a soma de todos os autoestados ocupados do Hamiltoniano TB e E_{rep} é um potencial de repulsão de duas partículas de curto alcance, que inclui repulsões iônicas assim como correções devido as aproximações feitas no termo E_{bnd} .

A inclusão do termo E_{rep} na energia total TB faz com que a qualidade do método, em termos de descrição de propriedades estruturais, dependa da parametrização e da transferibilidade dos parâmetros para diferentes sistemas. Aplicações bem sucedidas do método TB inclui cálculos de estrutura de banda de semicondutores heteronucleares, simulação de propriedades ópticas, simulação de sólidos amorfos [63]. No entanto, a eficiência do método é restrita à vizinhança química usada para fazer a parametrização. Com o objetivo de contornar esse problema, diferentes tentativas de melhorar a qualidade do método para descrever a estrutura eletrônica e propriedades estruturais e ópticas de sistemas periódicos e moleculares foram empregadas. Dentre elas surge o método TB de dois centros baseado na DFT (conhecido como DFTB) que será contemplado nesta seção.

Três requerimentos são necessários para o desenvolvimento do método DFTB. O primeiro é a proposta de Froyen e Harrison, que possibilita a dependência dos elementos da matriz Hamiltoniana com as distâncias interatômicas. O segundo é a proposta de Chadi para a energia TB, equação 2.29. O terceiro é a possibilidade de se derivar uma equação para a força atômica através da energia total DFTB, que é de fundamental importância para a otimização de geometria e dinâmica molecular (MD). A derivada do termo E_{rep} não apresenta problemas ao contrário da derivada do termo E_{bnd} que depende do método de construção da matriz Hamiltoniana.

O método DFTB atende esses requisitos com uma vantagem adicional de não depender de parametrização empírica pois as matrizes Hamiltoniana e de superposição são calculadas por orbitais atômicos de valência obtidos pela DFT. Descrevemos, a seguir, os métodos DFTB e SCC-DFTB baseando-se nos artigos de revisão de Frauenheim e colaboradores [64] e de Oliveira e colaboradores [48].

2.2.1 A DFT como base para o método *tight-binding*

Dentro da teoria da DFT, a energia total de um sistema de M elétrons num campo de N núcleos nas posições \vec{r} é expressa como funcional único de uma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Usando os orbitais de Kohn-Sham ψ_i para uma representação de uma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ [64] para um sistema de camada fechada

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i^{M/2} |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.30)$$

a energia pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} E[\rho] = & 2 \sum_i^{M/2} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right| \psi_i \right\rangle \\ & + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \sum_{\beta}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Ao seguir, as ideias de Foulkes e Haydock [70]: a densidade eletrônica é escrita como uma densidade eletrônica de referência ρ_0 mais uma pequena flutuação $\delta\rho$,

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}). \quad (2.32)$$

A densidade eletrônica é então inserida na equação 2.31

$$\begin{aligned} E[\rho_0 + \delta\rho] = & 2 \sum_i^{M/2} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_0'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho_0] \right| \psi_i \right\rangle \\ & - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0'(\rho_0 + \delta\rho)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int v_{xc}[\rho_0](\rho_0 + \delta\rho) d\vec{r} \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta\rho'(\rho_0 + \delta\rho)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho_0 + \delta\rho] + E_{nn} \end{aligned} \quad (2.33)$$

onde foram usadas as seguintes notações: $\rho'_0 = \rho_0(\vec{r}')$ e $\delta\rho' = \delta\rho(\vec{r}')$. São atribuídos significados nos termos presentes na equação anterior. Dentre eles, o segundo termo da equação 2.33 é a correção da contagem dupla de elétrons referente ao termo de Coulomb, o terceiro termo corrige a nova contribuição do termo de troca-correlação e o quarto termo é resultante do desdobramento do termo de Coulomb pela densidade referência ρ_0 e pela flutuação da densidade $\delta\rho$. A repulsão nuclear é descrita pelo termo E_{nn} .

$E_{xc}[\rho_0 + \delta\rho]$ é expandido numa série até a segunda ordem

$$E_{xc}[\rho_0 + \delta\rho] = E_{xc}[\rho_0] + \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \Big|_{\rho_0} \delta\rho d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \Big|_{\rho_0} \delta\rho\delta\rho' d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (2.34)$$

Ao substituir a equação 2.34 na equação 2.33 e usar a definição $(\delta E_{xc}/\delta\rho)_{\rho_0} = v_{xc}[\rho_0]$ obtém-se a seguinte equação

$$\begin{aligned} E = & 2 \sum_i^{M/2} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho'_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho_0] \right| \psi_i \right\rangle \\ & - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho'_0 \rho_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho_0] - \int v_{xc}[\rho_0] \rho_0 d\vec{r} + E_{nn} \\ & + \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \right) \Big|_{\rho_0} \delta\rho\delta\rho' d\vec{r}d\vec{r}'. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Por essa equação, são identificados três importantes termos que compõem a energia total do método DFTB padrão. O primeiro deles é o Hamiltoniano referência \hat{H}^0 , que depende somente da densidade ρ_0

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho'_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho_0]. \quad (2.36)$$

O somatório de todos os estados ψ_i duplamente ocupados do valor esperado do Hamiltoniano \hat{H}^0 é a energia de banda E_{bnd} que é o primeiro termo da equação 2.35. Os termos que estão presentes na segunda linha da equação 2.35 compõem a parte repulsiva da energia total

$$E_{rep}[\rho_0] = -\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho'_0 \rho_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho_0] - \int v_{xc}[\rho_0] \rho_0 d\vec{r} + E_{nn}. \quad (2.37)$$

Como pode ser visto, esse termo, também, só depende da densidade eletrônica de referência.

O último termo da equação 2.35 é a correção relacionada à flutuação da densidade

eletrônica e é definido da seguinte forma

$$E_{2^a}[\rho_0, \delta\rho] = \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \right|_{\rho_0} \right) \delta\rho\delta\rho' d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (2.38)$$

Como será visto em sequência esse termo é responsável pela autoconsistência de carga no método SCC-DFTB.

Resumidamente, a equação 2.35 pode ser reescrita como

$$E = 2 \underbrace{\sum_i^{M/2} \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle}_{E_{bnd}} + E_{rep}[\rho_0] + E_{2^a}[\delta\rho, \rho_0]. \quad (2.39)$$

A densidade eletrônica de referência ρ_0 é escrita como uma superposição da densidade eletrônica atômica neutra centrada nos átomos α 's

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{\alpha}^N \rho_0^{\alpha}(\vec{r}), \quad \vec{r}_{\alpha} = \vec{r} - \vec{R}_{\alpha}, \quad (2.40)$$

isso garante que o termo de Coulomb não tenha interações de longo alcance devido a neutralidade das densidades eletrônicas atômicas. Além disso, a energia de repulsão E_{rep} não depende da flutuação da carga. Nessas condições, a E_{rep} pode ser expandida como

$$E_{rep} = \sum_{\alpha}^N E_{rep}[\rho_0^{\alpha}] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N \left(E_{rep}[\rho_0^{\alpha} + \rho_0^{\beta}] - E_{rep}[\rho_0^{\alpha}] - E_{rep}[\rho_0^{\beta}] \right) + \left(\text{interações de 3 e mais centros} \right). \quad (2.41)$$

As contribuições de três ou mais centros são pequenas e podem ser negligenciadas. Essa aproximação pode ser justificada pela blindagem coulombiana. Desde que ρ_0^{α} corresponde à densidade eletrônica do átomo neutro e livre, os termos de interações elétron-elétron podem ser cancelados pelas interações núcleo-núcleo.

Devido a essa blindagem, as contribuições de dois centros passam a ser de curto alcance. Por outro lado, a energia de repulsão não tende a zero para longas distâncias interatômicas mas para um valor constante dado pelas contribuições atômicas:

$$\lim_{R_{\alpha\beta} \rightarrow \infty} E_{rep}[\rho_0] = \sum_{\alpha}^N E_{rep}[\rho_0^{\alpha}]. \quad (2.42)$$

Conseqüentemente, relaciona-se $\sum_{\alpha}^N E_{rep}[\rho_0^{\alpha}]$ com E_{rep} , de modo a fazer com que a energia de repulsão dependa somente das contribuições de dois centros:

$$E_{rep}[\rho_0] \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N U[\rho_0^{\alpha}, \rho_0^{\beta}]. \quad (2.43)$$

Embora seja possível calcular E_{rep} para valores conhecidos de ρ_0^{α} , faz-se necessário ajustar E_{rep} através de cálculos *ab initio*. Sendo assim, E_{rep} é ajustado pela diferença entre a energia DFT e E_{bnd} em função das distâncias interatômicas $R_{\alpha\beta}$ para uma dada estrutura de referência:

$$E_{rep}[\rho_0] \equiv E_{rep}(R_{\alpha\beta}) = \left\{ E_{DFT}(R_{\alpha\beta}) - E_{bnd}(R_{\alpha\beta}) \right\} \Big|_{\text{estr. de referência}}. \quad (2.44)$$

E_{bnd} pode ser calculado pelos autovalores ϵ_i ocupados obtidos pela diagonalização da matriz Hamiltoniana:

$$E_{bnd} = 2 \sum_{i=1}^{M/2} \epsilon_i \quad (2.45)$$

O valor da E_{rep} é usualmente ajustado por uma função polinomial ou pelo método de *spline*. Baseado nessas considerações o modelo *tight-binding* baseado na DFT pode ser formulado.

2.2.2 O método DFTB padrão não-autoconsistente

No método DFTB padrão, o termo de correção de segunda ordem (E_{2^a}) da equação 2.39 é desprezado e os cálculos da energia total não dependem da flutuação da densidade eletrônica $\delta\rho$. Nesse caso, o cálculo da energia total não precisa ser resolvido iterativamente.

Na aproximação DFTB padrão o orbital de Kohn-Sham ψ_i é expandido num conjunto K de orbitais atômicos localizados ϕ_{ν} (onde $\nu = 1, 2, \dots, K$) com os coeficientes $C_{\nu i}$

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}), \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (2.46)$$

Essa combinação linear de orbitais atômicos (CLOA) proporciona o seguinte problema secular:

$$\sum_{\nu}^K C_{\nu i} (H_{\mu\nu}^0 - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0. \quad (2.47)$$

Os elementos da matriz Hamiltoniana $H_{\mu\nu}^0$ e os elementos da matriz de sobreposição $S_{\mu\nu}$ são definidos como

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_\mu | \hat{H}^0 | \phi_\nu \rangle; \quad S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle; \quad \forall \mu \in \alpha, \nu \in \beta. \quad (2.48)$$

O $H_{\mu\nu}^0$ está relacionado com o primeiro termo da equação 2.39:

$$\sum_i^{M/2} \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle = \sum_i^{M/2} \sum_{\mu,\nu}^K C_{\mu i} C_{\nu i} \langle \phi_\mu | \hat{T} + v_{eff}[\rho_0] | \phi_\nu \rangle \equiv \sum_i^{M/2} \sum_{\mu,\nu}^K C_{\mu i} C_{\nu i} H_{\mu\nu}^0 \quad (2.49)$$

com o potencial efetivo de Kohn-Sham

$$v_{eff}[\rho_0] = V_{ext} + \int' \frac{\rho_0'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}[\rho_0]. \quad (2.50)$$

O potencial pode ser decomposto em contribuições atômicas

$$v_{eff}[\rho_0] = V(\vec{r}) = \sum_{\alpha}^N V_{\alpha}(r_{\alpha}^{\vec{r}}), \quad \text{com } r_{\alpha}^{\vec{r}} = \vec{r} - \vec{R}_{\alpha}. \quad (2.51)$$

Os elementos da matriz Hamiltoniana $H_{\mu\nu}^0$ podem ser distinguidos em:

$$\begin{aligned} (I) \quad H_{\mu\nu} &= \langle \phi_\nu | \hat{T} + V_{\alpha}(r_{\alpha}^{\vec{r}}) | \phi_\mu \rangle + \sum_{\beta \neq \alpha}^{N-1} \langle \phi_\nu | V_{\beta}(r_{\beta}^{\vec{r}}) | \phi_\mu \rangle, \quad \mu, \nu \in \{\alpha\} \text{ e} \\ (II) \quad H_{\mu\nu} &= \langle \phi_\nu | \hat{T} + V_{\alpha}(r_{\alpha}^{\vec{r}}) + V_{\beta}(r_{\beta}^{\vec{r}}) | \phi_\mu \rangle + \sum_{\gamma \neq \alpha, \gamma \neq \beta}^{N-2} \langle \phi_\nu | V_{\gamma}(r_{\gamma}^{\vec{r}}) | \phi_\mu \rangle, \quad \nu \in \{\alpha\}, \mu \in \{\beta\}, \end{aligned} \quad (2.52)$$

onde $\{\alpha\}$ representa o orbital atômico no centro atômico α . Para restringir a CLOA somente para os orbitais de valência, faz-se necessário assegurar a ortogonalidade das funções de base dos estados de caroço dos outros centros. A ortogonalidade dos estados de caroço de um mesmo centro é garantida ao se usar orbitais atômicos como funções de base. Seguindo a nomenclatura de Oliveira e colaboradores [48], ao usar $|\phi_\mu\rangle$ como uma função de base ortogonalizada, $|\phi_\mu\rangle$ como uma função de base não-ortogonalizada e $|\phi_c^\beta\rangle$ como

função de caroço centrada em β , chega-se na função

$$|\phi_\mu\rangle = |\phi_\mu\rangle - \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{c\beta} |\phi_c^\beta\rangle (\phi_c^\beta | \phi_\mu) \quad \mu, \nu \in \{\alpha\}. \quad (2.53)$$

Ao se aplicar esse procedimento de ortogonalização para as contribuições do potencial dos elementos da matriz, os elementos da matriz (I) são modificados como

$$\langle \phi_\nu | V_\beta(\vec{r}_\beta) | \phi_\mu \rangle \longrightarrow (\phi_\mu | [V(\vec{r}_\beta) - \sum_{c\beta} |\phi_c^\beta\rangle \epsilon_c^\beta (\phi_c^\beta |)] | \phi_\nu) \quad \alpha \neq \beta, \quad (2.54)$$

ϵ_c^β é a energia dos estados de caroço c no centro β .

Expressões similares podem ser obtidas para a contribuição do potencial $(\sum_{\gamma \neq \alpha, \gamma \neq \beta} \langle \phi_\nu | V_\gamma(\vec{r}_\gamma) | \phi_\mu \rangle)$. Essas expressões podem ser interpretadas como um pseudopotencial. Ao desprezar as contribuições dos pseudopotenciais, que são menores que as contribuições dos potenciais completos, obtém-se uma representação dos elementos da matriz que contém somente contribuições de dois centros. A aproximação $V_\alpha(r_\alpha^-) \approx V_\alpha^0(r_\alpha^-)$ e o uso dos orbitais atômicos como autofunções do operador $\hat{h}_\alpha^0 = \hat{T} + V_\alpha^0(r_\alpha^-)$ permitem uma simples representação para os elementos da matriz.

Em princípio, $V_\alpha(r_\alpha^-) + V_\beta(r_\beta^-)$ não pode ser escrita como $V_\alpha^0(r_\alpha^-) + V_\beta^0(r_\beta^-)$ devido à vizinhança não linear de V_{xc} . Então, escreve-se

$$V_\alpha(r_\alpha^-) + V_\beta(r_\beta^-) = V[\rho_\alpha^0 + \rho_\beta^0]. \quad (2.55)$$

Isso significa que, ao invés de superpor os potenciais do tipo atômicos, sobrepõe-se as densidades atômicas para calcular as contribuições dos potenciais para os elementos da matriz de dois centros, que é consistente com o tratamento da E_{rep} , e também pode ser derivada aplicando-se a expansão 2.41 para o potencial efetivo. Com essa aproximação, é possível avaliar os elementos da matriz $H_{\mu\nu}^0$

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \epsilon_\mu^{\text{átomo livre}}, & \mu = \nu; \\ \langle \phi_\mu | \hat{T} + v_{eff}[\rho_\alpha^0 + \rho_\beta^0] | \phi_\nu \rangle, & \mu \in \alpha, \nu \in \beta; \\ 0, & \text{fora dessas condições.} \end{cases} \quad (2.56)$$

Os índices α e β representam os átomos pelo qual os orbitais atômicos ϕ_μ e ϕ_ν e os potenciais estão centrados. No que se refere aos operados de dois elétrons presentes no Hamiltoniano

eletrônico, somente interações de dois centros são contabilizadas nos elementos da matriz Hamiltoniana ($H_{\mu\nu}^0$) e de sobreposição ($S_{\mu\nu}$). Além disso, os autovalores dos átomos livres compõem os elementos diagonais da matriz Hamiltoniana, o que garante o limite correto para os átomos isolados.

ϕ_ν são orbitais atômicos confinados do tipo Slater que são usados na solução da equação

$$\left[\hat{T} + v_{eff}[\rho_\alpha^0] + \left(\frac{\vec{r}}{r_0} \right)^2 \right] \phi_\nu(\vec{r}) = \epsilon_\nu \phi_\nu(\vec{r}). \quad (2.57)$$

O potencial de confinamento $(\vec{r}/r_0)^2$ proporciona a contração dos orbitais atômicos ϕ_ν , o que resulta em um bom conjunto de base para estudar sistemas periódicos e moléculas. O valor do raio de confinamento r_0 é determinado variacionalmente e, através de vários cálculos, concluiu-se que a escolha de r_0 entre $1.85r_{cov}$ e $2.0r_{cov}$ (r_{cov} é o raio covalente do átomo α) proporciona uma boa representação das funções de base do tipo atômica.

A equação 2.57 é resolvida para os átomos α e β , separadamente. Os autovalores $\epsilon_\mu^{\text{átomo livre}}$ provenientes da solução da equação 2.57 para os átomos livres α e β compõem a diagonal da matriz $H_{\mu\nu}^0$, equação 2.56. Então, as densidades eletrônicas atômicas de referência ρ_α^0 e ρ_β^0 são somadas para se construir o potencial $v_{eff}[\rho_\alpha^0 + \rho_\beta^0]$ que é então usado para calcular, não por um processo auto consistente, os elementos de matriz $\langle \phi_\mu | \hat{T} + v_{eff}[\rho_\alpha^0 + \rho_\beta^0] | \phi_\nu \rangle$ referentes as interações dos átomos α e β (equação 2.56). Os elementos de matriz que contemplam as interações apenas dos átomos α e β (somente dois centros) são calculadas para um conjunto refinado de distâncias interatômicas (usualmente 0,05 Bohr) e então guardados num arquivo chamado de Slater-Koster (SLAKO) para os átomos α e β , ver seção 2.3. Vale a pena mencionar que α e β são símbolos arbitrários de átomos, eles podem se referir a um par atômico homonuclear ($\alpha=\beta$) ou heteronuclear ($\alpha \neq \beta$).

Finalmente, os elementos da matriz Hamiltoniana ($H_{\mu\nu}^0$) e de sobreposição ($S_{\mu\nu}$) (equação 2.56) – calculados previamente pela equação 2.57 – são construídos através do SLAKO para cada distância interatômica desejada. Para isso, uma interpolação numérica dos elementos de matrizes tabelados (SLAKO) em função das distâncias interatômicas é feita para se obter os elementos de matrizes, para certa distância, que não se encontram no SLAKO. Com esse procedimento, para se fazer um cálculo no ponto ou de otimização de geometria ou até mesmo de dinâmica molecular (MD), não é necessário calcular nenhuma integral molecular.

2.2.3 A correção de carga autoconsistente, SCC-DFTB

Quando ocorre um balanço delicado de carga entre diferentes constituintes atômicos, o método DFTB passa a não descrever bem o sistema. Especialmente moléculas heteronucleares e semicondutores polares.

O método SCC-DFTB tem como objetivo corrigir o problema do balanço de carga. A aproximação mantém a capacidade de calcular a energia total do sistema, a força e a transferibilidade na presença de consideráveis interações de Coulomb de longo alcance.

No método DFTB padrão, o termo de segunda ordem E_{2a} da equação 2.39 foi negligenciado. No método SCC-DFTB, esse termo é considerado. Para incluir a flutuação da densidade eletrônica de uma maneira eficiente de acordo com a aproximação *tight-binding*, $\delta\rho$ é escrito como uma sobreposição de átomos $\delta\rho_\alpha$. Esse último tem a propriedade de decair ao longo da distância em relação ao centro atômico,

$$\delta\rho = \sum_{\alpha}^N \delta\rho_{\alpha}, \quad (2.58)$$

ainda, $\delta\rho_\alpha$ pode ser simplificada pela aproximação do monopolo

$$\delta\rho_\alpha = \Delta q_\alpha F_{\alpha\alpha}^{00} Y_{00}, \quad (2.59)$$

onde Δq_α é a carga de Mulliken, ou seja, a diferença entre o número de elétrons de valência do átomo neutro livre (q_α^0) e a população atômica de Mulliken (q_α): $\Delta q_\alpha = q_\alpha^0 - q_\alpha$; F_{00}^α é a dependência radial normalizada da flutuação da densidade no átomo α aproximado pela esfera pela função momento angular Y_{00} . Sendo assim, os efeitos de transferência de carga são incluídos, mas mudanças nas formas da densidade eletrônica são negligenciadas. A equação 2.38 assume a seguinte forma

$$E_{2a} \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^N \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \underbrace{\int \int \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \Big|_{\rho_0} \right) F_{00}^\alpha F_{00}^\beta Y_{00}^2 d\vec{r} d\vec{r}'}_{\gamma_{\alpha\beta}}. \quad (2.60)$$

Para resolver essa equação, $\gamma_{\alpha\beta}$ deve ser analisado para alguns limites assintóticos. Quando a separação interatômica é muito grande ($|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta| = |\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty$), pela aproximação GGA-DFT, o termo de troca-correlação tende a zero e $\gamma_{\alpha\beta}$ descreve a interação de duas densidades eletrônicas esféricas normalizadas e se reduz a $1/|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$. Então, a

equação 2.60 assume a seguinte forma

$$E_{2^a} \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \frac{\Delta q_\alpha \Delta q_\beta}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.61)$$

Quando a distância interatômica tende a zero ($|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta| = |\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow 0$), $\gamma_{\alpha\beta}$ descreve a interação elétron-elétron do átomo α e pode ser relacionado com a dureza química η_α [71], ou parâmetros de Hubbard $\gamma_{\alpha\alpha} = 2\eta_\alpha = U_\alpha$. A dureza atômica pode ser calculada usando-se a diferença entre o potencial de ionização I_α e a afinidade eletrônica A_α do átomo α : $2\eta_\alpha = I_\alpha - A_\alpha$. Para calcular esses parâmetros é conveniente recorrer a métodos teóricos como a DFT pois existem restrições experimentais para se obter tais parâmetros devido à não existência de vários ânions e também devido à falta de validação experimental da afinidade eletrônica dos elementos correspondentes. Através do teorema de Janak [72], é possível calcular a dureza atômica através da derivada da energia do orbital HOMO, com relação ao número de ocupação do mesmo: $\eta_\alpha = \frac{\partial \epsilon_{\alpha, \text{HOMO}}}{\partial n_{\alpha, \text{HOMO}}} = \frac{1}{2} U_\alpha$.

Da aproximação do monopolo, U_α pode ser calculado usando o método DFT, como a segunda derivada da energia total atômica com relação a sua carga atômica [73]

$$E_{2^a} \approx \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_\alpha[\rho_0]}{\partial q_\alpha^2} \Delta q_\alpha^2 = \frac{1}{2} U_\alpha \Delta q_\alpha^2. \quad (2.62)$$

A flutuação da densidade $\delta\rho_0$ é aproximada como densidade eletrônica esférica através da seguinte expressão analítica

$$\rho_0(\vec{r}) = \frac{\tau_\alpha^3}{8\pi} e^{-\tau_\alpha |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|}, \quad (2.63)$$

que é usada com o intuito de se reproduzir um sistema em todas as escalas e manter a consistência com a aproximação anterior. O decaimento exponencial da densidade eletrônica esférica normalizada é assumido de acordo com os orbitais do tipo Slater (ou do tipo Gaussiana) usados para resolver a equação de Kohn-Sham.

Ao omitir a contribuição de segunda ordem E_{xc} presente na equação 2.60 obtém-se

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left(\frac{\tau_\alpha^3}{8\pi} \right) \left(e^{-\tau_\alpha |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right) \left(\frac{\tau_\beta^3}{8\pi} \right) \left(e^{-\tau_\beta |\vec{r}' - \vec{R}_\beta|} \right) d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.64)$$

A integração sobre \vec{r} tem como resultado:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} - \left(\frac{\tau_\alpha}{2} + \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right) e^{-\tau_\alpha |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right] \frac{\tau_\beta^3}{8\pi} e^{-\tau_\beta |\vec{r} - \vec{R}_\beta|} d\vec{r}. \quad (2.65)$$

Assumindo que $R = |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$, depois de algumas transformações de coordenadas chega-se a:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{R} - s(\tau_\alpha, \tau_\beta, R), \quad (2.66)$$

onde s é uma função de curto alcance, com decaimento exponencial,

$$\lim_{R \rightarrow 0} s(\tau_\alpha, \tau_\beta, R) = \frac{5}{16}\tau_\alpha + \frac{1}{R}. \quad (2.67)$$

Os expoentes da equação 2.67 têm a seguinte forma:

$$\gamma_\alpha = \frac{16}{5}U_\alpha, \quad (2.68)$$

considerando-se que a contribuição de segunda ordem pode ser aproximada pelos parâmetros de Hubbard quando $R = 0$ de acordo com a equação 2.62.

A dureza química para um átomo com *spin* não polarizado é calculada pela derivada do orbital molecular de mais alta energia em função do seu número de ocupação. Calcula-se essa dureza química com cálculos *ab initio* e conseqüentemente inclui-se a influência da contribuição de segunda ordem do termo E_{xc} na expressão de $\gamma_{\alpha\beta}$ para pequenas distâncias, que é a região importante. No limite de longas distâncias interatômicas, $\gamma_{\alpha\beta} \rightarrow 1/R$ e, então, representa a interação de Coulomb entre dois pontos de cargas Δq_α e Δq_β . Isso relembra o fato de que em longas distâncias interatômicas a contribuição de troca-correlação vai a zero na aproximação da densidade local. Em sistemas periódicos, o termo de longo alcance pode ser calculado pela soma padrão de Ewald, enquanto a parte de curto alcance s decai exponencialmente e pode ser somado sobre um número pequeno de células unitárias. Então, a equação 2.66 é uma expressão bem definida para sistemas periódicos.

Finalmente, a energia total dentro do formalismo SCC-DFTB é escrita como:

$$E = 2 \sum_i^{M/2} \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta + E_{rep}, \quad (2.69)$$

com $\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta}(U_\alpha, U_\beta, |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|)$. Como discutido anteriormente, a contribuição devido a \hat{H}_0 depende somente de ρ_0 e é exatamente a mesma no formalismo não SCC.

Assim como no método não SCC, o orbital de Kohn-Sham ψ_i é expandido em orbitais atômicos (equação 2.46). O princípio variacional pode ser aplicado na equação 2.69 e a análise de cargas de Mulliken pode ser usada para se estimar as flutuações de cargas $\Delta q_\alpha = q_\alpha^0 - q_\alpha$ (q_α^0 representa o número de elétrons de um átomo isolado),

$$q_\alpha = \sum_i^{M/2} \sum_{\mu \in \alpha}^K \sum_\nu^N (C_{\mu i}^* C_{\nu i} S_{\mu\nu} + C_{\nu i}^* C_{\mu i} S_{\nu\mu}), \quad (2.70)$$

as equações seculares são obtidas de um modo semelhante ao esquema não SCC (equação 2.47) mas com os elementos da matriz Hamiltoniana modificadas:

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu} &= \langle \phi_\mu | \hat{H}^0 | \phi_\nu \rangle - \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_\xi^N (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_\xi \\ &= H_{\mu\nu}^0 - H_{\mu\nu}^1; \quad \forall \mu \in \alpha, \nu \in \beta. \end{aligned} \quad (2.71)$$

Os elementos da matriz $\hat{H}_{\mu\nu}^0$ e $S_{\mu\nu}$ são similares aos elementos das matriz correspondentes ao esquema não SCC (equação 2.56). Devido ao fato de as cargas atômicas dependerem das funções de onda de um elétron ψ_i , um procedimento autoconsistente se faz necessário. Desde que os elementos da matriz $S_{\mu\nu}$ se estendem para alguns átomos vizinhos, as interações de muitas partículas são introduzidas. A correção de segunda ordem devido às flutuações de carga é obtida ao introduzir os elementos $H_{\mu\nu}^1$, que dependem das cargas de Mulliken.

De um modo semelhante ao método DFTB padrão, o potencial de repulsão é determinado de acordo com a equação 2.44, para um dado sistema de referência. Desde que os efeitos de transferência de cargas são agora considerados explicitamente, a transferibilidade do E_{rep} é aumentada, comparativamente à aproximação não SCC.

Uma expressão analítica que descreve as forças interatômicas para avaliar a otimização de geometria por gradiente conjugado ou dinâmica molecular (MD) é deduzida por derivação da equação 2.69 em função das coordenadas nucleares [48, 64],

$$\vec{F} = -2 \sum_i^{M/2} \sum_{\mu\nu}^K C_{\mu i} C_{\nu i} \left(\frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \vec{R}_\alpha} - \left(\epsilon_i - \frac{H_{\mu\nu}^1}{S_{\mu\nu}} \right) \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \vec{R}_\alpha} \right) - \Delta q_\alpha \sum_\xi^N \frac{\partial \gamma_{\alpha\xi}}{\partial \vec{R}_\alpha} \Delta q_\xi - \frac{\partial E_{rep}}{\partial \vec{R}_\alpha}. \quad (2.72)$$

2.56 para um conjunto de distâncias interatômicas. Cada linha equivale a uma certa distância interatômica e contém os valores de 10 integrais Hamiltonianas e 10 integrais de superposição (segundo termo da equação 2.56). As simetrias das respectivas integrais moleculares mencionadas são: σ_{dd} , π_{dd} , δ_{dd} , σ_{pd} , π_{pd} , σ_{pp} , π_{pp} , σ_{sd} , σ_{sp} e σ_{ss} , respectivamente.

É importante observar que a notação $n*0.0$ significa a repetição de 0.0 n vezes. Todos os valores da tabela são informados em unidades atômicas: Bohr para as distâncias interatômicas e Hartree para as energias.

2.3.1 Parametrização DFTB/SCC-DFTB

Para o método DFTB/SCC-DFTB descrever as propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas de interesse, é necessário parametrizar a parte eletrônica do SLAKO (relacionado ao elementos de matrizes DFTB e, conseqüentemente, à energia de banda (E_{bnd})) e a parte repulsiva (E_{rep}) que, por sua vez, rege a repulsão entre os pares atômicos. O procedimento de parametrização DFTB/SCC-DFTB é uma tarefa que requer esforço para se obter parâmetros com qualidade e que sejam transferíveis [74, 75, 76]. Porém, na prática, a transferibilidade é restrita à sistemas cujo ambiente químico é semelhante àqueles usados como modelos para criar os parâmetros dos pares atômicos em questão [76].

A parametrização DFTB/SCC-DFTB basicamente consiste de três partes: (1) a parte eletrônica do SLAKO; (2) os parâmetros de Hubbard (somente se a correção SCC for usada); (3) a parte repulsiva.

1 - Parametrização da parte eletrônica do SLAKO

O programa *Relativistic Linear Combination of Atomic Orbitals* (RLCAO) [77] é usado para se calcular os elementos da matriz DFTB (equações 2.57 e 2.56) e de superposição (equação 2.48) em função das pequenas distâncias interatômicas do par atômico A-A (usualmente 0,05 Bohr) e os autovalores dos orbitais atômicos de valência d, p, s do átomo A (somente para os pares homonucleares).

Essa etapa da parametrização DFTB é validada por um cálculo de estrutura de banda eletrônica do sistema cristalino homonuclear referente aos SLAKOs homonucleares; por exemplo, A-A e B-B, A e B são átomos. Nesse caso, é escolhido um certo valor do raio de confinamento (r_0) para os átomos A e B e, também, a distribuição eletrônica atômica dos mesmos. Em seguida, nessas condições, calcula-se a parte eletrônica dos SLAKOs

A-A e B-B que depende da escolha inicial do valor do r_0 e da distribuição eletrônica atômica. Com esses SLAKOs homonucleares, a estrutura de banda eletrônica DFTB, para um certo sistema cristalino homonuclear na geometria de equilíbrio experimental, é calculada e comparada com a estrutura de banda eletrônica calculada pelo método DFT nas mesmas condições. Finalmente, se a estrutura de banda eletrônica DFTB é similar àquela DFT, usa-se as mesmas condições teóricas usadas para calcular a parte eletrônica dos SLAKOs A-A e B-B (o valor r_0 e a distribuição eletrônica dos átomos A e B) para calcular a parte eletrônica dos SLAKOs heteronucleares A-B e B-A.

Por exemplo, para realizar um cálculo DFTB do CO_2 é necessário um SLAKO para cada par atômico: C-C, O-O, C-O, O-C; obtidos pelo procedimento descrito anteriormente. Prosseguindo dessa maneira, a parte eletrônica do SLAKO, uma vez bem parametrizada, contém todas as informações necessárias para efetuar qualquer cálculo DFTB sem a contribuição da energia de repulsão (E_{rep}) e da correção SCC. Ou seja, apenas o cálculo da energia de banda (E_{bnd}).

2 - Cálculo dos parâmetros de Hubbard

Para fazer cálculos DFTB com a correção SCC (cálculos SCC-DFTB), é necessário calcular o parâmetro de Hubbard para o átomo A que compõe o par atômico homonuclear A-A. Essa etapa da parametrização, de fato, comparada com as outras duas (eletrônica e repulsiva) necessárias para se obter o SLAKO, é a etapa mais simples de ser realizada.

O parâmetro de Hubbard está relacionado com a dureza química descrita pela seguinte equação [63, 73]:

$$U \approx \eta = \frac{EI - AE}{2} \equiv \frac{\partial \epsilon_{HOMO}}{\partial n_{HOMO}}, \quad (2.73)$$

onde EI é a energia de ionização e AE é a afinidade eletrônica; ϵ_{HOMO} é a energia do orbital atômico ocupado de mais alta energia e n_{HOMO} é o número de ocupação. Porém, na prática, usa-se a seguinte aproximação para se obter os parâmetros de Hubbard:

$$U \approx \frac{\Delta \epsilon_{HOMO}}{\Delta n_{HOMO}}. \quad (2.74)$$

Primeiramente, é feito o cálculo, usando o código RLCAO [77], com 0,1 elétron removido do orbital atômico ocupado de maior energia (carga total = +0,1) e, depois, é feito o cálculo com 0,1 elétron acrescentado ao orbital atômico não ocupado de mais baixa energia

(LUMO) (carga total = -0,1). Então, o cálculo do parâmetro de Hubbard será a diferença entre as energias desses dois cálculos dividida pela diferença do número de ocupação dos orbitais que, nesse caso, é 0,2.

Como exemplo, podemos citar o cálculo do parâmetro de Hubbard do orbital p semipreenchido do átomo de oxigênio que tem a configuração eletrônica: $[\text{He}]2s^22p^4$. O parâmetro de Hubbard é calculado pela energia de ionização através da remoção de 0,1 elétron do orbital HOMO e pela afinidade eletrônica através do acréscimo de 0,1 elétron no orbital LUMO:

$$U = \frac{\epsilon_{(2p^{3,9})} - \epsilon_{(2p^{4,1})}}{3,9 - 4,1}. \quad (2.75)$$

O mesmo procedimento é feito para se obter o parâmetro de Hubbard dos orbitais semipreenchidos s e d de certo átomo.

Quando lidamos com átomos que contêm orbitais totalmente preenchidos, como por exemplo o Mg que contêm dois elétrons no orbital s ($[\text{Ne}]3s^2$), não podemos acrescentar frações de elétrons no orbital já preenchido pois estamos lidando com sistemas fermiônicos [40]. Nesse caso, calculamos o parâmetro de Hubbard através de sucessivos cálculos de remoção de elétrons do orbital HOMO e no final tira-se a média. A equação abaixo ilustra esse cálculo:

$$U = \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon_{(3s^{1,95})} - \epsilon_{(2s^{2,0})}}{1,95 - 2,0} + \frac{\epsilon_{(3s^{1,9})} - \epsilon_{(2s^{2,0})}}{1,90 - 2,0} \right). \quad (2.76)$$

O mesmo cálculo é feito para se obter o parâmetro de Hubbard dos orbitais preenchidos p e d de certo átomo.

3 - Parametrização da energia de repulsão (E_{rep})

A figura 2.2 apresenta as curvas E_{ref} (também chamada de E_{DFT}), E_{bnd} , E_{tot} e E_{rep} que descrevem, graficamente, o procedimento de parametrização da energia de repulsão (E_{rep}) DFTB/SCC-DFTB¹ do par atômico O-O. Nesse caso, o modelo usado para se obter a curva foi a molécula de O_2 .

Primeiramente, escolha um modelo molecular cujo ambiente químico seja similar ao ambiente químico do sistema que se pretende estudar. Em seguida, calcula-se a curva E_{ref} por cálculos DFT, comumente utiliza-se o funcional XC PBE e, depois, calcula-se a curva E_{bnd} por cálculos DFTB ou a curva $(E_{bnd} + E_{SCC})$ por cálculos SCC-DFTB sem os

¹Na parametrização da energia de repulsão (E_{rep}) SCC-DFTB usa-se a seguinte equação: $E_{rep} = E_{DFT} - (E_{bnd} + E_{SCC})$, ao invés da equação 2.44.

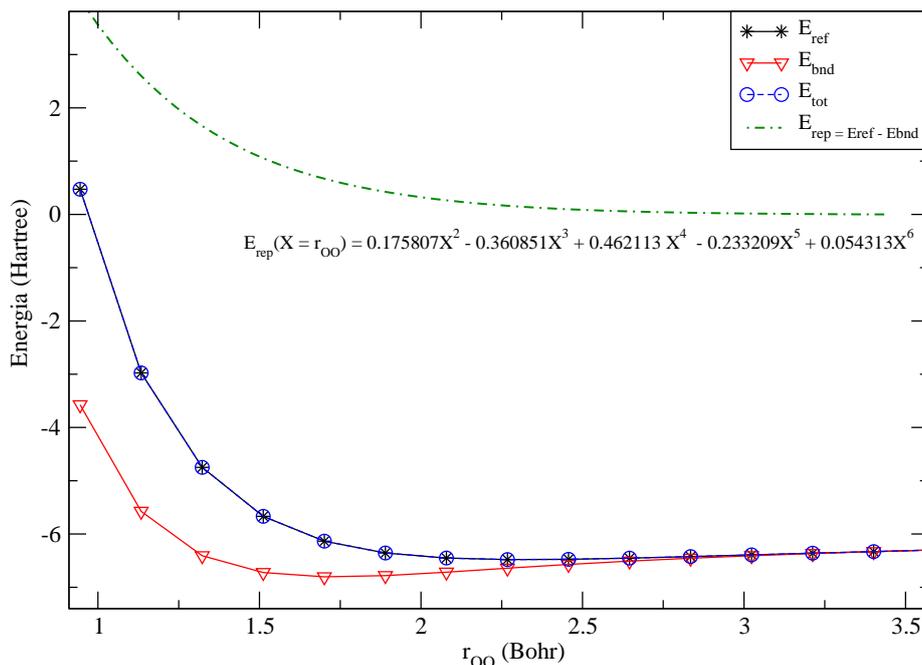


Figura 2.2: Energia: DFT ou de referência (E_{ref}), de banda DFTB (E_{bnd}), total DFTB (E_{tot}) e de repulsão (E_{rep}) do par atômico O-O.

coeficientes do polinômio que descrevem a energia de repulsão (E_{rep}) na tabela de Slater-Koster, figura 2.1. Os cálculos DFT e DFTB/SCC-DFTB são realizados em diferentes distâncias interatômicas para gerar a curva de energia potencial.

O segundo passo é interceptar as curvas E_{ref} e E_{bnd} (ou $E_{bnd} + E_{SCC}$) em um certo ponto que é no máximo 1,5 vezes a distância internuclear de equilíbrio ($1,5 \times R_{eq}$) DFT. Essa etapa é a mais importante da parametrização pois é aqui que é controlada a repulsão entre os pares atômicos e, também, é definido o raio de corte (R_{cort}) que deve ter um valor que é o mais próximo possível do ponto de interseção das curvas E_{ref} e E_{bnd} (ou $E_{bnd} + E_{SCC}$).

O terceiro e último passo é fazer a diferença entre as curvas E_{ref} e E_{bnd} (ou $E_{bnd} + E_{SCC}$) para cada distância interatômica. Essa diferença é a energia de repulsão E_{rep} (ver equação 2.44). Em seguida é feito o ajuste polinomial da curva E_{rep} . A figura 2.2 ilustra todas essas etapas. Como pode ser observado, a curva E_{rep} já está ajustada pelo polinômio. Finalmente, insere-se os valores dos coeficientes desse polinômio na tabela de Slater-Koster e efetua-se cálculos DFTB/SCC-DFTB para diferentes distâncias interatômicas para então obter a curva E_{tot} . Essa última tem que se sobrepor ao máximo à curva E_{ref} (figura 2.2).

Capítulo 3

Parametrização SCC-DFTB dos pares atômicos Mg-X (X = Mg, O, Si, H) e Ge-X (X = Ge, O, Al, H)

Computational processes are abstract beings that inhabit computers. As they evolve, processes manipulate other abstract things called data. The evolution of a process is directed by a pattern of rules called a program. People create programs to direct processes. In effect, we conjure the spirits of the computer with our spells.

Hal Abelson, Gerald Jay Sussman:
*Structure and Interpretation of
Computer Programs*

3.1 Introdução

Neste capítulo, é apresentado e discutido o procedimento de parametrização SCC-DFTB dos pares atômicos Mg-X (X = Mg, Si, O H) e Ge-X (X = Ge, O, Al, H) e

também os resultados das aplicações dos mesmos em vários sistemas moleculares e periódicos. O objetivo da parametrização dos pares Mg-X ($X = \text{Mg}, \text{Si}, \text{O}, \text{H}$) é estudar os nanotubos de crisotila $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [19, 43, 78] e dos pares Ge-X ($X = \text{Ge}, \text{O}, \text{Al}, \text{H}$) estudar os nanotubos do tipo imogolita conhecidos como aluminogermanato (imogolita-Ge ($\text{Al}_2\text{GeO}_3(\text{OH})_4$)) [31, 79]. A principal diferença entre a imogolita e o aluminogermanato é a substituição da camada tetraédrica de silicato (SiO_4^{4-}) pelo germanato (GeO_4^{4-}).

Vários testes dos parâmetros SCC-DFTB dos pares Mg-X ($X = \text{Mg}, \text{Si}, \text{O}, \text{H}$) foram realizados com o objetivo de descrever as propriedades estruturais dos sistemas cristalinos Mg e MgO (para diferentes redes de Bravais [80]) e das moléculas MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgSi_2H_6 , MgHSiH_3 , MgH e MgH_2 . Além disso, foi simulado pelo método SCC-DFTB as propriedades estruturais do cristal e da monocamada dos sistemas brucita e lizardita [81], que são similares aos nanotubos de crisotila. Em todos os casos, os resultados SCC-DFTB foram comparados com os DFT.

Para desenvolver os parâmetros repulsivos (E_{rep}) SCC-DFTB dos pares Ge-X ($X = \text{Ge}, \text{O}, \text{Al}, \text{H}$) foi desenvolvido o código computacional, usando o paradigma de programação orientado a objeto, *Framework for Automatization of Slater Koster File Parameterization* (FASP) cujo objetivo é automatizar a parametrização SCC-DFTB. O programa FASP basicamente encontra automaticamente os pontos presentes na curva E_{rep} , para um certo ponto de interseção das curvas E_{bnd} e E_{ref} , que geraram o melhor ajuste polinomial dentro de alguns critérios. Detalhes sobre o programa FASP e o seu algoritmo encontram-se no apêndice A.

Os parâmetros Ge-X ($X = \text{Ge}, \text{O}, \text{Al}, \text{H}$) foram aplicados para descrever as propriedades estruturais dos sistemas cristalinos Ge e GeO (para diferentes redes de Bravais) e moleculares com simetria GeO_2 (simetria $C_{\infty v}$), $\text{Ge}(\text{OH})_4$ (simetria T_d), GeAl_2 ($C_{\infty v}$) e GeAl_4 (T_d), e sem simetria GeH_2 , GeH_4 e Ge_2H_6 . Além disso, a monocamada plana de aluminogermanato foi simulada pelo método SCC-DFTB. Todos os resultados SCC-DFTB foram comparados com os DFT.

3.2 Detalhes computacionais

Parâmetros Mg-X (X = Mg, O, Si, H)

Para obter os parâmetros SCC-DFTB dos pares Mg-X (X = Mg, O, Si, H) foi usado o código RLCAO [77] para calcular os elementos da matriz Hamiltoniana e de superposição, juntamente com os autovalores dos orbitais atômicos de valência dos átomos livres. Esse programa tem como saída um arquivo que contém as integrais tabeladas em função das distâncias interatômicas que compõem o arquivo SLAKO, ver a figura 2.1. O valor do raio de confinamento (r_0) usado para se obter a parte eletrônica do SLAKO do Mg-Mg foi 5,10 a.u.. O raio de confinamento foi calculado pela fórmula, $r_0 = 1,9r_{cov}$, onde r_{cov} é o raio covalente do átomo. Para o Mg, o valor do r_{cov} foi obtido pelo trabalho de Cordero e colaboradores [82]. Para os pares atômicos O-O, Si-Si, H-H o valor de r_0 foi aquele usado em outros trabalhos [44, 46, 47]: 2,70 a.u., 4,20 a.u, 1,30 a.u., respectivamente. Além disso, o programa RLCAO foi usado para calcular os parâmetros de Hubbard para os orbitais de valência d, p e s dos átomos, como explicado na seção 2.3.

A curva de energia potencial de referência (E_{ref}) e a otimização da geometria para os cristais foram calculados pelo método DFT usando o funcional de troca-correlação (XC) PW91 [58, 59] e condições periódicas de contorno [80]. As funções de base foram expandidas em ondas planas [80, 83] e os orbitais de caroço foram descritos pelo método de pseudopotencial [83]. Os cálculos foram feitos usando o código Quantum Espresso [84].

O programa deMon [85] foi usado para fazer os cálculos no ponto DFT para se obter a curva de energia potencial de referência (E_{ref}) e também para otimizar a geometria das moléculas. Foi usado em todos os casos o funcional PBE [60] e o conjunto de funções de bases atômicas DZVP [86].

Os cálculos SCC-DFTB no ponto foram realizados usando o código deMon-Nano [87] para se obter as curvas E_{bnd} e E_{tot} tanto para as moléculas quanto os cristais. As otimizações de geometria SCC-DFTB foram feitas usando os códigos deMon-Nano para as moléculas e DFTB+ [88] para os cristais.

No estudo de sistemas periódicos, na interação da primeira zona de Brillouin [80, 89, 90], foram utilizados os pontos \vec{k} especiais determinados pelo algoritmo de Monkhost-Pack [89] com a malha $6 \times 6 \times 6$ – método DFT-PW91 e pseudopotencial *ultrasoft*, como implementado no código Quantum Espresso – para os cálculos DFT dos sistemas periódicos. Os cálculos SCC-DFTB no ponto para sistemas periódicos foram feitos no código deMon-Nano

onde foi usado o ponto gama [80] e supercélula. Os cálculos de otimização de geometria foram feitos no programa DFTB+ por ter implementado o algoritmo de Monkhost-Pack [89] para a escolha dos pontos \vec{k} especiais. Os pontos \vec{k} utilizados nas otimizações de geometria foram $10 \times 10 \times 10$.

O programa *Amsterdam Density Functional* (ADF) [91] foi usado para calcular a estrutura de banda SCC-DFTB e DFT do sistema cristalino hexagonal (hcp) de Mg na geometria experimental. A estrutura de banda DFT foi calculada usando o funcional XC PBE, o conjunto de funções de base de Slater *Quadruple – Zeta Quadruply Polarized* (QZ4P) [92] e a aproximação *Zero-Order Regular Approximation* (ZORA) [93, 94] para descrever os efeitos relativísticos. Todos os elétrons do sistema foram levados em consideração. Os cálculos SCC-DFTB foram feitos usando o SLAKO Mg-Mg desenvolvido nesse trabalho.

Os critérios de convergência da energia e da força referentes aos cálculos DFT foram, no geral, 10^{-6} e 10^{-5} u.a., respectivamente. Esses critérios referentes aos cálculos SCC-DFTB foram 10^{-5} e 10^{-4} u.a., respectivamente.

A tabela 3.2 mostra os sistemas de referência e os raios de corte (R_{cort}) usados para gerar os parâmetros SCC-DFTB. O raio de corte é o valor pelo qual a partir dele o polinômio que descreve a E_{rep} tem o valor zero.

Tabela 3.1: Sistema de referência e o raio de corte (R_{cort}) usados para gerar a energia de repulsão (E_{rep}) dos pares Mg-X ($X = \text{Mg, O, Si, H}$).

Mg-X	Sistema de referência	R_{cort} (Bohr)
Mg-Mg	Mg hexagonal	7,10
Mg-O	MgO (singleto)	4,00
Mg-Si	MgSi ₂ H ₆ (singleto)	6,22
Mg-H	MgH ₂ (singleto)	4,55

Parâmetros Ge-X ($X = \text{Ge, O, Al, H}$)

O código RLCAO [77] foi usado para calcular a parte eletrônica do SLAKO (os elementos das matrizes Hamiltoniana, de superposição e os autovalores dos orbitais atômicos de valência dos átomos livres) dos pares atômicos Ge-X ($X = \text{Ge, O, Al, H}$), como descrito na seção 2.3. O raio de confinamento ($r_0 = 1,9r_{cov}$) usado para se obter a parte eletrônica do SLAKO do Ge-Ge foi 4,31 a.u., o valor do r_{cov} para o átomo Ge foi tirado do trabalho

de Cordero e colaboradores [82]. Para os pares atômicos O-O, Al-Al, H-H o valor de r_0 foi aquele usado em outros trabalhos [44, 46, 47]: 2,70 a.u., 4,80 a.u., 1,30 a.u., respectivamente. O programa RLCAO foi usado para calcular os parâmetros de Hubbard para os orbitais de valência d, p e s dos átomos, como explicado na seção 2.3. A parte repulsiva (E_{rep}) do SLAKO foi obtida através do programa FASP. O algoritmo e o funcionamento do programa FASP estão explicados, em detalhes, no apêndice A.

A curva de referência E_{ref} para as moléculas foi obtida por cálculos DFT no ponto. Para isso, foi usado o programa deMon [85], o funcional usado foi o PBE [60] e o conjunto de funções de base DZVP [86]. A curva E_{band} e E_{tot} para as moléculas foram obtidas por cálculos SCC-DFTB no ponto. O programa usado para fazer esses cálculos foi o deMon-Nano [87].

Para obter as curvas E_{ref} para os sistemas periódicos, cálculos no ponto foram feitos usando condições periódicas de contorno, como implementado no código Quantum Espresso [84]. As funções de base foram expandidas em ondas planas [80, 83] e os orbitais de caroço foram descritos pelo método de pseudopotencial [83]. Foi usado o funcional de troca-correlação (XC) PW91 [58, 59]. O programa deMon-Nano foi usado para construir as curvas E_{band} e E_{tot} (cálculos no ponto) para os sistemas cristalinos. Nesse caso, foi usada uma supercélula para descrever o cristal uma vez que os cálculos foram feitos no ponto gama.

Os cálculos de otimização DFT das moléculas foram feitos usando o programa deMon com o funcional XC VWN [95] e PBE [60] e a base DZVP. O programa deMon-Nano foi usado para fazer os cálculos de otimização SCC-DFTB das moléculas.

Para os cálculos de otimização DFT dos sistemas periódicos o código Quantum Espresso também foi usado. No caso dos cálculos de otimização SCC-DFTB dos sistemas periódicos o código DFTB+ foi usado [88].

Na interação da primeira zona de Brillouin [80, 90], foram utilizados os pontos \vec{k} especiais determinados pelo algoritmo de Monkhost-Pack [89] com a malha $10 \times 10 \times 10$ – método DFT-PW91 e pseudopotencial *ultrasoft* (código Quantum Espresso) – para os cálculos DFT, tanto no ponto quanto de otimização da célula unitária, dos sistemas periódicos. A malha de pontos \vec{k} utilizados nos cálculos de otimização SCC-DFTB (código DFTB+) da célula unitária dos sistemas periódicos foi $12 \times 12 \times 12$.

O programa *Amsterdam Density Functional* (ADF) [91] foi usado para calcular a estrutura de banda SCC-DFTB e DFT do sistema cristalino Ge (diamante) na geometria

experimental. Para os cálculos DFT foi usado o funcional XC PBE, a função de base de Slater *Quadruple – Zeta Quadruply Polarized* (QZ4P) [92] e o método *Zero-Order Regular Approximation* (ZORA) [93, 94] para descrever os efeitos relativísticos. Esses cálculos foram feitos com todos os elétrons. Os cálculos SCC-DFTB foram feitos usando o SLAKO Ge-Ge desenvolvido nesse trabalho.

Os critérios de convergência da energia e da força referentes aos cálculos DFT foram, no geral, 10^{-6} e 10^{-5} u.a., respectivamente. Esses critérios referentes aos cálculos SCC-DFTB foram 10^{-5} e 10^{-4} u.a., respectivamente.

A tabela 3.2 mostra os sistemas de referência e o raio de corte (R_{cort}) usados para se obter os parâmetros repulsivos (E_{rep}) SCC-DFTB dos pares atômicos Ge-X (X = Ge, O, Al, H).

Tabela 3.2: Sistema de referência e raio de corte (R_{cort}) usados para gerar a energia de repulsão (E_{rep}) dos pares Ge-X (X = Ge, O, Al, H).

Ge-X	Sistema de referência	R_{cort} (Bohr)
Ge-Ge	Ge diamante	5,77
Ge-O	Ge(OH) ₄ (singleto)	5,85
Ge-Al	GeAl ₂ (singleto)	7,16
Ge-H	GeH ₄ (singleto)	4,42

3.3 Parâmetros SCC-DFTB dos pares Mg-X

Parâmetro Mg-Mg

As estruturas de banda calculadas pelos métodos SCC-DFTB e DFT-QZ4P-PBE do sistema cristalino Mg hexagonal (hcp) estão presentes na figura 3.1. A análise da estrutura de banda do cristal de Mg (hcp) é um parâmetro que temos para avaliarmos se a parte eletrônica do SLAKO foi bem parametrizada. O principal parâmetro que temos para descrever a parte eletrônica do SLAKO é o raio de confinamento (r_0). Usualmente, r_0 é calculado pela relação $r_0 = 1,9r_{cov}$, r_{cov} é o raio covalente do átomo. O valor de r_0 usado para se obter o SLAKO Mg-Mg foi 5,10 a.u. Esse valor foi suficiente para obtermos um SLAKO capaz de descrever bem, num nível qualitativo, a estrutura de banda do cristal

de Mg (hcp), na geometria experimental, na região de energia entre -0,2 (valência) até 0,1 (condução) Hartree, figura 3.1.

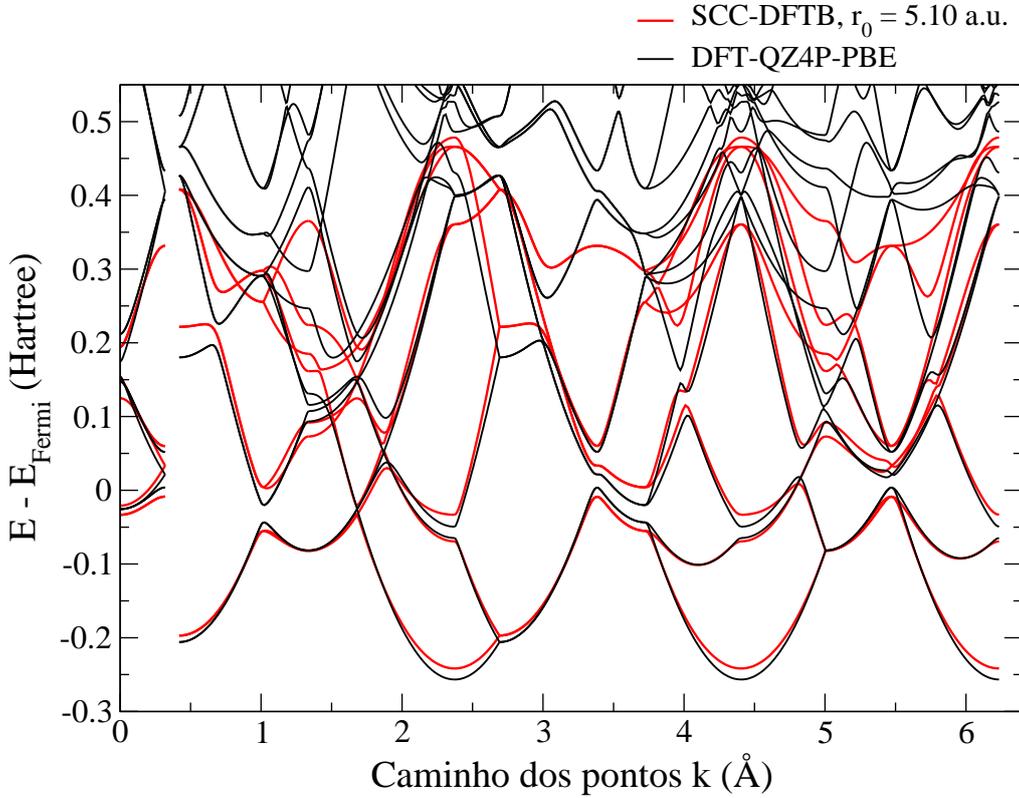


Figura 3.1: Estrutura de banda SCC-DFTB e DFT-QZ4P-PBE do cristal de Mg hexagonal (hcp).

A tabela 3.3 mostra as propriedades estruturais dos cristais Mg hexagonal (hcp), cúbico simples (sc) e cúbico de corpo centrado (bcc) obtidas por cálculos de otimização SCC-DFTB, usando os parâmetros Mg-Mg obtidos nesse trabalho, e cálculos DFT-PW91.

A descrição SCC-DFTB do parâmetro de rede a do cristal de Mg (hcp) está de acordo com os resultados DFT-PW91 e dados experimentais [96]. O método SCC-DFTB superestimou os parâmetros de rede a DFT-PW91 e experimental em 1.8 % (0,058 Å) e 1.1 % (0,036 Å), respectivamente. Também, os parâmetros SCC-DFTB do par Mg-Mg descreveram bem, comparado com os resultados DFT-PW91, o sistema cristalino Mg (bcc). O valor do parâmetro de rede a do Mg (bcc) obtido pelo método SCC-DFTB é subestimado em 1.0 % (0,035 Å).

O método SCC-DFTB não foi capaz de descrever o parâmetro de rede a do sistema

Mg (sc). A parametrização da parte repulsiva E_{rep} do método SCC-DFTB é sensível ao ambiente químico do sistema tomado como referência para se obter a repulsão do par atômico. No entanto, cálculos SCC-DFTB descreveram adequadamente o Mg (hcp) e Mg (bcc) que apresenta, respectivamente, o número de coordenação 12 e 8. Por outro lado, para o número de coordenação igual a 6, o método SCC-DFTB subestimou o parâmetro de rede a em 6,4 % (0,195 Å) comparado com o método DFT-PW91.

Tabela 3.3: Parâmetro de rede a (Å) de alguns sistemas cristalinos de Mg: hexagonal (hcp), cúbico simples (sc) e cúbico de corpo centrado (bcc).

Sistema	Propriedade	SCC-DFTB	PW91	Exp.*
hcp	a	3,246	3,188	3,210
sc	a	2,847	3,042	
bcc	a	3,535	3,570	

*Referência [96]

Parâmetros Mg-O

A tabela 3.4 apresenta os resultados estruturais dos cristais MgO cúbico simples (sc) e cúbico de corpo centrado (bcc) calculados pelo método SCC-DFTB, usando os parâmetros obtidos no presente trabalho, e DFT-PW91.

Primeiramente, observa-se que o parâmetro repulsivo E_{rep} SCC-DFTB foi capaz de reproduzir o parâmetro de rede a do cristal (sc) comparado com os resultados DFT-PW91 e experimental [96]. O parâmetro de rede a calculado pelo método SCC-DFTB é 0,6 % (0,024 Å) menor do que o DFT-PW91 e 0,5 % (0,019 Å) maior que o valor experimental.

O valor do parâmetro de rede a do sistema cristalino cúbico (bcc) calculado pelo método SCC-DFTB foi subestimado em 1,9 % (0,101 Å) comparado com o resultado DFT-PW91.

A tabela 3.5 apresenta os resultados estruturais (distância interatômica r (Å) e ângulo α (graus)) das moléculas MgO e Mg(OH)₂ obtidos por cálculos SCC-DFTB e DFT-PBE. Os resultados SCC-DFTB mostram que a distância $r_{(Mg-O)}$ da molécula MgO é 1,2 % (0,022 Å) menor que o valor DFT-PBE. Isso indica que o sistema molecular de referência, MgO, usado para obter os parâmetros repulsivos do par Mg-O foi bem descrito pelos parâmetros SCC-DFTB, como era de se esperar. Para a molécula Mg(OH)₂, a distância $r_{(Mg-O)}$ obtida por cálculos SCC-DFTB é 11,7 % (0,213 Å) maior, evidenciando a importância da escolha

do sistema de referência usado para se obter a E_{rep} SCC-DFTB. O ângulo de ligação $\alpha_{(\text{Mg-O-Mg})}$ foi relativamente bem descrito pelo método SCC-DFTB.

Parâmetros Mg-Si

A figura 3.2 mostra as estruturas hipotéticas das moléculas MgSi_2H_6 e MgHSiH_3 . A primeira foi usada como referência para se obter os parâmetros repulsivos SCC-DFTB.

Primeiramente, observa-se, na tabela 3.6, que a distância $r_{(\text{Mg-Si})}$ na molécula MgSi_2H_6 calculada pelo método SCC-DFTB apresentou um valor 0,8 % (0,021 Å) menor que o valor obtido por cálculos DFT-PBE. Também, os ângulos $\alpha_{(\text{Si-Mg-Si})}$ e $\alpha_{(\text{Mg-Si-H})}$ foram bem descritos pelo método SCC-DFTB, com erros menores que 3,1 % (3,5 graus) comparados com os cálculos DFT-PBE.

As propriedades estruturais da molécula MgHSiH_3 também foram bem descritas pelo método SCC-DFTB. A diferença da distância interatômica $r_{(\text{Mg-Si})}$ foi 1,0 % (0,026 Å) e dos ângulos $\alpha_{(\text{H-Mg-Si})}$ e $\alpha_{(\text{Mg-Si-H})}$ foi menor que 3,0 % (3,4 graus), respectivamente.

Tabela 3.4: Parâmetro de rede a (Å) de alguns sistemas cristalinos de MgO: cúbico simples (sc) e cúbico de corpo centrado (bcc).

Sistema	Propriedade	SCC-DFTB	PW91	Exp.*
sc	a	4,236	4,260	4,217
bcc	a	5,221	5,322	

*Referência [96]

Tabela 3.5: Distância interatômica r (Å) e ângulo α (graus) das moléculas MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Sistema	Propriedade	SCC-DFTB	PBE
MgO	$r_{(\text{Mg-O})}$	1,740	1,762
	$r_{(\text{Mg-O})}$	2,029	1,816
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\alpha_{(\text{Mg-O-Mg})}$	171,3	172,3
	$\alpha_{(\text{Mg-O-H})}$	109,9	134,8

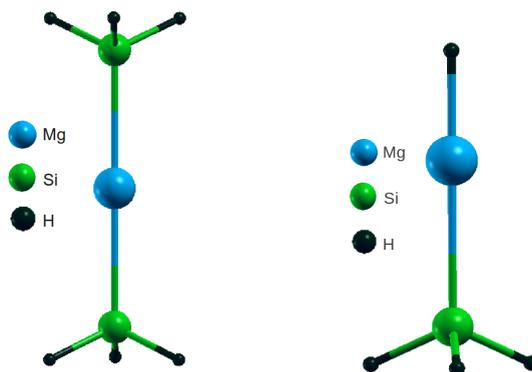


Figura 3.2: Modelos moleculares MgSi_2H_6 e MgHSiH_3 .

Tabela 3.6: Distância interatômica r (Å) e ângulo α (graus) das moléculas MgSi_2H_6 e MgHSiH_3 .

Sistema	Propriedade	SCC-DFTB	PBE
MgSi_2H_6	$r_{(\text{Mg-Si})}$	2,579	2,600
	$\alpha_{(\text{Si-Mg-Si})}$	180,0	178,7
	$\alpha_{(\text{Mg-Si-H})}$	116,7	113,3
MgHSiH_3	$r_{(\text{Mg-Si})}$	2,563	2,589
	$\alpha_{(\text{H-Mg-Si})}$	180,0	179,8
	$\alpha_{(\text{Mg-Si-H})}$	116,9	113,6

Parâmetros Mg-H

Os parâmetros repulsivos SCC-DFTB descreveram bem as moléculas MgH e MgH_2 (tabela 3.7) comparado com os cálculos DFT-PBE. O erro da distância $r_{(\text{Mg-H})}$ foi da ordem de 1,9 % (0,033 Å) para a molécula MgH . O método SCC-DFTB reproduziu as propriedades estruturais da molécula MgH_2 usada como referência na parametrização da energia de repulsão (E_{rep}) SCC-DFTB.

Tabela 3.7: Distância interatômica r (Å) e ângulo α (graus) das moléculas MgH e MgH_2 .

Sistema	Propriedade	SCC-DFTB	PBE
MgH	$r_{(\text{Mg-H})}$	1,798	1,765
MgH_2	$r_{(\text{Mg-H})}$	1,714	1,714
	$\alpha_{(\text{H-Mg-H})}$	180,0	180,0

3.3.1 Cálculo da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)

O principal objetivo de desenvolver os parâmetros SCC-DFTB dos pares atômicos Mg-X ($X = \text{Mg}, \text{O}, \text{Si}, \text{H}$) é estudar nanotubos inorgânicos, principalmente, a crisotila [19, 78]. A camada externa da crisotila é composta por brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (figura 3.3), essa camada contém Mg e apresenta, conseqüentemente, o tipo de interação entre pares envolvendo Mg que estamos interessados.

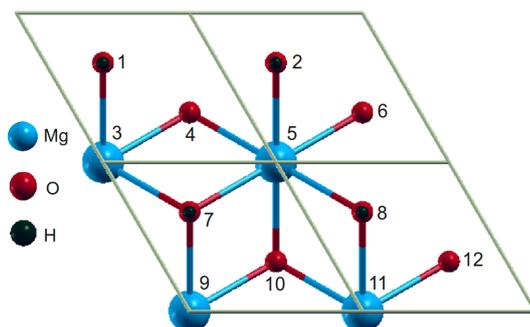


Figura 3.3: Representação da célula unitária da brucita.

A tabela 3.8 apresenta os resultados da otimização SCC-DFTB e DFT-PW91 do cristal de brucita. O método SCC-DFTB descreveu bem as propriedades estruturais do cristal de brucita, comparado com os resultados DFT-PW91. No geral, a diferença dos valores das propriedades estruturais (parâmetro de rede a , distância interatômica r e ângulo α) do cristal de brucita calculados pelos métodos SCC-DFTB e DFT-PW91 foi menor que 3,1 %. A única exceção foi o parâmetro de rede c , que apresentou um erro relativo de 9,7 % (0,464 Å). O parâmetro de rede c não foi bem descrito pelo método SCC-DFTB devido ao fato das interações de van der Waals entre as lamelas do cristal de brucita não serem bem descritas pelos métodos SCC-DFTB e DFT.

A tabela 3.9 mostra os resultados da otimização SCC-DFTB e DFT-PW91 tanto dos átomos quanto da célula unitária da monocamada de brucita. Para simular a monocamada de brucita foi usado vácuo de 19,0 Å ao longo do eixo z . O parâmetro de rede a da brucita foi bem descrito pelo método SCC-DFTB. O erro relativo foi de apenas 2,0 % (0,062 Å) comparado com o resultado DFT-PW91. Além disso, no geral, o método SCC-DFTB descreveu bem os parâmetros estruturais (as distâncias interatômicas r e os ângulos α) da monocamada de brucita, com erros relativos menores que 2,1 % (0,067 Å) para as distâncias interatômicas e 2,8 % (2,3 graus) para os ângulos.

Tabela 3.8: Propriedades estruturais do cristal de brucita. Parâmetro de rede a e c (Å), distância interatômica r (Å), ângulo α (graus) e o erro relativo $|\Delta_{rel}|$ (%).

Propriedade*	SCC-DFTB	DFT-PW91	$ \Delta_{rel} $
a	3,243	3,183	1,9
c	4,300	4,764	9,7
$r_{(Mg_3-Mg_5)}$	3,243	3,183	1,9
$r_{(Mg_3-O_7)}$	2,114	2,114	0,0
$r_{(Mg_9-O_7)}$	2,114	2,114	0,0
$r_{(Mg_3-O_1)}$	2,114	2,114	0,0
$r_{(Mg_3-H_1)}$	2,700	2,729	1,1
$\alpha_{(O_1-Mg_3-O_7)}$	100,2	97,7	2,6
$\alpha_{(O_4-Mg_3-O_7)}$	79,8	82,3	3,0
$\alpha_{(Mg_3-O_4-Mg_5)}$	100,2	97,7	2,6
$\alpha_{(H_1-O_1-Mg_3)}$	117,7	119,6	1,6

*Veja as numerações na figura 3.3.

3.3.2 Cálculo da lizardita ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$)

A lizardita [81], $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, é um mineral natural composto por duas camadas: uma octaédrica, brucita ($Mg(OH)_2$), e a outra tetraédrica, tridimita (SiO_2), figura 3.4. A lizardita é um mineral lamelar de ocorrência natural. A crisotila, o seu análogo, também é um mineral natural, porém a sua estrutura é tubular [81].

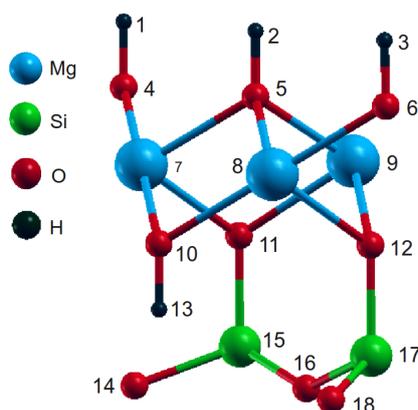


Figura 3.4: Representação da célula unitária da lizardita.

Os parâmetros estruturais obtidos por cálculos SCC-DFTB são similares aqueles calculados pelo método DFT-PW91, como mostrado na tabela 3.10. A diferença do valor dos

Tabela 3.9: Propriedades estruturais da monocamada de brucita. Parâmetro de rede a (Å), distância interatômica r (Å), ângulo α (graus) e o erro relativo $|\Delta_{rel}|$ (%).

Propriedade*	SCC-DFTB	DFT-PW91	$ \Delta_{rel} $
a	3,238	3,176	2,0
$r_{(Mg_3-Mg_5)}$	3,238	3,176	2,0
$r_{(Mg_3-O_7)}$	2,114	2,105	0,4
$r_{(Mg_9-O_7)}$	2,114	2,106	0,4
$r_{(Mg_3-O_1)}$	2,114	2,106	0,4
$r_{(Mg_3-H_1)}$	2,700	2,717	0,6
$\alpha_{(O_1-Mg_3-O_7)}$	100,0	97,9	2,1
$\alpha_{(O_4-Mg_3-O_7)}$	80,0	82,2	2,7
$\alpha_{(Mg_3-O_4-Mg_5)}$	100,0	97,9	2,1
$\alpha_{(H_1-O_1-Mg_3)}$	117,8	119,5	1,4

*Veja as numerações na figura 3.3.

parâmetros de rede a e c é 0,9 % (0,050 Å) e 2,5 % (0,185 Å), respectivamente. A maior diferença do parâmetro de rede c é devido ao fato das lamelas estarem ligadas por interações fracas. As distâncias $r_{(Mg-Mg)}$, $r_{(Mg-O)}$, $r_{(Mg-Si)}$ e $r_{(Mg-H)}$ apresentaram diferenças da ordem de 2,2 % (0,069 Å), 2,6 % (0,054 Å), 1,3 % (0,045 Å) e 3,4 % (0,087 Å), respectivamente. A diferença dos ângulos $\alpha_{(Mg-O-Mg)}$, $\alpha_{(O-Mg-O)}$, $\alpha_{(O-Si-O)}$ e $\alpha_{(Si-O-Si)}$ foi da ordem de 3,0 % (2,8 graus), 1,3 % (1,1 graus), 1,8 % (2,0 graus) e 3,1 % (4,2 graus), respectivamente.

Os cálculos SCC-DFTB da monocamada considerando um vácuo de 15,52 Å (tabela 3.11) levaram a resultados semelhantes aos obtidos por DFT-PW91 com o erro relativo do parâmetro de rede a de 0,3 % (0,014 Å). O erro relativo das distâncias $r_{(Mg-Mg)}$, $r_{(Mg-O)}$, $r_{(Mg-Si)}$ e $r_{(Mg-H)}$ foi de 1,2 % (0,037 Å), 1,2 % (0,024 Å), 0,0 % (0,001 Å) e 0,9 % (0,023 Å), respectivamente. Os ângulos $\alpha_{(Mg-O-Mg)}$, $\alpha_{(O-Mg-O)}$, $\alpha_{(O-Si-O)}$, $\alpha_{(Si-O-Si)}$ apresentaram erros relativos da ordem de 0,8 % (0,8 graus), 0,7 % (0,6 graus), 0,8 % (0,9 graus), 1,2 % (1,7 graus), respectivamente.

3.4 Parâmetros SCC-DFTB dos pares Ge-X

Parâmetro Ge-Ge

Para avaliarmos a parametrização da parte eletrônica do SLAKO estudamos a estrutura de banda do cristal de Ge (diamante). A figura 3.5 contém informações sobre as estruturas

Tabela 3.10: Propriedades estruturais do cristal de lizardita. Parâmetro de rede a e c (Å), distância interatômica r (Å), ângulo α (graus) e o erro relativo $|\Delta_{rel}|$ (%).

Propriedade*	SCC-DFTB	DFT-PW91	$ \Delta_{rel} $
a	5,423	5,373	0,9
c	7,217	7,402	2,5
$r_{(Mg_7-Mg_8)}$	3,152	3,083	2,2
$r_{(Mg_8-O_5)}$	2,096	2,042	2,6
$r_{(Mg_8-O_6)}$	2,092	2,040	2,5
$r_{(Mg_8-O_{12})}$	2,118	2,162	2,0
$r_{(Mg_8-Si_{17})}$	3,291	3,336	1,3
$r_{(Mg_8-H_3)}$	2,683	2,596	3,4
$\alpha_{(Mg_7-O_5-Mg_8)}$	97,5	98,0	0,5
$\alpha_{(Mg_7-O_{10}-Mg_8)}$	97,2	94,4	3,0
$\alpha_{(O_5-Mg_8-O_{10})}$	82,6	83,7	1,3
$\alpha_{(O_{12}-Si_{17}-O_{16})}$	109,5	111,5	1,8
$\alpha_{(Si_{15}-O_{16}-Si_{17})}$	141,1	136,9	3,1

*Veja as numerações na figura 3.4.

Tabela 3.11: Propriedades estruturais da monocamada de lizardita. Parâmetro de rede a (Å), distância interatômica r (Å), ângulo α (graus) e o erro relativo $|\Delta_{rel}|$ (%).

Propriedade*	SCC-DFTB	PW91	$ \Delta_{rel} $
a	5,422	5,408	0,3
$r_{(Mg_7-Mg_8)}$	3,154	3,117	1,2
$r_{(Mg_8-O_5)}$	2,101	2,081	1,0
$r_{(Mg_8-O_6)}$	2,098	2,074	1,2
$r_{(Mg_8-O_{12})}$	2,111	2,128	0,8
$r_{(Mg_8-Si_{17})}$	3,296	3,297	0,0
$r_{(Mg_8-H_3)}$	2,706	2,683	0,9
$\alpha_{(Mg_7-O_5-Mg_8)}$	97,3	96,9	0,4
$\alpha_{(Mg_7-O_{10}-Mg_8)}$	97,5	96,7	0,8
$\alpha_{(O_5-Mg_8-O_{10})}$	82,6	83,2	0,7
$\alpha_{(O_{12}-Si_{17}-O_{16})}$	108,7	109,6	0,8
$\alpha_{(Si_{15}-O_{16}-Si_{17})}$	142,6	140,9	1,2

*Veja as numerações na figura 3.4.

de banda calculadas pelos métodos SCC-DFTB e DFT-QZ4P-PBE do sistema cristalino Ge (diamante). O valor de r_0 usado para parametrizar o SLAKO Ge-Ge foi 4,31 a.u.

Esse valor foi suficiente para obtermos um SLAKO capaz de descrever bem, num nível qualitativo, a estrutura de banda do cristal de Ge (diamante), na geometria experimental, na região de energia entre -0,2 (valência) até 0,1 (condução) Hartree, figura 3.5. Nesse caso, ao contrário do cristal de Mg (hcp), a primeira camada da banda de valência (abaixo de 0,2 Hartree) não foi bem descrita pelo método SCC-DFTB.

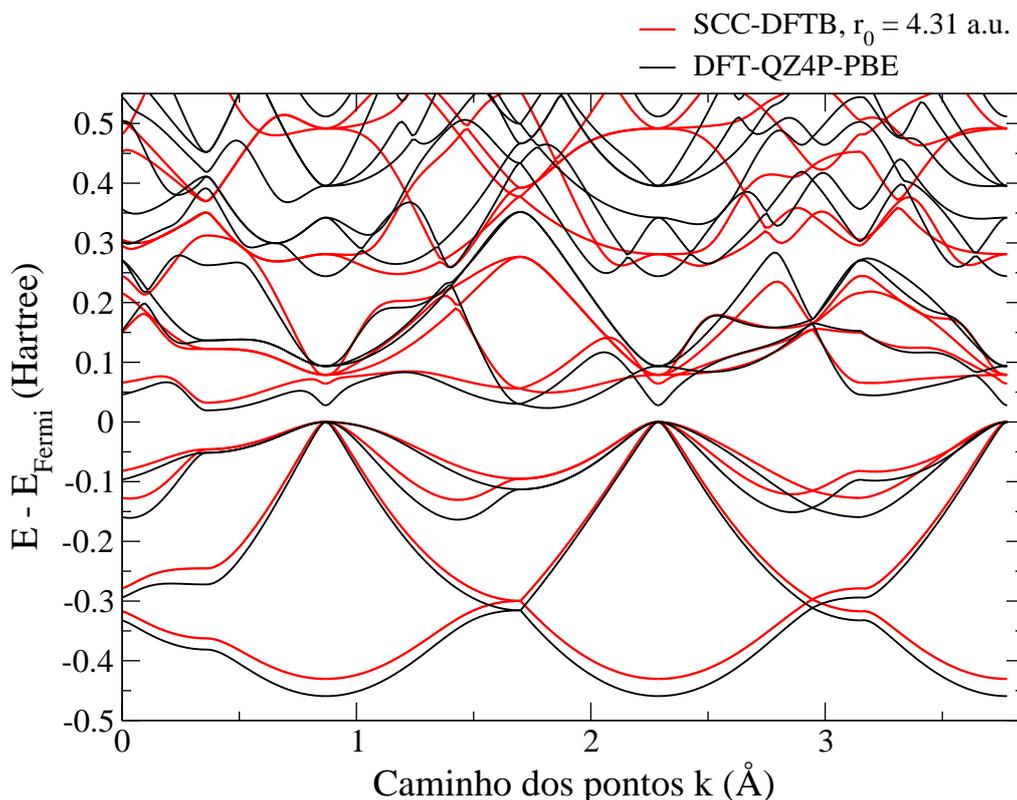


Figura 3.5: Estrutura de banda SCC-DFTB e DFT-QZ4P-PBE do cristal de Ge diamante.

A tabela 3.12 mostra os resultados da otimização SCC-DFTB e DFT-PW91 do cristal de Ge (diamante). Esse sistema foi usado como referência para se obter os parâmetros repulsivos (E_{rep}) SCC-DFTB. Os resultados SCC-DFTB estão de acordo com os resultados experimentais e teóricos DFT-PW91. O método SCC-DFTB superestimou o parâmetro de rede a experimental em 1,8 % (0,104 Å) e o teórico, obtido por cálculo DFT-PW91, em 0,1 % (0,005 Å).

Tabela 3.12: Parâmetro de rede a (Å) do cristal de Ge (diamante).

Propriedade	SCC-DFTB	PW91	Exp.*
a	5,761	5,756	5,657

*Referência [96]

Parâmetro Ge-O

Resultados estruturais obtidos por cálculos de otimização SCC-DFTB e DFT-PW91 de diferentes sistemas cristalinos GeO – rutila, tridimita, cúbico simples (sc) e cúbico de corpo centrado (bcc) – estão presentes na tabela 3.13.

Os cálculos SCC-DFTB descreveram bem, comparado com os resultados DFT-PW91 e experimental [96], o sistema cristalino rutila. O parâmetro de rede a obtido por cálculo SCC-DFTB apresentou um valor 1,5 % (0,068 Å) menor que o resultado DFT-PW91 e 0,2 % (0,007 Å) maior que o resultado experimental. O parâmetro de rede c obtido pelo método SCC-DFTB apresentou um valor 3,3 % (0,095 Å) maior que o valor DFT-PW91 e 4,8 % (0,137 Å) maior que o valor experimental. Consequentemente, a razão a/c obtida por cálculos SCC-DFTB apresentou uma diferença de 4,7 % comparada com os resultados DFT-PW91.

Os resultados da otimização SCC-DFTB da célula unitária da tridimita mostraram que o parâmetro de rede a é 1,7 % (0,094 Å) menor que aqueles obtidos por cálculos DFT-PW91. O método SCC-DFTB subestimou o parâmetro de rede c em 6,3 % (0,598 Å). A razão a/c foi subestimada pelo método SCC-DFTB em 4,7 %.

Além disso, o método SCC-DFTB descreveu bem os parâmetros de rede a dos sistemas cristalinos cúbico simples (sc) e cúbico de corpo centrado (bcc), com um erro relativo de 1,3 % (0,062 Å) e 2,7 % (0,159 Å), respectivamente, comparado com os resultados DFT-PW91.

Além das simulações e testes dos cristais de GeO, os parâmetros SCC-DFTB foram aplicados na descrição da distância interatômica $r_{(\text{Ge-O})}$ dos sistemas moleculares GeO₂ e Ge(OH)₄ nas simetrias C_{∞v} e T_d, respectivamente. A tabela 3.14 mostra os resultados SCC-DFTB, DFT-VWN e DFT-PBE desses sistemas moleculares. O valor da ligação $r_{(\text{Ge-O})}$ da molécula GeO₂ foi superestimada pelo método SCC-DFTB em 1,4 % (0,022 Å) comparado com os resultado DFT-VWN e subestimada em 3,6 % (0,058 Å) comparado com aqueles DFT-PBE. A diferença dos valores da ligação $r_{(\text{Ge-O})}$ obtida por cálculos DFT-

Tabela 3.13: Parâmetros de rede a e c (Å) de alguns sistemas cristalinos de GeO.

Sistema	Propriedade	SCC-DFTB	PW91	Exp.*
Rutila	a	4,405	4,473	4,398
	c	3,000	2,905	2,863
	a/c	1,468	1,540	1,536
Tridimita	a	5,472	5,566	
	c	8,936	9,534	
	c/a	1,633	1,713	
sc	a	4,819	4,757	
bcc	a	5,985	5,826	

*Referência [96]

VWN e DFT-PBE é 5,0 % (0,080 Å), comparado com os cálculos DFT-PBE.

A ligação $r_{(\text{Ge-O})}$ da molécula $\text{Ge}(\text{OH})_4$, que foi usada como referência para se obter os parâmetros repulsivos, foi bem descrita pelo método SCC-DFTB. Cálculos SCC-DFTB mostraram que ela é 0,6 % (0,011 Å) maior que aquela obtida por cálculos DFT-VWN e 0,2 % (0,003 Å) menor que aquela obtida por cálculos DFT-PBE.

Tabela 3.14: Distância interatômica r (Å) de alguns sistemas moleculares de GeO.

Sistema	Simetria	Propriedade	SCC-DFTB	VWN	PBE
GeO_2	$C_{\infty v}$	$r_{(\text{Ge-O})}$	1,542	1,520	1,600
$\text{Ge}(\text{OH})_4$	T_d	$r_{(\text{Ge-O})}$	1,773	1,762	1,776

Parâmetros Ge-Al

O modelo usado para se obter os parâmetros repulsivos SCC-DFTB do Ge-Al foi a molécula GeAl_2 . Os testes dos parâmetros SCC-DFTB desenvolvidos foram feitos para os sistemas moleculares GeAl_2 e GeAl_4 com objetivo de descrever a ligação $r_{(\text{Ge-Al})}$. A simetria molecular usada para estudar a ligação $r_{(\text{Ge-Al})}$ das moléculas GeAl_2 e GeAl_4 foi $C_{\infty v}$ e T_d , respectivamente.

A tabela 3.15 mostra os resultados da otimização SCC-DFTB, DFT-VWN e DFT-PBE da ligação $r_{(\text{Ge-Al})}$ das moléculas GeAl_2 e GeAl_4 . O método SCC-DFTB superestimou o resultado DFT-VWN e DFT-PBE da ligação $r_{(\text{Ge-Al})}$ da molécula GeAl_2 em 6,7 % (0,162 Å)

e 4,4 % (0,108 Å), respectivamente. O sistema de referência GeAl₄ teve a ligação $r_{(\text{Ge-Al})}$ bem descrita pelo método SCC-DFTB. O método SCC-DFTB superestimou a ligação $r_{(\text{Ge-Al})}$ obtida pelos métodos DFT-VWN e DFT-PBE em 4,0 % (0,099 Å) e 2,3 % (0,057 Å), respectivamente.

Tabela 3.15: Distância interatômica r (Å) de alguns sistemas moleculares GeAl.

Sistema	Simetria	Propriedade	SCC-DFTB	VWN	PBE
GeAl ₂	$C_{\infty v}$	$r_{(\text{Ge-Al})}$	2,586	2,424	2,478
GeAl ₄	T_d	$r_{(\text{Ge-Al})}$	2,589	2,490	2,532

Parâmetros Ge-H

A tabela 3.16 mostra os resultados SCC-DFTB, DFT-VWN e DFT-PBE da otimização das moléculas XH₂, XH₄ e X₂H₆ (X = Ge, Si). Os resultados da parametrização SCC-DFTB do par Ge-H foram comparados com aqueles do par Si-H reportados, na literatura científica [44, 46].

As propriedades estruturais da molécula GeH₂ foram bem descritas pelo método SCC-DFTB. A distância da ligação $r_{(\text{Ge-H})}$ foi superestimada pelo método SCC-DFTB em 2,0 % (0,032 Å) e 1,43 % (0,023 Å) comparado com os resultados DFT-VWN e DFT-PBE, respectivamente. A ligação $r_{(\text{Si-H})}$ da molécula SiH₂ também foi superestimada em 0,6 % (0,010 Å) e 0,8 % (0,012 Å) referente aos cálculos DFT-VWN e DFT-PBE, respectivamente.

A distância da ligação $r_{(\text{Ge-H})}$ da molécula GeH₄ (sistema de referência) calculada pelo método SCC-DFTB foi maior que aquela DFT-VWN e DFT-PBE em 1,2 % (0,018 Å) e 0,6 % (0,010 Å), respectivamente. O valor SCC-DFTB da distância da ligação $r_{(\text{Si-H})}$ da molécula SiH₄ foi igual ao valor DFT-PBE e 0,1 % (0,001 Å) menor que o DFT-VWN. Os ângulos $\alpha_{(\text{H-Ge-H})}$ e $\alpha_{(\text{H-Si-H})}$ foram reproduzidos pelo método SCC-DFTB.

O valor da ligação $r_{(\text{Ge-Ge})}$ da molécula Ge₂H₆ calculado pelo método SCC-DFTB foi 2,8 % (0,067 Å) e 4,7 % (0,115 Å) menor, respectivamente, do que aquela obtida por cálculos DFT-VWN e DFT-PBE. Com uma tendência similar, os cálculos SCC-DFTB subestimaram o valor da ligação $r_{(\text{Si-Si})}$ da molécula Si₂H₆ em 4,2 % (0,097 Å) e 5,2 % (0,123 Å) referentes aos cálculos DFT-VWN e DFT-PBE, respectivamente. Além disso, a distância $r_{(\text{Ge-H})}$ foi superestimada pelo método SCC-DFTB em 1,7 % (0,026 Å) e 1,2 %

(0,018 Å) com relação aos cálculos DFT-VWN e DFT-PBE, respectivamente. A distância da ligação $r_{(\text{Si-H})}$ da molécula Si_2H_6 calculada pelo método SCC-DFTB foi 0,3 % (0,004 Å) maior com relação aos resultados DFT-VWN e DFT-PBE. No geral, o método SCC-DFTB descreveu com sucesso os ângulos das moléculas Ge_2H_6 e Si_2H_6 .

Tabela 3.16: Resultados da otimização SCC-DFTB das moléculas XH_2 , XH_4 e X_2H_6 ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$) comparados com os resultados DFT-VWN e DFT-PBE. As propriedades assumem as seguintes unidades: r (Å), α (graus).

Sistema	Propriedade	SCC-DFTB	VWN	PBE
GeH_2	$r_{(\text{Ge-H})}$	1,633	1,601	1,610
	$\alpha_{(\text{H-Ge-H})}$	89,3	89,3	89,8
SiH_2	$r_{(\text{Si-H})}$	1,557	1,547	1,545
	$\alpha_{(\text{H-Si-H})}$	89,6	89,6	90,3
GeH_4	$r_{(\text{Ge-H})}$	1,550	1,532	1,540
	$\alpha_{(\text{H-Ge-H})}$	109,5	109,5	109,5
SiH_4	$r_{(\text{Si-H})}$	1,497	1,498	1,497
	$\alpha_{(\text{H-Si-H})}$	109,5	109,5	109,5
Ge_2H_6	$r_{(\text{Ge-Ge})}$	2,325	2,392	2,440
	$r_{(\text{Ge-H})}$	1,561	1,535	1,543
	$\alpha_{(\text{H-Ge-H})}$	105,6	108,6	108,6
	$\alpha_{(\text{Ge-Ge-H})}$	113,1	110,3	110,4
Si_2H_6	$r_{(\text{Si-Si})}$	2,229	2,326	2,352
	$r_{(\text{Si-H})}$	1,503	1,499	1,499
	$\alpha_{(\text{H-Si-H})}$	106,0	108,4	108,3
	$\alpha_{(\text{Si-Si-H})}$	112,7	110,6	110,6

3.4.1 Cálculos do aluminogermanato ($\text{Al}_2\text{GeO}_3(\text{OH})_4$) plano

Nesta seção, o estudo SCC-DFTB das propriedades estruturais da monocamada plana de imogolita cujos átomos de Si são totalmente substituídos por átomos de Ge (aluminogermanato) é apresentado. A tabela 3.17 mostra os resultados das propriedades estruturais obtidas por cálculos de otimização SCC-DFTB da célula unitária da monocamada de aluminogermanato com vácuo de 20,72 Å ao longo do eixo z.

O parâmetro de rede a obtido por cálculos SCC-DFTB apresentou o erro relativo, comparado com os cálculos DFT-PW91, de 1,1 % (0,090 Å). A distância $r_{(\text{Ge}_5\text{-Ge}_6)}$ calculada pelo método SCC-DFTB é 0,7 % (0,035 Å) maior que o valor obtido por cálculos DFT-

PW91. Além disso, pode-se observar que no geral a distância $r_{(\text{Ge-O})}$ apresentou o erro relativo menor que 2,1 % (0,038 Å). A única exceção foi a distância $r_{(\text{Ge}_5\text{-O}_3)}$. As distâncias $r_{(\text{Ge-Al})}$ apresentaram os valores do erro relativo de no máximo 1,8 % (0,059 Å). Ainda, a distância $r_{(\text{Ge}_5\text{-H}_1)}$ apresentou o erro relativo igual a 1,4 % (0,033 Å) e a $r_{(\text{Al}_{13}\text{-Al}_{14})}$ igual a 0,4 % (0,012 Å). O erro relativo das distâncias $r_{(\text{Al}_{13}\text{-O}_{11})}$ e $r_{(\text{Al}_{13}\text{-O}_{18})}$ foram 0,3 % (0,005 Å).

Além do parâmetro de rede a e das distâncias interatômicas, os ângulos também foram bem descritos pelo método SCC-DFTB. O erro relativo dos ângulos $\alpha_{(\text{O}_7\text{-Ge}_5\text{-O}_8)}$, $\alpha_{(\text{O}_7\text{-Ge}_5\text{-O}_3)}$ e $\alpha_{(\text{O}_7\text{-Ge}_5\text{-O}_{11})}$ foi 1,6 % (1,7 graus), 3,1 % (3,4 graus) e 5,0 % (5,6 graus), respectivamente. O ângulo $\alpha_{(\text{Ge}_5\text{-O}_8\text{-Al}_{15})}$ apresentou o erro relativo igual 2,4 % (3,0 graus), comparado com os resultados DFT-PW91. O ângulo obtido pelo método SCC-DFTB que apresentou o maior erro relativo foi o $\alpha_{(\text{Ge}_5\text{-O}_3\text{-H}_1)}$, 8,8 % (9,7 graus). Finalmente, os ângulos $\alpha_{(\text{Al}_{13}\text{-O}_{11}\text{-Al}_{14})}$ e $\alpha_{(\text{O}_{11}\text{-Al}_{13}\text{-O}_{18})}$ foram bem descritos pelo método SCC-DFTB, os erros relativos foram 1,9 % (1,8 graus) e 4,1 % (3,4 graus), respectivamente.

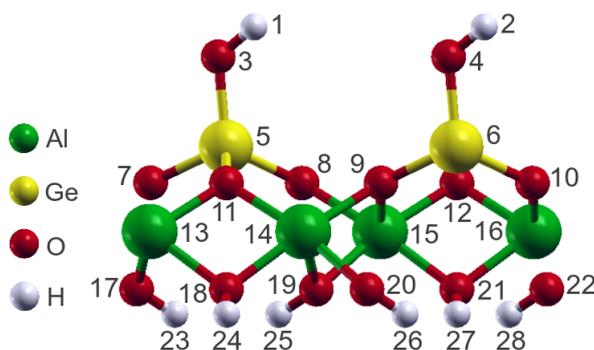


Figura 3.6: Representação da célula unitária da monocamada de aluminogermanato.

3.5 Conclusões

O raio de confinamento (r_0) usado para gerar a parte eletrônica dos SLAKOs Mg-X ($X = \text{Mg}, \text{O}, \text{Si}, \text{H}$) foi definido de modo a reproduzir a estrutura de banda eletrônica DFT-QZ4P-PBE do Mg (hcp). É importante salientar que para calcular a estrutura de banda eletrônica não é necessário os parâmetros repulsivos SCC-DFTB. Dessa forma, permite-se avaliar a qualidade dos elementos das matrizes Hamiltoniana e de superposição tabelados.

O valor do r_0 usado para calcular os elementos de matriz Hamiltoniana e de superposição dos SLAKOs Ge-X ($X = \text{Ge}, \text{O}, \text{Al}, \text{H}$) foi ajustado de modo a reproduzir, pelo

Tabela 3.17: Propriedades estruturais da monocamada de aluminogermanato. Parâmetro de rede a (Å), distância interatômica r (Å), ângulo α (graus) e o erro relativo $|\Delta_{rel}|$ (%).

Propriedade*	SCC-DFTB	PW91	$ \Delta_{rel} $
a	8,624	8,534	1,1
$r(\text{Ge}_5\text{-Ge}_6)$	4,981	4,946	0,7
$r(\text{Ge}_5\text{-O}_7)$	1,765	1,801	2,0
$r(\text{Ge}_5\text{-O}_8)$	1,779	1,789	0,6
$r(\text{Ge}_5\text{-O}_3)$	1,705	1,768	3,6
$r(\text{Ge}_5\text{-O}_{11})$	1,780	1,786	0,3
$r(\text{Ge}_5\text{-Al}_{13})$	3,293	3,234	1,8
$r(\text{Ge}_5\text{-Al}_{14})$	3,302	3,324	0,7
$r(\text{Ge}_5\text{-H}_1)$	2,335	2,302	1,4
$r(\text{Al}_{13}\text{-Al}_{14})$	2,875	2,863	0,4
$r(\text{Al}_{13}\text{-O}_{11})$	1,908	1,913	0,3
$r(\text{Al}_{13}\text{-O}_{18})$	1,885	1,890	0,3
$\alpha(\text{O}_7\text{-Ge}_5\text{-O}_8)$	106,2	107,9	1,6
$\alpha(\text{O}_7\text{-Ge}_5\text{-O}_3)$	107,1	110,5	3,1
$\alpha(\text{O}_7\text{-Ge}_5\text{-O}_{11})$	106,4	112,0	5,0
$\alpha(\text{O}_8\text{-Ge}_5\text{-O}_3)$	115,4	112,1	2,9
$\alpha(\text{Ge}_5\text{-O}_8\text{-Al}_{15})$	127,0	124,0	2,4
$\alpha(\text{Ge}_5\text{-O}_3\text{-H}_1)$	120,3	110,6	8,8
$\alpha(\text{Al}_{13}\text{-O}_{11}\text{-Al}_{14})$	97,8	96,0	1,9
$\alpha(\text{O}_{11}\text{-Al}_{13}\text{-O}_{18})$	80,4	83,8	4,1

*Veja as numerações na figura 3.6.

método SCC-DFTB, a estrutura de banda DFT-QZ4P-PBE do cristal Ge (diamante). Os parâmetros repulsivos SCC-DFTB foram obtidos usando o programa FASP que é responsável por automatizar o processo de parametrização SCC-DFTB da energia de repulsão E_{rep} . Consequentemente, foi possível obter os parâmetros repulsivos em curto tempo e com qualidade.

Os parâmetros Mg-X ($X = \text{Mg}, \text{O}, \text{Si}, \text{H}$) e Ge-X ($X = \text{Ge}, \text{O}, \text{Al}, \text{H}$) foram obtidos de modo a descrever as propriedades estruturais de sistemas modelos periódicos e moleculares semelhantes à crisotila e o aluminogermanato, respectivamente. No geral, o erro relativo das propriedades estruturais desses sistemas foi no máximo 3,0 % comparado com cálculos DFT-GGA.

Aplicou-se o método SCC-DFTB com os parâmetros Mg-X ($X = \text{Mg}, \text{O}, \text{Si}, \text{H}$) para

descrever a brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e a lizardita, ambos fazem parte da estrutura da crisotila. Os cálculos mostraram que o método SCC-DFTB é capaz de descrever as propriedades estruturais da brucita e da lizardita com erros menores que 2,7 % para as distâncias interatômicas entre primeiros vizinhos e 3,2 % para os ângulos.

A monocamada de aluminogermanato foi simulada e os resultados mostraram que o método SCC-DFTB – usando os parâmetros Ge-X ($X = \text{Ge}, \text{O}, \text{Al}, \text{H}$) – foi capaz de descrever as suas propriedades estruturais comparado com os cálculos DFT-PW91 com erros relativos, no geral, menores que 2,1 % para as distâncias interatômicas e 4,1 % para os ângulos.

Capítulo 4

Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas dos nanotubos de crisotila¹

We who cut mere stones must always
be envisioning cathedrals.

Quarry worker's creed

4.1 Introdução

A síntese de nanotubos inorgânicos como o WS₂, BN, MoS₂ e TiO₂ abriram possibilidades de desenvolvimento de novos materiais com propriedades melhoradas [1, 4, 5, 3, 97, 98]. Portanto, muitos esforços são empregados para caracterizar e modificar esse materiais nanoestruturados apropriadamente [1, 3, 4, 5, 6, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107]. Por exemplo, imogolita [11], haloisita [10] e crisotila [7, 8] são encontradas na natureza e podem ser sintetizadas em solução aquosa e também modificadas [27, 29, 108] e funcionalizadas [15] em condições brandas. Esses minerais são considerados alvos para o desenvolvimento de novos materiais sendo usados como componentes para a síntese de materiais híbridos, suporte para catalisadores, canais iônicos, peneiras moleculares e estocagem de gás [6, 20, 26, 107].

¹Trabalho publicado no *Journal of Physical Chemistry C*, 116:9405-9411, 2012.

A crisotila provavelmente é um dos silicatos nanoestruturados mais comuns e facilmente encontrada na natureza. A crisotila é um material nanoestruturado, tubular e não condutor que apresenta baixa resistência mecânica. Ainda, a crisotila tem sido sintetizada e caracterizada por análises estruturais e espectroscópicas [109, 110]. Yada [111, 112] publicou trabalhos sobre a crisotila na forma espiral e de muitas paredes com raios internos de 35–40 Å e raios externos de 110–135 Å. Além disso, estruturas de crisotila com raios internos de 5–50 Å e raios externos de 50–250 Å podem ser encontradas com comprimentos da ordem de milímetros [110].

Crisotila, como a lizardita e a antigorita [24, 19, 111, 112, 113], é um filossilicato natural fibroso do grupo das serpentinas com estrutura do tipo 1:1 e fórmula empírica $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. A estrutura da crisotila é composta por camadas de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e tridimita (SiO_2). A camada octaédrica de brucita forma a parte externa dos nanotubos de crisotila [114] e a tridimita, camada tetraédrica, forma a parte interna dos nanotubos como mostrado na figura 4.1. A lizardita é a crisotila no limite do raio tendendo ao infinito. Embora a crisotila e suas estruturas foram reportadas somente na década de 50 [24, 113], Linus Pauling [21], em 1930, especulou que alguns materiais inorgânicos curvados devem ocorrer naturalmente. Um dos cristais inorgânicos discutidos por Pauling foi a crisotila.

A crisotila tem sido usada para produzir novos materiais de alto desempenho. [14, 15, 115, 116, 117, 118]. A ideia principal é superar a heterogeneidade dos nanotubos naturais de crisotila melhorando as propriedades que podem ser úteis em aplicações tecnológicas. Entender a estabilidade e as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos de crisotila é muito importante para definir aplicações tecnológicas de tais materiais.

No presente trabalho, nanotubos de uma parede de crisotila foram investigados usando o método *Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding* (SCC-DFTB) [48, 63, 76]. Diferentes quiralidades foram estudadas e nanotubos de até 9 nm de diâmetro foram calculados. Também, a lizardita foi simulada computacionalmente pelo método SCC-DFTB com o objetivo de elucidar o mecanismo de formação dos nanotubos de crisotila. O método SCC-DFTB foi usado para investigar os nanotubos inorgânicos de imogolita [44] e haloisita [46] com sucesso.

D’Arco e colaboradores [119] usaram a aproximação de simetria helicoidal para fazer cálculos B3LYP/6-31G* dos nanotubos de uma parede *armchair* de crisotila: (14,14), (17,17), (19,19), (22,22) e (24,24). Esse trabalho foi usado como referência para os nossos cálculos SCC-DFTB. O método SCC-DFTB é computacionalmente mais barato e exato o

suficiente para permitir a investigação de sistemas maiores de crisotila e seus derivados.

4.2 Detalhes computacionais

Os estudos das propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas da crisotila foram realizados no nível de teoria SCC-DFTB pelo qual foi usado o conjunto de parâmetros Mg-X (X = Mg, O, Si, H) testados e discutidos no capítulo 3.

Os nanotubos de crisotila com as quiralidades *zigzag* (n,0) e *armchair* (n,n) foram gerados a partir da camada da lizardita. Para isso, foi usada a mesma convenção para os nanotubos de carbono, ou seja, a direção de enrolamento \mathbf{B} da monocamada é definida por $\mathbf{B} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, onde \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores de rede do sistema cristalino hexagonal da crisotila, figura 4.1.

A estrutura tubular da crisotila apresenta a brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) na parte externa do tubo e a tridimita (SiO_2) na parte interna, Mg:Si, ver figura 4.1. Foram estudados os nanotubos de crisotila Mg:Si *zigzag* (n,0) e *armchair* (n,n) com os raios que vão de 16 até 47 Å e que correspondem aos nanotubos (17,0)–(45,0) e (9,9)–(29,29). Além disso, foi investigada por cálculos SCC-DFTB a estabilidade dos nanotubos de crisotila cuja estrutura tubular apresenta a tridimita na parte externa e a brucita na parte interna. Essa configuração dos nanotubos de crisotila é chamada de Si:Mg e os nanotubos estudados foram os *zigzag* (23,0)–(45,0) e *armchair* (13,13)–(29,29).

Cálculos SCC-DFTB foram realizados para nanotubos de diferentes quiralidades, tamanhos e configurações Mg:Si e Si:Mg. A geometria e o parâmetro de rede b foram totalmente otimizados. A análise do parâmetro de rede ótimo foi feita considerando a periodicidade ao longo do tubo (nesse caso no eixo y – parâmetro de rede b) e vácuo de 100,0 Å nos eixos x e z . Foi levantada a curva da energia em função do parâmetro de rede b , para cada valor do parâmetro de rede foi relaxado os átomos que compõem a célula unitária dos nanotubos. Com essa curva foi possível extrair informações do parâmetro de rede ótimo e do módulo de Young [44, 46] dos nanotubos. A energia de deformação E_{def} foi definida como a diferença entre a energia do nanotubo por átomo e energia da monocamada isolada da lizardita por átomo.

Todos os cálculos foram feitos usando o código DFTB+ [88]. Para descrever as interações da primeira zona de Brillouin da supercélula do nanotubo foram usadas malha de pontos \vec{k} especiais $1 \times 4 \times 1$, de acordo com o esquema de Monkhorst e Pack [89]. Os

critérios de convergência da energia e da força referentes aos cálculos SCC-DFTB foram 10^{-5} e 10^{-4} u.a., respectivamente.

A simulação de raio-X foi feita usando o programa Mercury [120]. Todos os difratogramas foram calculados com o ângulo de difração 2θ assumindo valores entre 10 e 70 graus. O comprimento de onda λ usado nessa simulação foi igual a 1,542 Å para a radiação Cu K α .

O mapa eletrostático foi calculado usando o programa *Visual Molecular Dynamics* (VMD) [121] juntamente com o código *Adaptative Poisson-Boltzmann Solver* (APBS) [122].

4.3 Resultados e discussão

Ao longo do texto iremos nos referir aos nanotubos naturais de crisotila Mg:Si como mostrado na figura 4.1, a menos que seja referenciado explicitamente a outra configuração (Si:Mg) estudada dos nanotubos de crisotila.

A figura 4.1 mostra a monocamada da lizardita com os vetores quirais que foram usados para construir os nanotubos e os nanotubos *zigzag* (19,0) e *armchair* (11,11) otimizados. A figura 4.2 mostra a visão lateral dos nanotubos (19,0) e (11,11). Informações sobre o número de átomos (N) presentes na célula unitária, raio (R), *gap* de energia (BG) e módulo de Young (Y) dos nanotubos de crisotila totalmente otimizados estão presentes na tabela 4.2.

O raio externo dos nanotubos foi calculado em relação à media da distância dos hidrogênios mais externos ao centro dos tubos. O raio externo do nanotubo *zigzag* (19,0) e *armchair* (11,11) é 19,45 e 19,44 Å, respectivamente. No geral, observa-se que os nanotubos *zigzag* com um certo raio apresentam em sua célula unitária aproximadamente 288 átomos a mais que o *armchair* com o raio semelhante. Um exemplo são os nanotubos (19,0) e (11,11) que apresentam um diâmetro de $\approx 19,5$ Å com 684 e 396 átomos, respectivamente. A tendência dos nanotubos *armchair* ter menos átomos que os seus correspondentes nanotubos *zigzag*, com raios semelhantes, também ocorre com os nanotubos imogolita [44] e haloisita [46].

A tabela 4.1 contém os resultados dos cálculos de otimização SCC-DFTB e B3LYP/6-31G* [119] dos nanotubos de crisotila *armchair* (14,14), (17,17), (19,19), (22,22) e (24,24). O parâmetro de rede b otimizado por cálculos SCC-DFTB dos nanotubos *armchair* (17,17) e (19,19) é 5,432 e 5,450 Å, respectivamente. Esses valores são similares aos valores obtidos

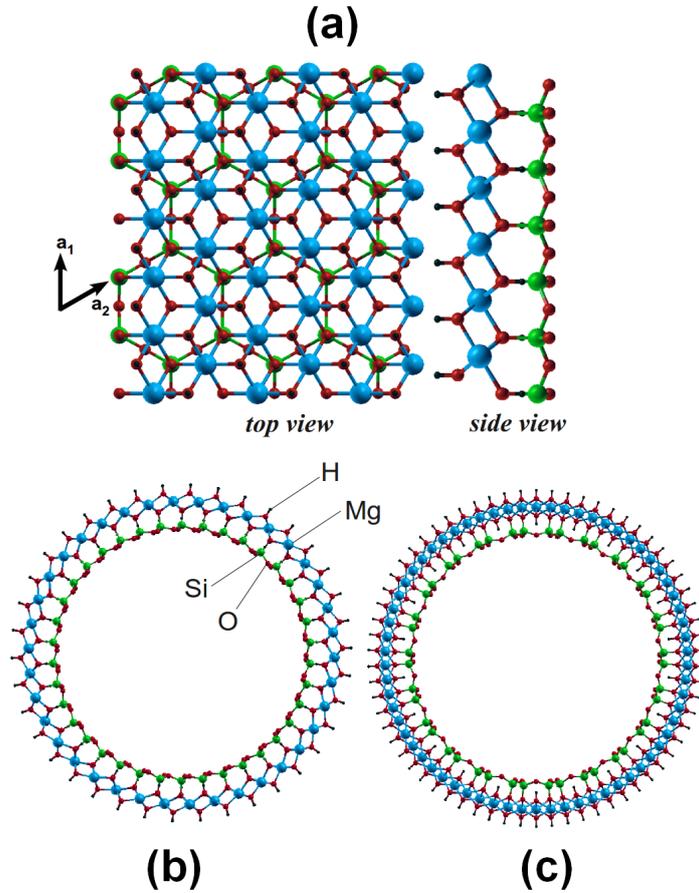


Figura 4.1: Estrutura da monocamada de lizardita (a) com os vetores *quirais* e dos nanotubos de crisotila Mg:Si *zigzag* (19,0) (b) e *armchair* (11,11) (b). Átomos pretos, H; verdes, Si; vermelhos, O; azuis, Mg.

por cálculos B3LYP/6-31G* [119] que são 5,330 e 5,335 Å para os nanotubos *armchair* (17,17) e (19,19), respectivamente, calculados usando simetria helicoidal. Os parâmetros de rede obtidos por cálculos de otimização SCC-DFTB são $\approx 0,1$ Å maior que aqueles obtidos por cálculos B3LYP/6-31G* em acordo com os resultados DFT. As distâncias médias Mg-O, Si-O e Mg-Mg do nanotubo *armchair* (11,11) são 2,12, 1,64 e 3,25 Å, respectivamente. As distâncias médias das ligações Mg-O, Si-O e Mg-Mg dos nanotubos de crisotila estimadas por cálculos B3LYP/6-31G* [119] apresentaram os valores 2,09, 1,62 e 3,21 Å, respectivamente. Isso significa que as distâncias médias de ligações obtidas por cálculos SCC-DFTB estão de acordo com os resultados DFT usando simetria helicoidal [119].

As energias de deformação (E_{def}) por átomo em função do raio dos nanotubos *zigzag*

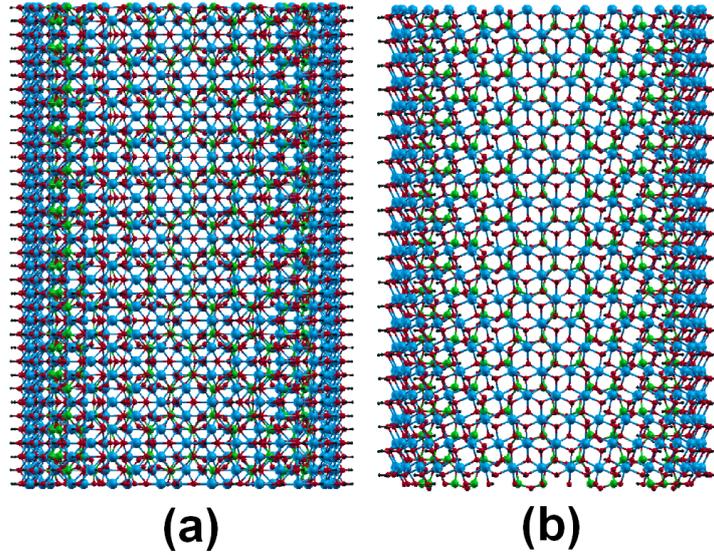


Figura 4.2: Nanotubos otimizados de crisotila Mg:Si *zigzag* (19,0) (a) e *armchair* (11,11) (b). Átomos pretos, H; verdes, Si; vermelhos, O; azuis, Mg.

Tabela 4.1: Resultados SCC-DFTB e B3LYP/6-31G* do parâmetro de rede b , distância interatômica $r_{\text{Si-O}}$ e raio (R) dos nanotubos *armchair* otimizados.

	SCC-DFTB			B3LYP/6-31G**		
	b (Å)	$r_{\text{Si-O}}$ (Å)	R (Å)	b (Å)	$r_{\text{Si-O}}$ (Å)	R (Å)
(14,14)	5,419	1,641	20,45	5,320	1,636	20,71
(17,17)	5,432	1,639	25,00	5,330	1,637	25,14
(19,19)	5,450	1,638	28,07	5,335	1,637	28,10
(22,22)	5,453	1,639	32,57	5,340	1,636	32,54
(24,24)	5,450	1,639	35,55	5,343	1,638	35,49
monocamada	5,422	1,654		5,365	1,644	

*Referência [119].

(17,0)–(45,0) e *armchair* (9,9)–(29,29) estão presentes na figura 4.3. E_{def} é calculada pela subtração da energia do nanotubo por átomo e da energia da monocamada da lizardita por átomo.

A energia de deformação de vários nanotubos inorgânicos e de carbono decresce com o quadrado do raio (R) (equação 4.1). Guimarães e colaboradores [44] sugeriram que essa equação deva ser modificada para o caso do nanotubo imogolita, que apresenta um mínimo

na curva de deformação no raio igual a 10 Å. Um segundo termo deve ser adicionado nessa equação, para descrever a diferença de tensão entre as superfícies internas e externas pois, assim como a imogolita, a crisotila também apresenta duas estruturas cristalinas: a brucita (octaédrica) e tridimita (tetraédrica), equação 4.2. Conseqüentemente, a energia de deformação (E_{def}) pode ser relacionada ao módulo elástico (Y), à espessura (h), ao raio (R) e à diferença entre a tensão das camadas externa e interna da superfície ($\Delta\sigma$) do nanotubo

$$E_{def} = \frac{a}{R^2} \sim \frac{Yh^3}{R^2}, \quad (4.1)$$

$$E_{def} = \frac{a}{R^2} + \frac{b}{R} \sim \frac{Yh^3}{R^2} + \frac{\Delta\sigma \cdot h}{R}. \quad (4.2)$$

É importante destacar que a equação 4.2 também foi usada para ajustar a curva de energia de deformação dos nanotubos de haloisita [46]. A curva de energia de deformação da crisotila presente na figura 4.3 foi ajustada pela equação 4.2 e os seguintes coeficientes foram encontrados: $a = 26294.8 \text{ (meVÅ}^2\text{)}/\text{átomo}$ e $b = 467.785 \text{ (meVÅ)}/\text{átomo}$.

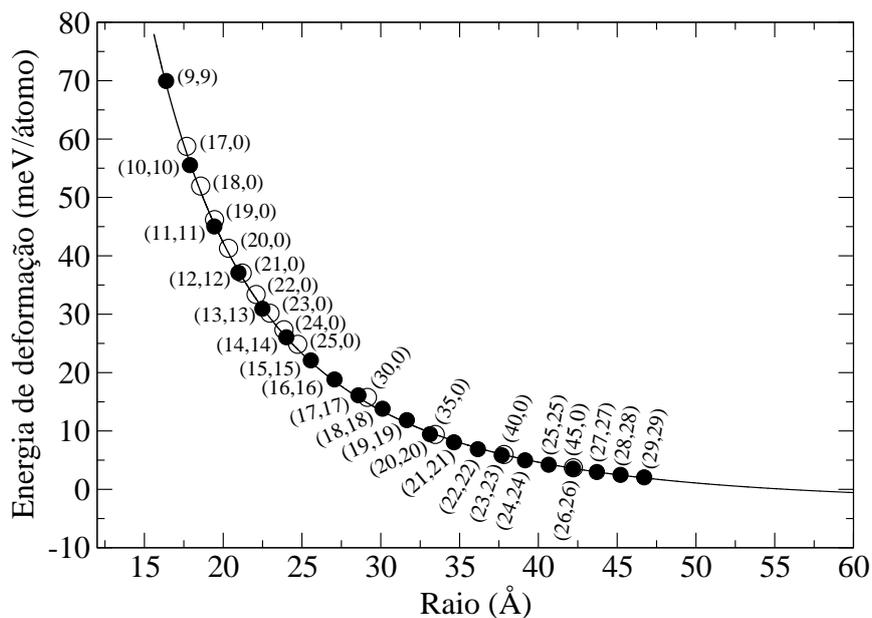


Figura 4.3: Energia de deformação (E_{def}) em função do raio externo dos nanotubos de crisotila Mg:Si *zigzag* (17,0)–(45,0) (círculos abertos) e *armchair* (9,9)–(29,29) (círculos fechados).

Ao contrário do que foi observado para outros argilominerais similares como a imogolita e a imogolita substituída, a curva de deformação da crisotila seguiu a mesma tendência

que aquela de outros nanotubos como por exemplo nanotubos de carbono [123, 124], BN [123, 124], BC_2N [124], GaS [125], MoS_2 [126] e TiO_2 [97]. A monocamada da lizardita é a estrutura energeticamente mais favorável e o limite para nanotubos de crisotila grandes.

Além disso, não há nenhuma evidência, a partir dos cálculos SCC-DFTB, que a quiralidade da crisotila afete a sua estabilidade. As energias de deformação dos nanotubos *zigzag* e *armchair* são muito próximas e isso explica o fato de a crisotila ser encontrada na natureza como nanotubos polidisperso: diferentes tamanhos, quiralidades e de muitas paredes. Ao contrário, a energia de deformação da imogolita favorece os nanotubos *zigzag* comparado aos *armchair* [44]. O nanotubos de imogolita *zigzag* (12,0), segundo Guimarães e colaboradores [44], é o mais estável e é encontrado na natureza como nanotubo de uma única parede e monodisperso.

A energia de deformação dos nanotubos de crisotila Si:Mg *zigzag* e *armchair* também foram estudados e os resultados da energia de deformação, comparados com aqueles dos nanotubos de crisotila Mg:Si, estão presentes na figura 4.4. Os nanotubos Si:Mg são pelo menos 30 meV/átomo menos estáveis energeticamente que os nanotubos Mg:Si. Esses resultados estão de acordo com trabalhos experimentais [27, 28, 29], que mostram que a crisotila pode ter a sua camada externa (brucita) lixiviada, de modo a produzir nanotubos fibrosos de silicatos.

Propriedades estruturais

A comparação dos difratogramas de raio-X (XRD) experimental e simulado está na figura 4.5. A simulação foi feita para as estruturas otimizadas por cálculos SCC-DFTB dos nanotubos de uma parede *zigzag* (45,0) e para os nanotubos *armchair* (26,26) e (21,21). Além disso, com o intuito de avaliar possíveis efeitos das interações entre paredes dos nanotubos no difratograma, foi simulada a XRD do nanotubo de duas paredes (21,21)@(26,26).

A simulação XRD foi feita usando-se diferentes valores do ângulo γ entre os parâmetros de rede a e c , figura 4.5. Esses ângulos correspondem às redes de empacotamento intertubular hexagonal ($\gamma = 60$ graus) e tetragonal ($\gamma = 90$ graus). É conhecido que os átomos na célula hexagonal ($\gamma = 60$ graus) apresentam um melhor empacotamento [127] que, conseqüentemente, é responsável por apresentar melhores resultados da descrição da XRD comparados com aqueles obtidos experimentalmente. A distância intertubular (parâmetro de rede $a = c$) usada para simular a XRD foi 87,41 Å para o nanotubo *armchair* (26,26), 72,28 Å para o nanotubo (21,21) e 87,44 Å para o nanotubo *zigzag* (45,0). Esses

Tabela 4.2: Número de átomos na célula unitária (N), raio externo (R), *gap* de energia (BG) e o módulo de Young (Y) dos nanotubos de crisotila *zigzag* (17,0)–(45,0) e *armchair* (9,9)–(29,29).

Tipo	N	R (Å)	BG (eV)	Y (GPa)
<i>zigzag</i> (n,0)				
(17,0)	612	17,68	9,9	271
(18,0)	648	18,57	9,9	271
(19,0)	684	19,45	10,0	272
(20,0)	720	20,34	10,0	272
(21,0)	756	21,21	10,0	272
(22,0)	792	22,10	10,0	274
(23,0)	828	22,97	10,0	273
(24,0)	864	23,86	10,0	273
(25,0)	900	24,73	10,0	274
(30,0)	1080	29,15	10,0	275
(35,0)	1260	33,45	10,0	305
(40,0)	1440	38,72	10,0	323
(45,0)	1620	42,22	10,0	320
<i>armchair</i> (n,n)				
(9,9)	324	16,38	9,8	261
(10,10)	360	17,89	9,8	261
(11,11)	396	19,44	9,9	260
(12,12)	432	20,97	9,9	261
(13,13)	468	22,49	9,9	261
(14,14)	504	24,01	9,9	262
(15,15)	540	25,56	10,0	263
(16,16)	576	27,06	10,0	262
(17,17)	612	28,60	10,0	263
(18,18)	648	30,11	10,0	261
(19,19)	684	31,65	10,0	260
(20,20)	720	33,12	10,0	282
(21,21)	756	34,64	10,0	282
(22,22)	792	36,16	10,0	296
(23,23)	828	37,68	10,0	315
(24,24)	864	39,15	10,0	319
(25,25)	900	40,65	10,0	299
(26,26)	936	42,20	10,0	315
(27,27)	972	43,71	10,0	299
(28,28)	1008	45,21	10,0	301
(29,29)	1044	46,71	10,0	304
camada	36		9,6	

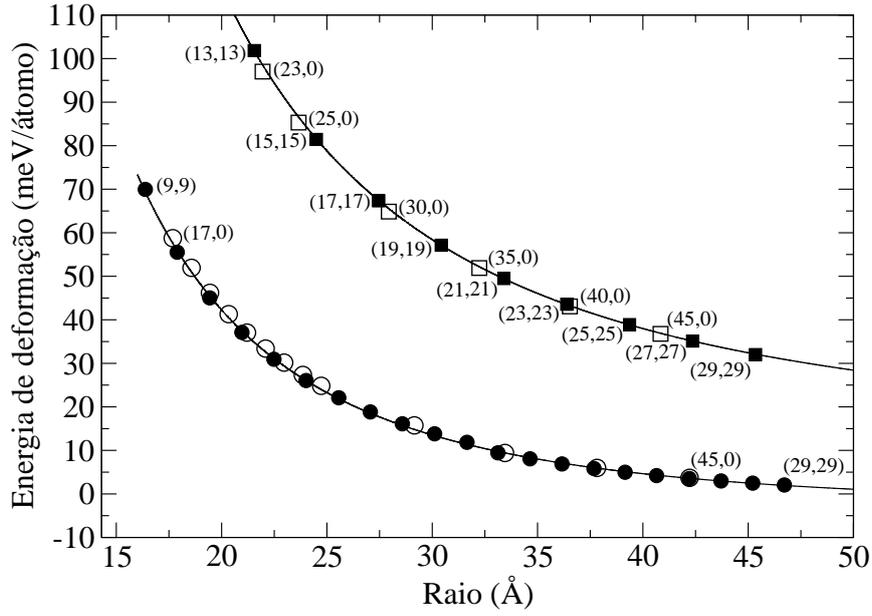


Figura 4.4: Energia de deformação (E_{def}) em função do raio externo dos nanotubos de crisotila Mg:Si *zigzag* (17,0)–(45,0) (círculos abertos) e *armchair* (9,9)–(29,29) (círculos fechados) e Si:Mg *zigzag* (23,0)–(45,0) (quadrados abertos) e *armchair* (13,13)–(29,29) (quadrados fechados).

valores correspondem a menor distância entre as superfícies externas dos nanotubos, 3,0 Å.

A figura 4.5 mostra o resultado experimental obtido por Anbalagan e colaboradores [8] e simulado da XRD dos nanotubos de duas paredes (21,21)@(26,26) e de uma parede (21,21), (26,26) e (45,0) calculados para os empacotamentos intertubulares com $\gamma = 60$ e 90 graus, figura 4.5 (a) e 4.5 (b), respectivamente. Os principais picos característicos dos nanotubos de crisotila [8] (difratograma 1) foram descritos pela nossa simulação XRD. Apenas pequenas diferenças na forma dos difratogramas simulados foram observadas para os diferentes nanotubos de crisotila (21,21)@(26,26) (difratograma 2), (26,26) (difratograma 3), (21,21) (difratograma 4) e (45,0) (difratograma 5) independente dos fatores de empacotamento ($\gamma = 60$ e 90 graus). Informações sobre o arranjo dos átomos dentro da célula unitária dos nanotubos de crisotila estão nas regiões (2θ) entre 15 e 70 graus. Por outro lado, a região de baixos ângulos (abaixo de 15 graus) não é bem descrita pela XRD sendo a responsável por fornecer informações sobre o empacotamento da célula unitária e como os nanotubos estão dispostos em uma amostra. Então, é difícil obter informações sobre a possível disposição dos nanotubos numa amostra por simulação e mesmo por XRD experimental.

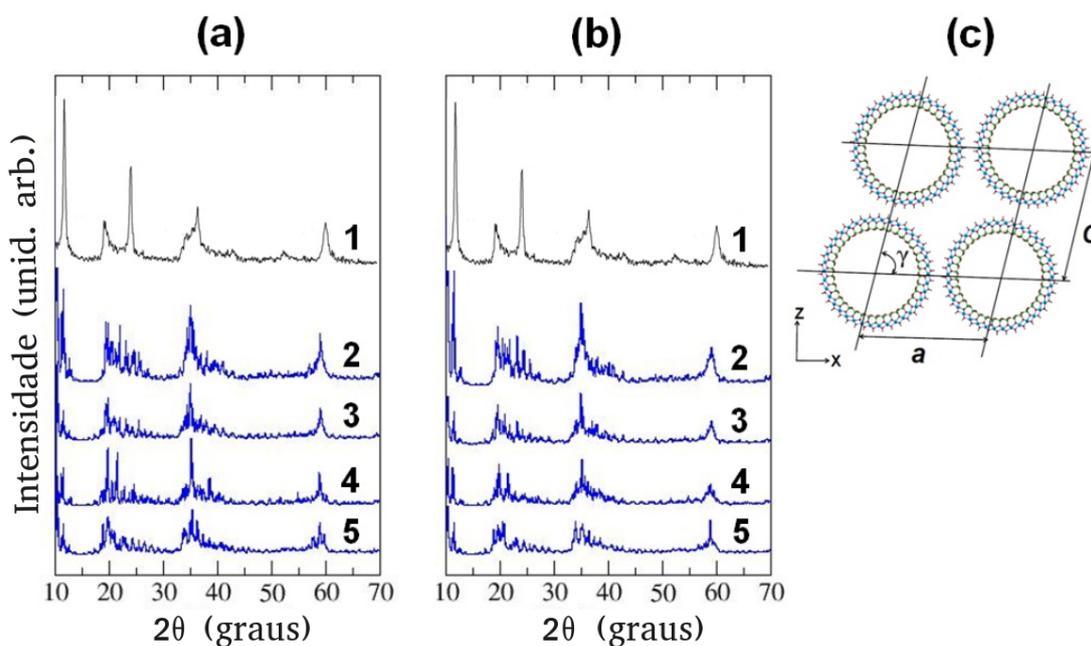


Figura 4.5: Difração de raio-X (XRD) experimental e simulada dos nanotubos de crisotila Mg:Si. A simulação foi feita usando os seguintes ângulos γ (graus): (a) $\gamma = 60$ e (b) $\gamma = 90$. As curvas dos difratogramas são: (1) experimental; (2) nanotubo de duas paredes (21,21)@(26,26); (3) nanotubo *armchair* (26,26); (4) nanotubo *armchair* (21,21); (5) nanotubo *zigzag* (45,0). (c) definição dos parâmetros de rede a e c e o ângulo γ . O valor de a e c foi definido de modo que a menor distância entre as superfícies externas dos tubos fossem 3 Å. O valor de λ usado nas simulações foi 1,542 Å, referente à radiação Cu K α . O difratograma experimental foi tirado do trabalho de Anbalagan e colaboradores.

Propriedades eletrônicas

O valor do *gap* de energia (BG) dos nanotubos *zigzag* e *armchair* estudados foi entre 9,8–10,0 eV indicando que eles são isolantes. Os cálculos B3LYP/6-31G* [119] mostraram que o BG da crisotila é 6,4 eV. Sabe-se que o método SCC-DFTB superestima o BG. O BG da crisotila calculado pelo método SCC-DFTB é similar aquele da imogolita [44] e haloisita [46] obtido pelo mesmo nível de teoria.

A densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) dos nanotubos de crisotila Mg:Si *zigzag* (40,0) e *armchair* (25,25) (figura 4.6 (a) e (b), respectivamente) e Si:Mg *zigzag* (40,0) e *armchair* (25,25) (figura 4.6 (c) e (d), respectivamente) são similares indicando que a quiralidade, o tamanho e mesmo as configurações estruturais (Mg:Si e Si:Mg) dos nanotubos de crisotila não afetam a estrutura eletrônica dos mesmos. Em toda a região

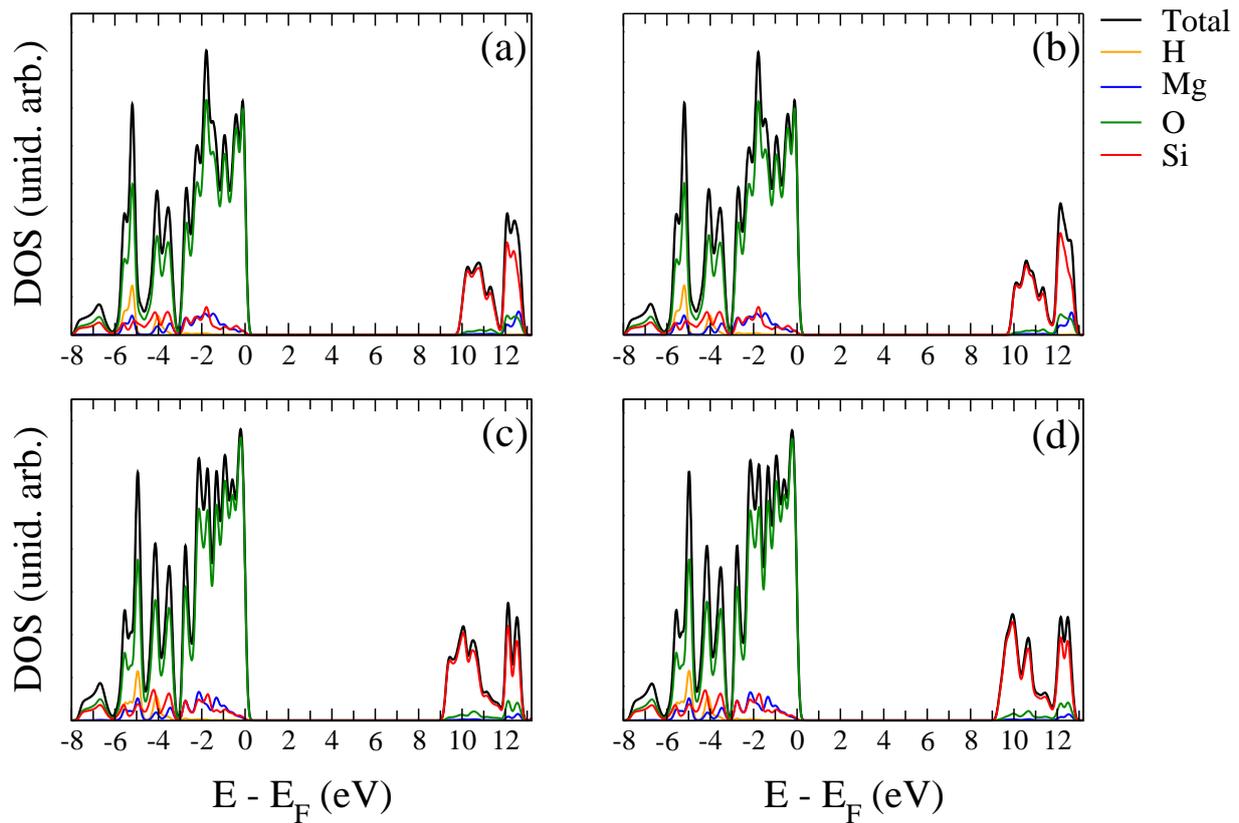


Figura 4.6: Densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) dos nanotubos de crisotila: Mg:Si *zigzag* (40,0) (a) e *armchair* (25,25) (b) e Si:Mg *zigzag* (40,0) (c) e *armchair* (25,25) (d). O valor σ da gaussiana usado para calcular o DOS e o PDOS foi 0,1 eV.

da banda de valência (-6 até 0 eV) a PDOS predominante é aquela proveniente dos átomos de O. Na região de condução, os estados eletrônicos dos átomos de Si são responsáveis por quase toda a DOS. A contribuição dos átomos de Mg e H para o DOS é menor que aquela dos átomos de Si e O em ambas as bandas de condução e de valência.

A figura 4.7 mostra o potencial eletrostático dos nanotubos otimizados de crisotila *zigzag* (40,0) e *armchair* (25,25). Os valores do potencial eletrostático da superfície externa dos nanotubos foram positivos enquanto que os valores do potencial eletrostático da superfície interna foram negativos. A análise populacional de Mulliken para as estruturas otimizadas indicaram que as cargas atômicas líquidas dos átomos de Mg e Si foram $\approx +0,70e$ e $+0,57e$, respectivamente. Além disso, os átomos de O ligados aos átomos de Mg e Si tiveram uma carga líquida de $\approx -0,56e$ e $-0,30e$, respectivamente. O potencial

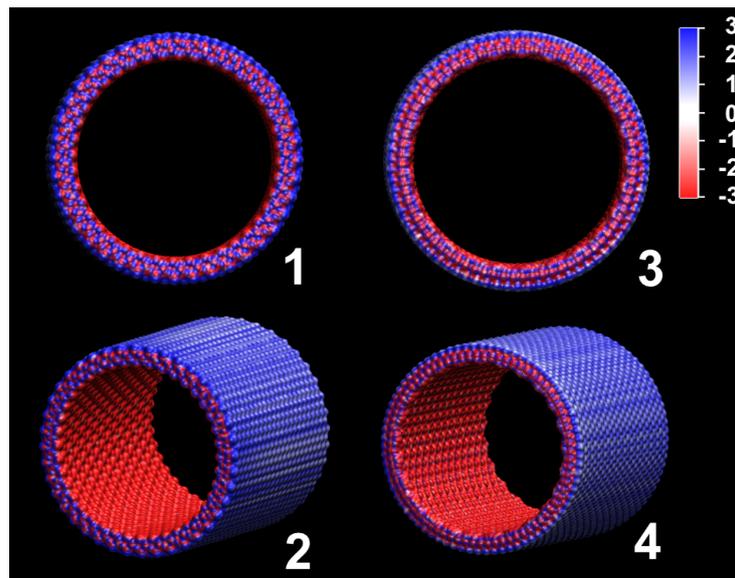


Figura 4.7: Mapa de potencial eletrostático dos nanotubos de crisotila Mg:Si: *zigzag* (40,0), visão de frente (1) e diagonal (2); *armchair* (25,25), visão de frente (3) e diagonal (4). As diferentes cores das superfícies indicam: 3,0, 2,0, 1,0, -1,0, -2,0, -3,0 (25,7 mV).

eletrostático da imogolita também apresentou valores negativos na parte interna dos nanotubos mostrando que os silicatos são responsáveis por esse comportamento. A parte externa dos nanotubos de imogolita (que é a brucita no caso da crisotila e gibbsita no caso da imogolita) também apresentou valores positivos do potencial eletrostático [44]. No caso dos nanotubos de haloisita, a camada de silicato está presente na parte externa dos nanotubos e apresenta valores positivos do potencial eletrostático e a camada de gibbsita que se encontra na parte interna dos nanotubos apresenta valores positivos [46].

Os valores positivos do potencial eletrostático nas superfícies externas da crisotila provavelmente explicam o porquê de a camada de brucita ser lixiviada em condições ácidas. Então, a camada de silicato remanescente é responsável por formar uma nova classe de materiais nanofibrosos que têm sido estudados com propósitos de aplicações tecnológicas [27, 28, 29]. Também, os valores positivos do potencial eletrostático deve contribuir para algumas peculiaridades da crisotila como, por exemplo, a reação da sua superfície com compostos orgânicos [20] e também a sua capacidade de imobilização [26].

Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de crisotila são importantes para aplicações dos nanotubos naturais. Dentre as diversas aplicações da crisotila que vão desde suporte e imobilizadores de moléculas orgânicas e inorgânicas como também aplicações em propriedades ópticas pela dopagem da crisotila com CdS e GaAs [26, 27, 30, 117, 118, 125]. Nesse contexto, o conhecimento das propriedades mecânicas se faz necessário para conhecermos a resistência da crisotila sob certas condições experimentais específicas. O módulo de Young dos nanotubos de crisotila foram calculados através de uma série de relaxação da célula unitária ao longo de um eixo para diferentes tamanhos e quiralidades. Sendo assim, foi possível calcular a curva da energia em função do parâmetro de rede. Após um ajuste polinomial de terceira ordem da curva da energia em função do parâmetro de rede, que foi suficiente para ajustar adequadamente a curva, foi utilizado a seguinte equação para calcular o módulo de Young [44, 46]:

$$Y = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right)_{\epsilon=0}, \quad (4.3)$$

onde E é a energia total do nanotubo, ϵ é a tensão na célula unitária que é definida como: $\epsilon = (a - a_0)/a_0$, a é o parâmetro de rede tensionado e a_0 é o parâmetro de rede ótimo. V_0 é o volume de equilíbrio do nanotubo que é calculado pela equação do volume do cilindro: $V_0 = \pi C_0 (R_{ext}^2 - R_{int}^2)$, onde C_0 é o comprimento do tubo, R_{ext} é o raio externo e R_{int} é o raio interno.

Os valores do módulo de Young calculados para os nanotubos de crisotila estão presentes na tabela 4.2 e estão entre 261–323 GPa. Esses valores são comparáveis com os valores experimentais que são 159 ± 125 GPa [7]. Tanto para os nanotubos de crisotila *zigzag* quanto os *armchair* foi observado que os valores do módulo de Young aumentaram com o tamanho dos nanotubos. Além disso, os valores teóricos do módulo de Young da crisotila são da mesma ordem que aqueles de outros nanotubos inorgânicos como por exemplo: imogolita (≈ 175 – 390 GPa) [44], haloisita (≈ 230 – 240 GPa) [46], WS_2 (≈ 230 GPa) [128] e GaS (≈ 270 GPa) [125].

4.4 Conclusões

A estabilidade e as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos de uma parede de crisotila *zigzag* (17,0)–(45,0) e *armchair* (9,9)–(29,29) foram estudados

pelo método SCC-DFTB. Os resultados estão de acordo com os aqueles obtidos por cálculos B3LYP usando simetria helicoidal [119]. Além disso, o presente trabalho de simulação computacional da crisotila estendeu o trabalho teórico de D'Arco e colaboradores [119], pois foi possível estudar nanotubos maiores, raios que vão de 16 até 47 Å, e de diferentes quiralidades proporcionando assim um melhor entendimento da estabilidade e das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos. Ainda, foi mostrado pela nossa simulação que a estabilidade dos nanotubos não é afetada pela quiralidade e também que a configuração estrutural da crisotila cuja brucita se encontra na parte externa e a tridimita na parte interna (Mg:Si) realmente é a mais estável energeticamente comparada com a configuração inversa, Si:Mg.

As curvas de energia de deformação dos nanotubos de crisotila seguiram a mesma tendência que aquela observada para os nanotubos de carbono e outros nanotubos inorgânicos como, por exemplo, WS₂, BN, MoS₂ e haloisita. A estrutura da lizardita é energeticamente mais favorável que a dos nanotubos de crisotila. Os nanotubos de crisotila *zigzag* e *armchair* são próximos em energia e não há indicação que uma quiralidade seja preferencial. Os nanotubos de crisotila apresentaram comportamento de isolantes e os seus módulos de Young estão de acordo com os resultados experimentais [7] e, ainda, os mesmos são comparáveis com os resultados de outros nanotubos inorgânicos [125, 128], como por exemplo, imogolita [44] e haloisita [46]. Os valores positivos e negativos do potencial eletrostático da superfície externa e interna, respectivamente, dos nanotubos de crisotila devem apresentar importantes implicações na solvatação e hidroflicidade dos nanotubos.

Finalmente, o conhecimento teórico dos nanotubos de crisotila foi estendido no presente trabalho e oferece perspectivas de aplicações desses materiais. O estudo dos nanotubos nanofibrosos de sílica produzidos por lixiviação ácida branda dos nanotubos de crisotila removendo a camada de brucita foi também realizado pelo método SCC-DFTB. Os resultados desse estudo estão presentes no capítulo 5 e, também, no artigo de da Silva e colaboradores [129].

Capítulo 5

Estudo das propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas dos nanotubos de sílica e às suas modificações por dimetilsilano¹

5.1 Introdução

Desde a descoberta de nanotubos de carbono (CNTs), novos materiais nanoestruturados são sintetizados por diferentes grupos de pesquisa e aplicados na indústria para o desenvolvimento de novos dispositivos tecnológicos. Nanotubos de carbono têm recebido grande atenção da comunidade científica assim como nanotubos inorgânicos. Nanotubos inorgânicos como WS₂ [1, 99, 102, 103, 128], BN [4], BC₂N [123], GaS [125], MoS₂ [5], crisotila [43], imogolita [44] e haloisita [46] e nanotubos de sílica (SNT – (SiO₂)_x(OH)_y) tem sido extensivamente estudados. O interesse em se estudar materiais de sílica nanoestruturados se dá devido às suas estabilidades e a facilidade de modificá-los por funcionalização química. Conseqüentemente, é de fundamental importância o estudo das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas desses compostos nanoestruturados de sílica com o objetivo de contribuir para com o desenvolvimento de novos materiais.

A estrutura mais comum da sílica é o α -quartzo, com os tetraedros de SiO₄ sendo a

¹Trabalho publicado no *Journal of Molecular Modeling*, 1610:1, 2012.

principal unidade estrutural. Devido ao grande alcance dos ângulos Si-O-Si presentes na sílica, pode existir outras fases cristalinas como, por exemplo, clusters, anéis, correntes, nanofios e nanotubos de sílica [130, 131]. Considerando os nanomateriais de uma dimensão de sílica, nanocabos têm sido usados como diodos emissores de luzes de alta energia. Nanocabos de sílica amorfa foram sintetizados por Yu e colaboradores [132]. Em algumas outras rotas sintéticas o processo de sol-gel é usado para desenvolver sílicas nanotubulares. Um exemplo de um simples processo sintético foi usado por Wang e colaboradores [27, 28] para produzir nanotubos de sílica num processo pelo qual a brucita, que é o mineral que compõe a parte externa dos nanotubos de crisotila, é removida por lixiviação ácida branda. Além disso, Wang e colaboradores [29] modificaram a superfície externa dos nanotubos de sílica usando $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ para produzir nanotubos cuja superfície externa é funcionalizada por dimetilsilano (MSNTs).

Além disso, SNTs têm sido aplicados em sistemas biológicos e em meio ambiente por causa das suas grandes áreas superficiais. Kim e colaboradores [133] desenvolveram microcápsulas de sílica nanotubulares cujo objetivo é a entrega de drogas, por esse material, em sistemas biológicos. Bai e colaboradores [134] sintetizaram um material mesoporoso nanotubular de sílica pelo processo de sol-gel para imobilizar a enzima lipase. Além disso, várias enzimas como, por exemplo, penicilina G acilase, glicose oxidase, α -amilase, *Mucor Javanicus* lipase, glicose isomerase e outras têm sido imobilizadas por esse material mesoporoso de sílica. Essas possibilidades de aplicações dos materiais de sílica, como mencionado, permitiram o desenvolvimento de uma nova classe de catalizadores biológicos heterogêneos.

Compostos de sílica são usados, também, nas indústrias como suporte para diferentes catalizadores. Materiais de sílica como argilominerais e zeólitas podem ser usados como suporte (adsorventes) e também, em alguns casos, como catalizadores. Como suporte de catalizadores, SNTs apresentam muitas vantagens como, por exemplo, são resistentes aos ataques de ácidos e bases, não são materiais termolábeis e, também, apresentam diferentes estruturas moleculares com grandes formas e tamanhos dos poros. Tang e colaboradores [135] usaram SNTs como suporte de catalizadores de cobalto através da síntese de Fisher-Tropsh. Eles também discutiram os efeitos das estruturas dos SNTs referentes às propriedades físico-químicas e catalíticas dos catalizadores baseados em cobalto na síntese de Fisher-Tropsh e concluíram que os Co/SNTs apresentam maiores atividades catalíticas que os Co/CNTs.

Devido à grande variedade de aplicações dos SNTs, tanto em reações químicas quanto no

desenvolvimento de novos materiais, nós decidimos investigar a estabilidade e as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos SNTs e MSNTs usando o método SCC-DFTB que foi usado com sucesso na investigação de sistemas similares [43, 44, 46].

5.2 Detalhes computacionais

Os nanotubos de sílica (SNT) e de sílica modificados por dimetilsilano (MSNT) foram estudados partindo das respectivas estruturas idealizadas das monocamadas. Baseado na análise elementar proposta por Wang e colaboradores [27, 28, 29], a célula primitiva da monocamada usada para gerar os SNTs e MSNTs foi construída, figura 5.1. A figura 5.2 mostra a monocamada e os vetores quirais usados para gerar os SNTs e MSNTs *zigzag* e *armchair*. Diferentes tamanhos e as quiralidades *zigzag* e *armchair* dos SNTs e MSNTs foram construídos com o raio interno variando de 8 até 36 Å.

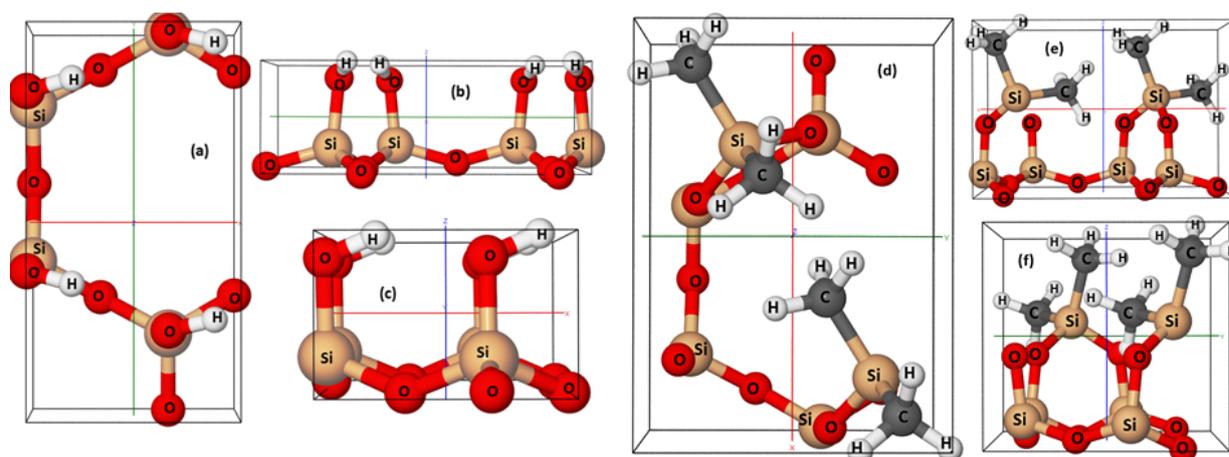


Figura 5.1: Visões de cima (a) e de lado (b, c) da célula unitária da monocamada usada para gerar os nanotubos de sílica (SNT); visões de cima (d) e de lado (e, f) da célula unitária da monocamada usada para gerar os nanotubos de sílica modificados (MSNT).

O método *Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding* (SCC-DFTB) [48, 63, 76] foi usado para simular todos os sistemas periódicos. O programa DFTB+ [88] foi usado, juntamente com os parâmetros SCC-DFTB desenvolvidos por Seifert e colaboradores [44, 136, 137], para otimizar as estruturas periódicas. Para as monocamadas, figura 5.2, a periodicidade foi representada nos eixos cartesianos x e y e um vácuo de 100 Å foi simulado ao longo do eixo z . Então, o sistema cristalino ortorrômbico ($a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90$

graus) foi usado para representar a monocamada de sílica e de sílica modificada. Para os nanotubos, a célula tetragonal foi usada, $a=c \neq b$ e $\alpha=\beta=\gamma=90$ graus, e os valores dos parâmetros de rede a e c usados para simular o vácuo foi 100 Å. A periodicidade dos nanotubos foi descrita ao longo do eixo y , parâmetro de rede b , como ilustrado nas figuras 5.3 e 5.4.

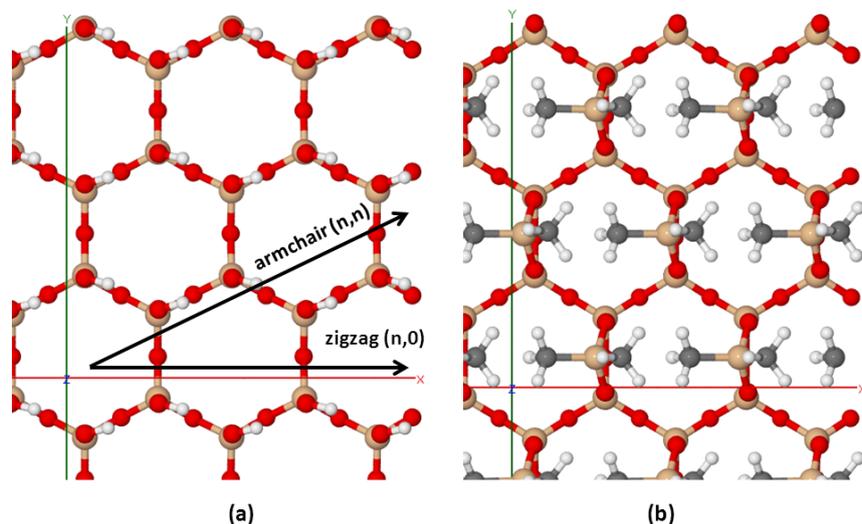


Figura 5.2: Monocamada de sílica (SNT) (a) e de sílica modificada (MSNT) (b) com a representação dos vetores quirais.

Todos os átomos na célula unitária, tanto das monocamadas quanto dos nanotubos, foram otimizados usando gradiente conjugado, como implementado no programa DFTB+ [88]. Os parâmetros de rede a e b da monocamada e b dos SNTs e MSNTs foram otimizados pelo algoritmo simplex [138, 139] adaptado ao código DFTB+. A malha de pontos \vec{k} especiais [89] usada para descrever a primeira zona de Brillouin da monocamada foi $2 \times 4 \times 1$ e $1 \times 4 \times 1$ para os nanotubos. Os critérios de convergência da energia e da força referentes aos cálculos SCC-DFTB foram 10^{-5} e 10^{-4} u.a., respectivamente.

O mapa eletrostático foi calculado usando o programa *Visual Molecular Dynamics* (VMD) [121] juntamente com o código *Adaptative Poisson-Boltzmann Solver* (APBS) [122].

5.3 Resultados e discussão

O valor do parâmetro de rede b da célula unitária otimizada e do raio interno (R_{int}) dos nanotubos de sílica (SNTs) e de sílica modificados (MSNTs) estão presentes nas tabelas

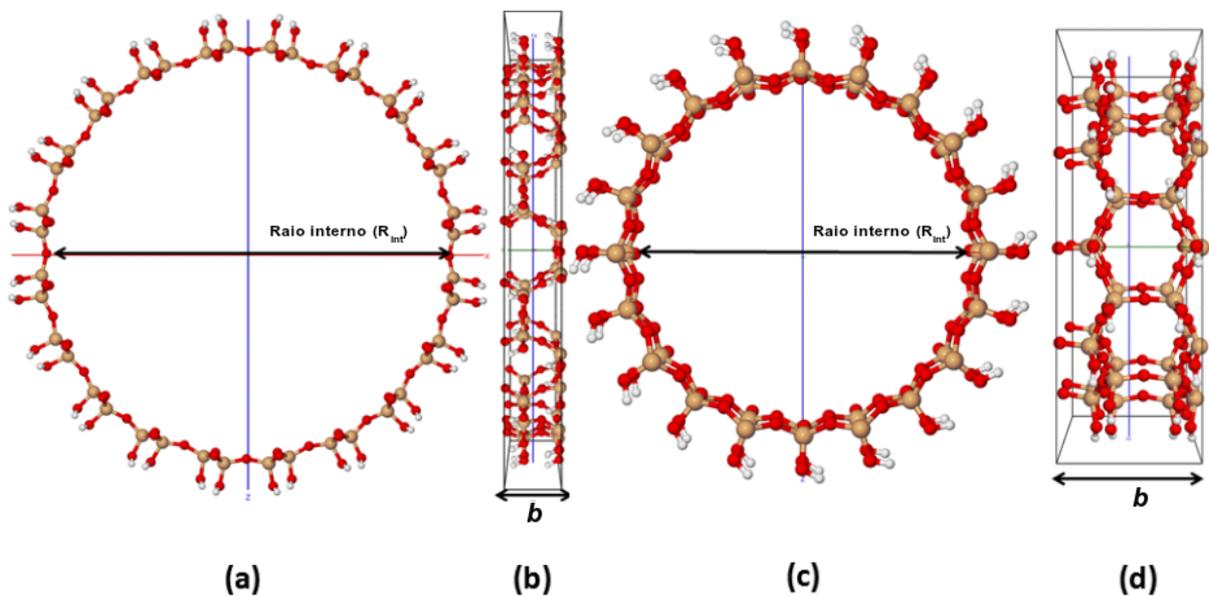


Figura 5.3: Nanotubos de sílica (SNT): *armchair* (n,n), visão lateral (a) e de cima (b); *zigzag*, visão lateral (c) e de cima (d). b é o parâmetro de rede do nanotubo.

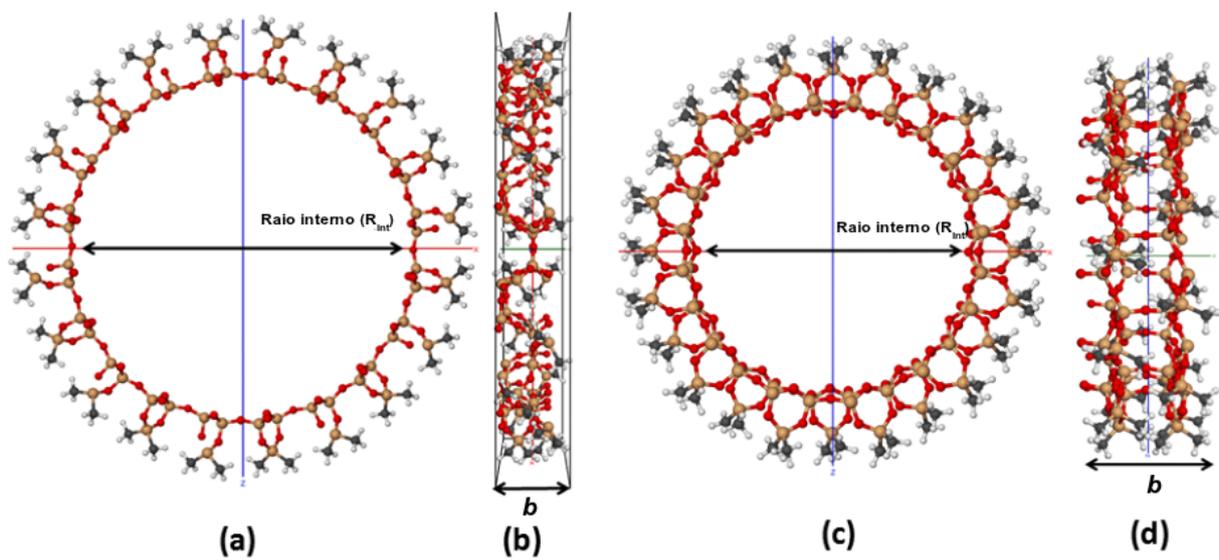


Figura 5.4: Nanotubos de sílica modificados (MSNT): *armchair* (n,n), visão lateral (a) e de cima (b); *zigzag*, visão lateral (c) e de cima (d). b é o parâmetro de rede do nanotubo.

5.1 e 5.2, respectivamente. Pode-se observar que a modificação da superfície externa dos SNTs por dimetilsilano (MSNTs) foi responsável pela diminuição do parâmetro de rede b dos nanotubos MSNTs *armchair* em $\approx 0,1$ Å. Por outro lado, um comportamento oposto foi observado para a quiralidade *zigzag*, o parâmetro de rede dos MSNTs *zigzag* é $\approx 0,1$ Å maior que aquele dos SNTs. O raio interno dos nanotubos foi calculado pela média da distância dos oxigênios internos do nanotubo até o centro do mesmo. Comparando o valor do raio interno dos nanotubos presente nas tabelas 5.1 e 5.2 para o mesmo número de repetição da célula unitária (n), observa-se que o raio interno dos SNTs e MSNTs *zigzag* é menor que aquele dos respectivos SNTs e MSNTs *armchair*. No geral, o raio interno dos nanotubos modificados (MSNTs) é ligeiramente maior que aquele dos SNTs para ambas quiralidades.

Tabela 5.1: Número de átomos na célula unitária (N), parâmetro de rede b em Å, raio interno (R_{int}) em Å, energia por átomo (E) em Hartree e o *gap* de energia (BG) em eV dos nanotubos *armchair* (10,10)–(24,24) e *zigzag* (10,0)–(24,0) de sílica (SNT).

N	n	<i>armchair</i> (n,n)				<i>zigzag</i> (n,0)			
		b	R_{int}	E	BG	b	R_{int}	E	BG
180	10	5,382	14,1	-2,305522	9,7	9,052	8,7	-2,305751	9,9
216	12	5,385	17,0	-2,305501	9,7	9,068	10,0	-2,305703	9,9
252	14	5,387	19,9	-2,305484	9,6	9,079	11,8	-2,305662	9,8
288	16	5,394	22,8	-2,305470	9,8	9,087	13,5	-2,305629	9,8
324	18	5,393	25,7	-2,305458	9,8	9,094	15,3	-2,305603	9,8
360	20	5,394	28,6	-2,305449	9,8	9,099	17,0	-2,305580	9,8
396	22	5,391	31,6	-2,305440	9,8	9,098	18,7	-2,305561	9,8
432	24	5,393	34,5	-2,305433	8,7	9,106	20,4	-2,305546	9,8

Na tabela 5.3 encontram-se os resultados de algumas propriedades estruturais dos SNTs e MSNTs. Os valores da distância da ligação Si-O e dos ângulos O-Si-O e Si-O-Si estão de acordo com aqueles relatados por Ju e colaboradores [130] e Nicolas e colaboradores [140] baseados nos dados de difração de raio-X (XRD) de zeólitas e sílica cristalina e em cálculos de mecânica molecular e *ab initio* de compostos de sílica, respectivamente. A tabela 5.3 mostra que os átomos de Si estão presentes num arranjo tetraédrico ou tetraédrico ligeiramente distorcido. Não foram observados grandes efeitos nas propriedades estruturais dos nanotubos devido à quiralidade ou à modificação da superfície externa da sílica por dimetilsilano. Porém, o valor do ângulo Si-O-Si dos SNTs *zigzag* é 3 graus maior que aquele

Tabela 5.2: Número de átomos na célula unitária (N), parâmetro de rede b em Å, raio interno (R_{int}) em Å, energia por átomo (E) em Hartree e o *gap* de energia (BG) em eV dos nanotubos *armchair* (10,10)–(24,24) e *zigzag* (10,0)–(24,0) de sílica modificados (MSNT).

N	n	<i>armchair</i> (n,n)				<i>zigzag</i> (n,0)			
		b	R_{int}	E	BG	b	R_{int}	E	BG
320	10	5,324	14,8	-1,693108	8,4	9,150	8,6	-1,693049	8,4
384	12	5,257	17,9	-1,693098	8,5	9,121	10,4	-1,693012	8,4
448	14	5,236	20,9	-1,693025	8,5	9,133	12,1	-1,692959	8,3
512	16	5,282	23,9	-1,692966	8,5	9,146	13,8	-1,692943	8,3
576	18	5,313	26,7	-1,692912	8,5	9,144	15,6	-1,692913	8,5
640	20	5,317	29,7	-1,692891	8,5	9,181	17,2	-1,692889	8,5
704	22	5,311	32,7	-1,692872	8,5	9,169	19,0	-1,692868	8,5
768	24	5,321	35,6	-1,692857	8,5	9,204	20,6	-1,692851	8,5

dos SNTs *armchair* e em torno de 8 graus maior que aquele dos MSNTs *zigzag* e *armchair*.

Tabela 5.3: Valores médios e desvios das distâncias das ligações Si-O e Si-C e ângulos O-Si-O e Si-O-Si dos nanotubos de sílica (SNT) e sílica modificados (MSNT).

Propriedades estruturais	<i>armchair</i> (n,n)		<i>zigzag</i> (n,0)	
	SNT	MSNT	SNT	MSNT
Si-C (Å)	–	1,885±0,002	–	1,8833±0,0005
Si-O (Å)	1,642±0,0004	1,640±0,001	1,639±0,001	1,640±0,001
O-Si-O (graus)	109,36±0,04	109,33±0,01	109,41±0,01	109,19±0,01
Si-O-Si (graus)	145,0±0,8	140±1	148±2	140±2

A energia de deformação (E_{def}) é definida pela equação 5.1,

$$E_{def} = \frac{E_{tubo}}{N_{tubo}} - \frac{E_{camada}}{N_{camada}}, \quad (5.1)$$

onde E_{tubo} e N_{tubo} são, respectivamente, a energia total do tubo e o número de átomos presentes na célula unitária do nanotubo. E_{camada} e N_{camada} são a energia total da camada e o número de átomos presentes na célula unitária da camada, respectivamente. A energia de deformação pode ser interpretada como a energia necessária para enrolar uma monocamada em um tubo.

Os resultados da energia de deformação dos SNTs e MSNTs em função dos seus raios

internos estão presentes na figura 5.5. Esses resultados mostram claramente que os SNTs e MSNTs são energeticamente mais favoráveis que as respectivas monocamadas. Essa tendência é similar àquela dos nanotubos *zigzag* e *armchair* de SiH estudados, também, pelo método SCC-DFTB por Seifert e colaboradores [141]. O comportamento da energia de deformação dos SNTs e MSNTs é completamente diferente daquele do nanotubo de MoS₂ [126] e de argilominerais como haloisita [46] e crisotila [43] pois esses nanotubos apresentam um valor positivo da energia de deformação para pequenos valores de raio e um valor positivo porém muito pequeno da energia de deformação – próximo de 0,0 meV/átomo – quando o raio desses nanotubos tende para infinito. Os nanotubos de imogolita e do tipo imogolita (como os nanotubos de aluminogermanato discutidos no capítulo 6) são as únicas exceções pois eles apresentam um mínimo na curva de energia de deformação, num patamar negativo, indicando que eles são mais favoráveis energeticamente que as suas respectivas monocamadas e, principalmente, que eles são monodispersos, ou seja, apresentam um raio e quiralidade bem definidos. Por outro lado, os nanotubos de SiH e os SNTs e MSNTs apresentam uma curva de energia de deformação cujo comportamento não é usual.

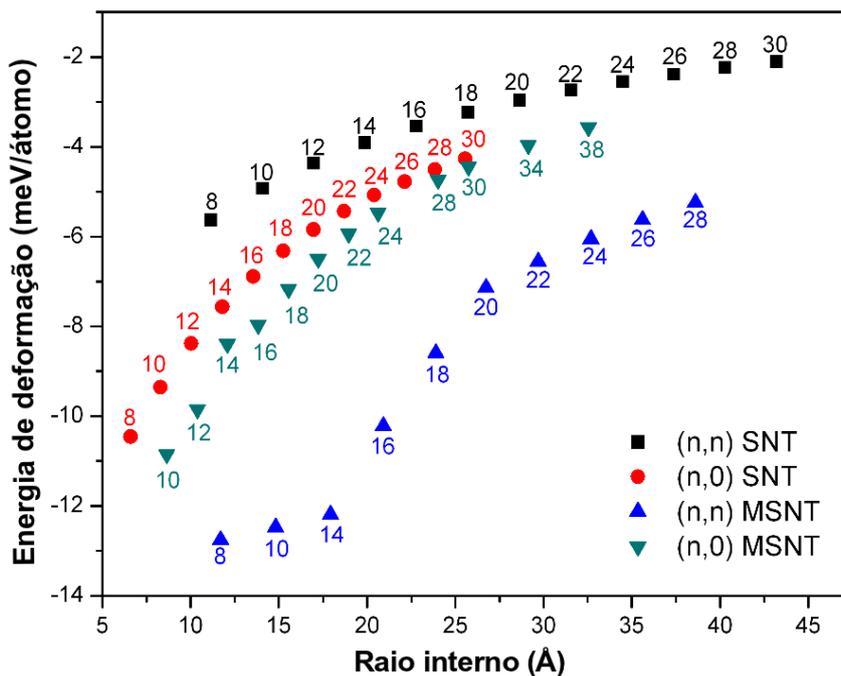


Figura 5.5: Energia de deformação em função do raio interno (R_{int}) dos nanotubos *zigzag* e *armchair* de sílica (SNT) e sílica modificados (MSNT).

Ainda, analisando a figura 5.5, observa-se que a curva de energia de deformação é mais

negativa na região onde os raios são pequenos, entre 6 a 12 Å. De fato, isso é esperado pois os SNTs são obtidos por lixiviação ácida da crisotila e a camada de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), parte externa do nanotubo de crisotila, é então removida e apenas a camada tetraédrica de sílica permanece. Conseqüentemente, os SNTs são um mínimo local na superfície de energia potencial, e a diminuição do raio dos SNTs faz com que o sistema colapse em sílica amorfa. Por outro lado, como indicado pelo experimento realizado por Wang e colaboradores [27, 28, 29], a sílica permanece na forma estrutural de nanofibras. Os SNTs e MSNTs são razoavelmente estáveis mecanicamente, como será discutido em breve.

Para os MSNTs, é observado que a quiralidade realmente afeta a estabilidade do sistema. Os MSNTs *zigzag* são, pelo menos, 2,0 meV/átomo menos estáveis que os MSNTs *armchair*. No caso dos MSNTs *zigzag*, como as metilas estão próximas, há um aumento da energia do sistema devido ao efeito estérico, como mostrado na figura 5.6. No caso dos nanotubos MSNTs *armchair*, as metilas estão mais afastadas diminuindo o efeito estérico. Uma diferença entre as curvas de energia de deformação dos SNTs *zigzag* e *armchair* também foi observada. Pode-se observar pela figura 5.5 que a quiralidade *zigzag* é $\approx 0,5$ meV/átomo mais estável que a quiralidade *armchair*. As hidroxilas presentes na superfície externa dos SNTs *zigzag* estão orientadas de modo a maximizar as interações de hidrogênios entre as hidroxilas vizinhas, como mostra a figura 5.7. Por outro lado, as hidroxilas presentes na superfície externa dos SNTs *armchair* não estão orientadas de modo a maximizar as interações de hidrogênios entre as hidroxilas vizinhas, como mostra na figura 5.7. Esses fatos explicam a pequena estabilização da quiralidade *zigzag* dos SNTs comparada com a *armchair*.

A curva de potencial próxima do mínimo foi construída durante a otimização da célula pelo algoritmo simplex para todos os nanotubos estudados. Então, foi feito o ajuste polinomial da curva de potencial para encontrar o valor da constante elástica axial dos nanotubos. Considerando os trabalhos da literatura [142, 143, 144], os coeficientes do polinômio podem ser relacionados com as constantes elásticas do material na aproximação harmônica, o segundo coeficiente da expansão de Taylor da energia é relacionado com o módulo de Young (Y) pela equação 5.2 [142, 143, 144]:

$$Y = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right)_{\epsilon=0}, \quad (5.2)$$

onde E é a energia total do nanotubo, ϵ é a tensão na célula unitária que é definida como:

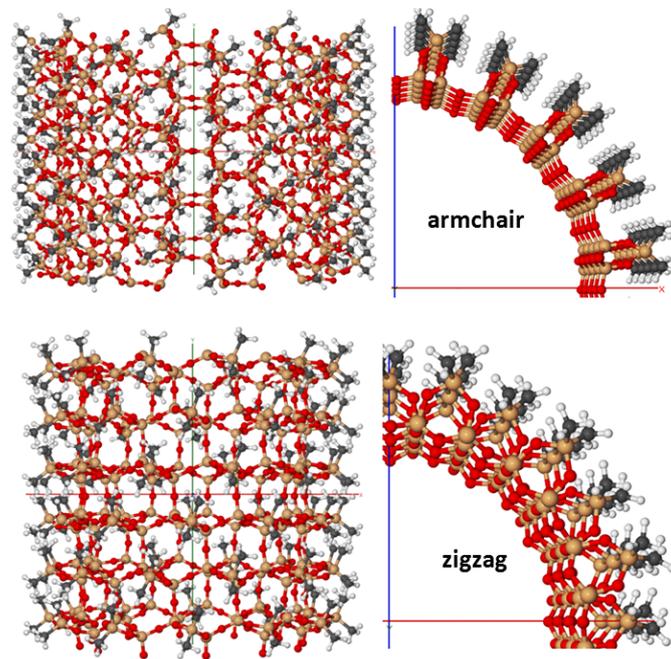


Figura 5.6: Orientações dos dimetilsilanos no nanotubo de sílica modificado (MSNT).

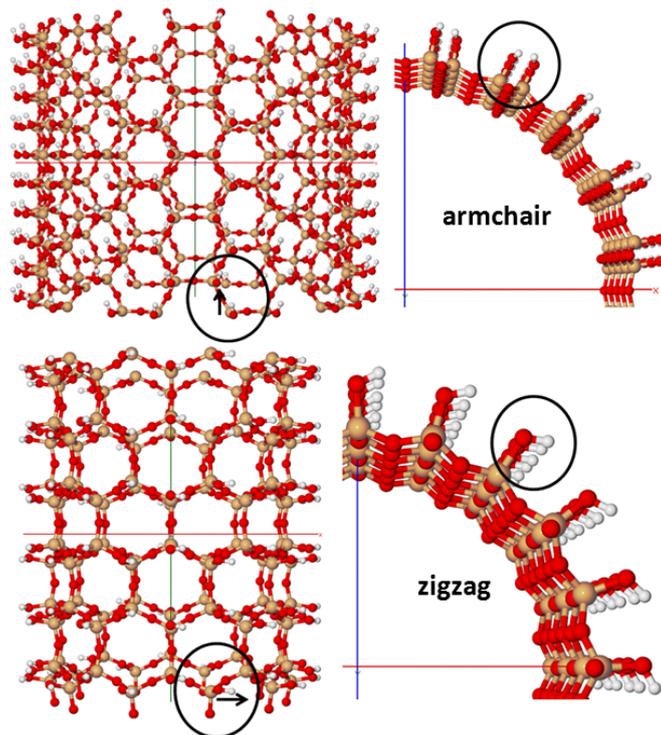


Figura 5.7: Orientações das hidroxilas no nanotubo de sílica (SNT).

$\epsilon = (a - a_0)/a_0$, a e a_0 são os parâmetros de rede tensionado e ótimo, respectivamente. V_0 é o volume de equilíbrio do nanotubo que é calculado pela equação do volume do cilindro: $V_0 = \pi C_0(R_{ext}^2 - R_{int}^2)$, onde C_0 é o comprimento do tubo, R_{ext} é o raio externo e R_{int} é o raio interno.

O módulo de Young (Y) calculado para os SNTs e MSNTs estão presentes nas tabelas 5.4 e 5.5, respectivamente. Os SNTs *armchair* apresentaram maiores valores dos módulos de Young que os respectivos nanotubos *zigzag* em ≈ 150 GPa. Também, os módulos de Young dos MSNTs *armchair* são maiores, ≈ 40 GPa, que os respectivos nanotubos *zigzag*. A modificação dos SNTs por dimetilsilano proporcionou uma diminuição dos valores dos módulos de Young de ≈ 100 GPa para ambas quiralidades estudadas.

Tabela 5.4: Módulo de Young (Y), coeficiente da correlação linear (R_{linear}^2) e a soma do quadrado dos desvios (χ^2) do ajuste polinomial de grau 2 das curvas de energia potencial dos nanotubos de sílica (SNT).

n	<i>armchair</i> (n,n)			<i>zigzag</i> (n,0)		
	Y (GPa)	R_{linear}^2	$\chi^2(10^{-15})^*$	Y (GPa)	R_{linear}^2	$\chi^2(10^{-15})$
10	232±2	0,9992	0,30	145±1	0,9998	3,05
12	231±7	0,9743	8,00	156±1	0,9998	1,92
14	225±9	0,9698	4,00	165±1	0,9998	1,00
16	347±2	0,9998	0,07	173±1	0,9998	0,80
18	350±3	0,9994	0,03	184±1	0,9999	0,37
20	357±1	0,9999	0,01	183±1	0,9996	1,29
22	360±1	0,9999	0,06	187±3	0,9986	3,22
24	359±1	0,9999	0,02	194±2	0,9993	1,23

* $\chi^2 = \sum_{i=1}^M (y_i - \hat{y}_i)^2$: M é o número de dados; y_i é a energia calculada; \hat{y}_i é a energia ajustada por um polinômio.

A faixa de valores dos módulos de Young obtido por Seifert e colaboradores [141] dos nanotubos de SiH foi 50–80 GPa. A faixa de valores dos nanotubos de imogolita [44] e haloisita [46] foi 175–390 GPa e 230–240 GPa, respectivamente. Os valores dos módulos de Young dos SNTs e MSNTs são maiores que aqueles dos nanotubos de SiH porém menores que aqueles dos nanotubos de imogolita e haloisita. Ainda, cálculos SCC-DFTB mostraram que a faixa de valores dos módulos de Young dos nanotubos de crisotila é 261–323 GPa [43]. Comparando esses valores com aqueles dos SNTs é claro que a camada de brucita, $Mg(OH)_2$, que compõe a parte externa da crisotila, é responsável por proporcionar uma

Tabela 5.5: Módulo de Young (Y), coeficiente da correlação linear (R_{linear}^2) e a soma do quadrado dos desvios (χ^2) do ajuste polinomial de grau 2 das curvas de energia potencial dos nanotubos de sílica modificados (MSNT).

n	<i>armchair</i> (n,n)			<i>zigzag</i> (n,0)		
	Y (GPa)	R_{linear}^2	$\chi^2(10^{-16})^*$	Y (GPa)	R_{linear}^2	$\chi^2(10^{-16})$
10	116,5±0,6	0,9999	0,96	89±2	0,9991	0,79
12	139,9±0,3	0,9999	0,55	88±1	0,9994	0,56
14	132,0±0,6	0,9999	0,24	80,5±0,4	0,9999	0,07
16	126,8±0,2	0,9999	0,02	82,2±0,8	0,9996	0,23
18	112,6±0,5	0,9998	0,61	77±2	0,9986	0,85
20	111,9±0,9	0,9998	1,20	76±1	0,9997	0,20
22	110±1	0,9992	2,09	79±2	0,9995	0,37
24	111,9±0,7	0,9999	0,81	83±1	0,9991	0,63

* $\chi^2 = \sum_{i=1}^M (y_i - \hat{y}_i)^2$: M é o número de dados; y_i é a energia calculada; \hat{y}_i é a energia ajustada por um polinômio.

maior resistência dos nanotubos. O módulo de Young dos SNTs *zigzag* é ≈ 40 GPa menor que aquele dos nanotubos *zigzag* de crisotila. No caso dos nanotubos *armchair*, o módulo de Young dos SNTs é ≈ 100 GPa menor que aquele dos nanotubos de crisotila. A presença da camada de brucita, de fato, proporciona maior estabilidade mecânica dos nanotubos de crisotila.

Pode-se observar pelos coeficientes de correlação linear (R_{linear}^2) e pela soma do quadrado dos desvios (χ^2) presentes nas tabelas 5.4 e 5.5 que a aproximação harmônica usada para ajustar a curva de energia potencial dos SNTs e MSNTs foi adequada. Por outro lado, em alguns casos, grandes valores dos desvios foram observados, como para os SNTs (12,12) e (14,14). Para os SNTs (12,12) e (14,14), valores pobres do R_{linear}^2 e χ^2 foram obtidos, 0,97 e 8×10^{-15} , respectivamente, comparado com os valores dos outros SNTs estudados. Somente nesses casos particulares a aproximação harmônica apresentou limitações em descrever a curva de energia potencial dos nanotubos. Consequentemente, os erros associados ao cálculo do módulo de Young também foram grandes para os SNTs (12,12) e (14,14), em torno de ± 10 GPa. Nos outros casos, os erros associados ao módulo de Young foram em torno de ± 1 GPa, como mostrado nas tabelas 5.4 e 5.5. A aproximação harmônica foi melhor aplicada aos MSNTs que aos SNTs por causa dos menores valores do χ^2 (da ordem de 10^{-16}) dos MSNTs, tabela 5.5.

As estruturas de banda eletrônica foram calculadas na primeira zona de Brillouin e o *gap* de energia foram estimados para os SNTs e MSNTs *zigzag* e *armchair*. As estruturas de banda eletrônica ao longo do caminho Γ -X-M- Γ -Z-R-A- Γ na primeira zona de Brillouin foram calculadas para os SNTs e MSNTs, figura 5.8. O *gap* direto presente no ponto Γ foi observado para os SNTs *zigzag* e *armchair*. Também, para o MSNT *armchair* foi observado um *gap* direto, porém no ponto X. Por outro lado, um *gap* indireto foi observado para o MSNT *zigzag*, que refere a uma transição eletrônica entre os pontos de alta simetria X para Γ .

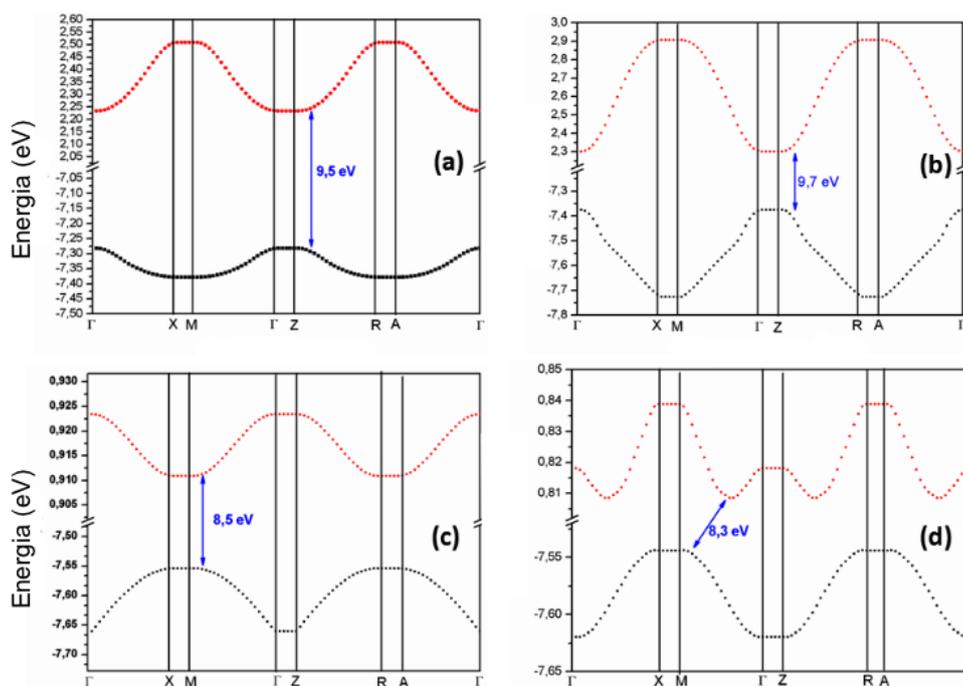


Figura 5.8: Estrutura de banda eletrônica dos nanotubos de sílica (SNT) *armchair* (a) e *zigzag* (b) e dos nanotubos de sílica modificados (MSNT) *armchair* (c) e *zigzag* (d). Cor das linhas: preto, banda de valência; vermelho, banda de condução.

Os SNTs e MSNTs são isolantes com *gap* de energia $\approx 9,8$ eV e 8,5 eV, respectivamente. Os valores do *gap* de energia dos SNTs e MSNTs estão presentes nas tabelas 5.1 e 5.2. A quiralidade dos nanotubos não mudaram o valor do *gap* de energia dos nanotubos, mas a funcionalização da superfície externa dos nanotubos modificou o valor do *gap* em ≈ 1 eV, tabelas 5.1 e 5.2. Os grupos dimetilsilanos mudaram as propriedades eletrônicas dos SNTs, diminuindo o *gap* de energia.

O mapa de potencial eletrostático dos SNTs e MSNTs estão presentes na figura 5.9. A presença dos grupos dimetilsilanos na superfície externa dos SNTs faz com que as suas superfícies sejam quase totalmente neutras, o que indica que as superfícies tornaram-se mais hidrofóbicas, como esperado.

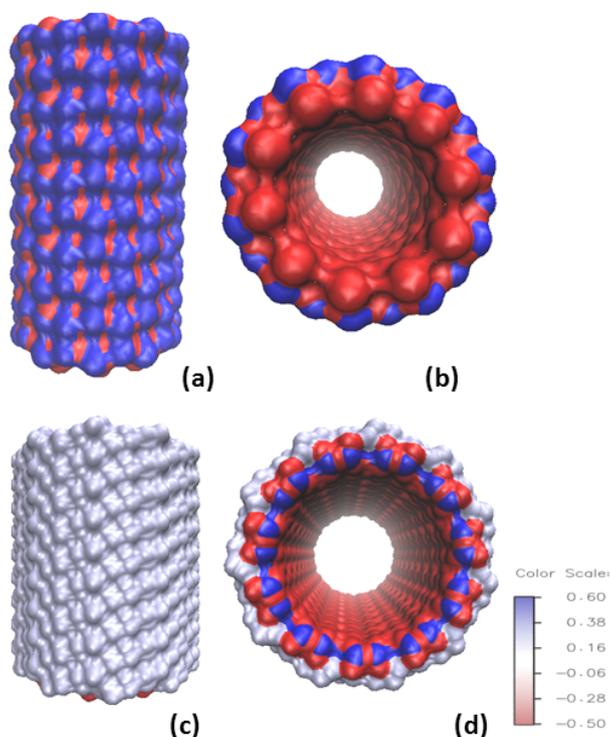


Figura 5.9: Mapa de potencial eletrostático do nanotubo: de sílica (SNT), visão da superfície (a) e ao longo do tubo (b); de sílica modificado (MSNT), visão da superfície (c) e ao longo do tubo (d). As diferentes cores das superfícies indicam: 0,60, 0,38, 0,16, -0,06, -0,28, -0,50 (25,7 mV).

5.4 Conclusões

Nanotubos fibrosos de sílica (SNTs) e os seus derivados funcionalizados por dimetilsilano (MSNTs) foram investigados em detalhes pelo método SCC-DFTB. Os trabalhos experimentais dos nanotubos de sílica obtidos por lixiviação ácida da crisotila pelo qual a camada de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) é removida e a superfície externa dos nanotubos de sílica remanescentes funcionalizada por dimetilsilano foram publicados recentemente [27, 28, 29].

A estabilidade e as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos SNTs e MSNTs *zigzag* e *armchair* cujos raios internos variaram de 8 até 36 Å foram investigados em detalhes pelo método SCC-DFTB. A energia de deformação mostrou claramente que os nanotubos são mais favoráveis energeticamente que as respectivas monocamadas tomadas como referência para calcular a energia de deformação, equação 5.1. Esse comportamento das curvas de energia de deformação é completamente diferente daquele observado para outros nanotubos inorgânicos e de carbono. Por outro lado, um comportamento similar foi observado para os nanotubos de SiH estudados, também pelo método SCC-DFTB, por Seifert e colaboradores [141]. Os resultados mostraram que para pequenos valores dos raios os nanotubos são mais favoráveis energeticamente, o que favorece, nesse caso, a sílica amorfa. É importante salientar que as estruturas calculadas são estáveis e podem ser vistas como sendo um mínimo local na superfície de energia potencial dos nanotubos de crisotila. Os SNTs *zigzag* são $\approx 0,5$ meV/átomo mais estáveis que os SNTs *armchair* devido a orientação das hidroxilas presentes nas suas superfícies externas. A quiralidade afetou a estabilidade dos MSNTs e os nanotubos *armchair* são $\approx 2,0$ meV/átomo mais estáveis que os *zigzag*. Isso é devido, provavelmente, ao efeito estérico mais acentuado dos grupos metila presentes na superfície dos nanotubos MSNTs *zigzag*. A energia de deformação dos MSNTs é $\approx 2,5$ meV/átomo menor que aquela dos SNTs.

A faixa de valores do módulo de Young dos SNTs é 145–194 GPa e 225–360 GPa para as quiralidades *zigzag* e *armchair*, respectivamente. Para os MSNTs a faixa de valores do módulo de Young é menor, 77–89 GPa para os *zigzag* e 110–140 GPa para os *armchair*. Além disso, os SNTs e MSNTs são isolantes e apresentaram o valor do *gap* de energia de $\approx 9,8$ eV e 8,5 eV, respectivamente. A modificação da superfície dos SNTs por dimetilsilano proporcionou uma diminuição dos valores dos módulos de Young em ≈ 100 GPa e, também, uma diminuição do *gap* de energia em ≈ 1 eV. Os nanotubos de crisotila, estudados pelo método SCC-DFTB, apresentaram os valores do módulo de Young na faixa de 261–323 GPa e valor do *gap* de energia de ≈ 10 eV. Esses valores devem ser comparados com aqueles obtidos experimentalmente para a sílica e o aço, 70 e 207 GPa, respectivamente.

Finalmente, os presentes resultados da simulação computacional das propriedades dos SNTs pelo método SCC-DFTB mostraram que eles são razoavelmente estáveis e as suas funcionalizações por dimetilsilano não mudaram drasticamente as suas estabilidades e propriedades eletrônicas e mecânicas e, além disso, foi observado um aumento da hidrofobicidade da superfície externa devido aos dimetilsilanos.

Capítulo 6

Estudo da estabilidade e das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos de uma e duas paredes de aluminogermanato¹

Constructive laziness is one of the cardinal virtues of the master programmer.

Eric Steven Raymond: *The Art of Unix Programming*

6.1 Introdução

Desde a descoberta dos nanotubos inorgânicos [1], tem ocorrido um grande interesse em estudar materiais nanotubulares com propriedades químicas, eletrônicas, estruturais e mecânicas melhoradas. Nanotubos de argilominerais podem ser encontrados na natureza e sintetizados em soluções aquosas em condições brandas e as suas estruturas podem ser facilmente modificadas [13, 27, 29, 33, 34] e funcionalizadas [15, 145]. Conseqüentemente, esses materiais apresentam grande potencial em vários campos da química: modificação

¹Manuscrito em preparação.

de superfícies [35], sistemas auto-organizados [14], lixiviação da superfície de nanotubos para produzir novos materiais [27, 29], funcionalização da superfície interna e externa de nanotubos inorgânicos por moléculas orgânicas e inorgânicas [35, 36, 37, 145], imobilização de metaloporfirinas [20, 26], substituição ou dopagem de sítios atômicos por outros [33, 146, 147]. Nesse contexto, argilominerais têm sido alvo de estudo para a construção de novos materiais com diversas aplicações médicas, industriais e tecnológicas.

A imogolita (img-Si) é um argilomineral com a fórmula empírica $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$ e estrutura 1:1 em que a superfície externa do nanotubo é composta por uma camada de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e a interna por uma camada de silicato ($(\text{SiO}_3)\text{OH}$). A imogolita ocorre naturalmente em solos vulcânicos [9] e também pode ser sintetizada e, como na natureza, produzida com um tamanho (raio) específico. Essa característica faz da imogolita um tipo especial de nanotubo de ocorrência natural pelo fato de ser monodispersa. Por outro lado, os nanotubos de C [123, 124], WS_2 [148], BN [123, 124], MoS_2 [126], TiO_2 [97], haloisita [46] e crisotila [43] são polidispersos; ou seja, eles são encontrados na natureza ou sintetizados e os produtos são nanotubos de diferentes tamanhos e quiralidades. O raio externo da imogolita é 10 Å e o seu comprimento vai até micrômetros [31, 32]. Trabalhos recentes mostraram que as superfícies externa e interna da imogolita podem ser funcionalizadas por grupos orgânicos [35, 36, 37] e, remarcavelmente, é possível controlar qual superfície será funcionalizada: a interna, a externa ou ambas. Além disso, recentemente, géis híbridos foram preparados por nanofibras de imogolita e DNA e então as interações entre os grupos aluminol presentes na superfície da imogolita e grupos fosfatos do DNA [149] foram investigadas. Esse resultado abre a possibilidade de se usar esses versáteis materiais funcionalizados em áreas tecnológicas, industriais e biomédicas.

A substituição de átomos presentes nas camadas ou nos nanotubos de argilominerais tem possibilitado o desenvolvimento de novos materiais sintéticos com propriedades enriquecidas como, por exemplo, o uso de lamelas e nanotubos como catalizadores [150, 151]. Por causa das características dos átomos substituídos, o raio dos nanotubos pode ser aumentado [33, 147] e, também, sítios atômicos podem ser ativados e então usados como catalisadores [150]. Nesse contexto, é importante mencionar o trabalho pioneiro de Wada e colaboradores [33] que relata a primeira síntese dos nanotubos do tipo imogolita onde os átomos de Si foram substituídos por átomos de Ge. Esse trabalho foi responsável por abrir um novo campo de estudos, promissor, de materiais nanotubulares de argilominerais.

Encontrar rotas experimentais para produzir nanotubos inorgânicos em grande escala

– num âmbito industrial – com as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas enriquecidas é um desafio. Levard e colaboradores [31] mostraram ser possível produzir em grande escala nanotubos de uma parede do tipo imogolita pela substituição dos átomos de Si por átomos de Ge. Essa substituição é responsável pela produção em grande escala de nanotubos do tipo imogolita, nesse caso aluminogermanato (img-Ge). Aproximadamente 5 g de aluminogermanato foram produzidos pela rota sintética proposta por Levard e colaboradores enquanto que apenas 60 mg de imogolita usualmente são obtidos como produto da síntese [31]. Além disso, foi observado que esse novo tipo de material tipo imogolita [31, 32], além de herdar o caráter monodisperso da imogolita, apresenta um raio até 7,5 Å maior que aquele da imogolita (10 Å) e menor comprimento (menor que 100 nm). Nanoesferas organizadas de uma parede formada por precursores de aluminogermanato, com um raio de 25 Å, foram sintetizadas pela primeira vez usando simples controle do pH [34]. Dentre as aplicações tecnológicas vigentes, esses materiais nanoesféricos também podem ser usados em biomedicina, para liberar drogas em sistemas biológicos [34].

Recentemente, Maillet e colaboradores [32] sintetizaram pela primeira vez um nanotubo inorgânico de duas paredes e monodisperso do tipo imogolita (img-Ge). Eles mostraram que o raio externo do nanotubo externo é $20 \pm 0,5$ Å enquanto que o raio externo do nanotubo interno é $12 \pm 0,5$ Å. Ainda, a distância de 2,7 Å entre os átomos de Ge do nanotubo externo e os átomos de Al do nanotubo interno indica que não há nenhuma ligação covalente entre as paredes dos nanotubos de duas paredes. Além disso, foi mostrado que esse novo tipo de material de duas paredes pode ter aplicações em estocagem de gás sob condições críticas de temperatura e pressão.

Além dos esforços das pesquisas experimentais em estudar nanotubos inorgânicos, vários trabalhos de simulação computacional têm sido desenvolvidos para elucidar a estabilidade e as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas de nanotubos inorgânicos usando diferentes aproximações teóricas como, por exemplo, a DFT com simetria helicoidal [119, 152, 153, 154], combinação linear de orbitais atômicos numéricos (CLOA) [155, 156, 157] e o método *Self-Consistent-Charge Density-Functional tight-binding* (SCC-DFTB) [43, 44, 46, 97, 126, 148, 158, 159]. Simulação computacional de sistemas periódicos de uma dimensão é um desafio pois o número de átomos dentro da célula unitária pode ser da ordem de centenas até milhares e isso, conseqüentemente, faz o custo computacional ser muito alto para tratar tais sistemas.

Já demonstramos que a aproximação SCC-DFTB descreve muito bem as propriedades

de nanotubos inorgânicos como a crisotila (capítulo 4), nanotubos de sílica e de sílica modificados 5, além de vários outros trabalhos publicados nos últimos 4 anos [44, 46, 97, 126, 148]. Além disso, o método SCC-DFTB foi usado para descrever as propriedades eletrônicas e ópticas de nanotubos de carbono sob curvatura [160]. E ainda, cálculos SCC-DFTB foram feitos para investigar sítios de adsorção de hidrogênio e prever a capacidade de estocagem de gás em nanotubos de uma e duas paredes de carbono [161].

No presente trabalho, a estabilidade e as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos de uma e duas paredes de aluminogermanato (img-Ge) foram estudadas pelo método SCC-DFTB. As quiralidades *zigzag* e *armchair* dos nanotubos de uma parede de aluminogermanato e imogolita (aluminossilicato – img-Si) foram estudadas. Para os nanotubos de duas paredes de aluminogermanato, somente a quiralidade *zigzag* foi estudada pois ela foi a que apresentou o menor valor da energia de deformação. Além disso, estudos detalhados das orientações dos hidrogênios internos dos nanotubos *zigzag* e *armchair* de uma parede de aluminogermanato e imogolita foram feitos com o objetivo de analisar como as interações dos hidrogênios internos dos nanotubos afetam a estabilidade e as propriedades dos mesmos.

6.2 Detalhes computacionais

Os cálculos de estrutura eletrônica dos nanotubos de uma e duas paredes de aluminogermanato (imogolita-Ge – img-Ge) e dos nanotubos de aluminossilicato (imogolita – img-Si) foram feitos usando o método *Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding* (SCC-DFTB) [48, 63, 76]. Os parâmetros SCC-DFTB do par Ge-X (X = Ge, O, Al, H) foram desenvolvidos como descrito no capítulo 3.

As estruturas iniciais dos nanotubos foram construídas enrolando a monocamada (2D) de img-Ge, figura 6.1. Dependendo do modo que se enrola a monocamada, com relação à direção e sentido do vetor $\mathbf{B} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores de rede do sistema cristalino hexagonal do img-Ge, figura 6.1), três tipos de nanotubos podem ser construídos: *zigzag* (n,0), *armchair* (n,n) e quiral (n,m), onde $n \neq m$. A célula unitária com os vetores quirais \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 usados para construir os nanotubos podem ser vistos na figura 6.1. O mesmo procedimento foi usado para construir os nanotubos de img-Si.

Na nossa simulação, três possibilidades de orientações dos hidrogênios internos foram consideradas para investigar a possível influência dessas configurações na estabilidade dos

nanotubos de uma parede *zigzag* e *armchair* de img-Ge e img-Si. Essas configurações foram nomeadas, em função da orientação dos hidrogênios internos dos nanotubos, da seguinte maneira: sentido horário (img-Ge-1), anti-horário (img-Ge-2) e ambos (img-Ge-3), figura 6.2. O mesmo foi usado para os nanotubos de img-Si.

Os nanotubos de duas paredes $(p,0)@(q,0)$ de img-Ge foram construídos pelos nanotubos totalmente otimizados de uma parede $(p,0)$ e $(q,0)$ cuja orientação dos hidrogênios internos apresentaram menores valores da energia de deformação (E_{def}) avaliadas por cálculos SCC-DFTB. Nesse caso, os nanotubos de uma parede de img-Ge-1 (figura 6.2) foram usados pois eles apresentaram menores valores da energia de deformação. Os nanotubos de duas paredes foram então construídos de modo que as paredes internas e externas dos mesmos fossem formadas por nanotubos $(p,0)$ e $(q,0)$ ($\forall p < q$), respectivamente. As seguintes combinações dos nanotubos foram exploradas neste estudo: $(p,0)@(q,0)$, onde $q - p = 8, 9, 10, 11$.

A célula unitária dos nanotubos de uma parede *zigzag* e *armchair* de img-Ge e img-Si e de duas paredes $(p,0)@(q,0)$ ($q - p = 8, 9, 10, 11$) de img-Ge foi totalmente otimizada. Condições periódicas de contorno foram usadas ao longo do tubo. A malha de pontos \vec{k} especiais [89] usada para descrever a primeira zona de Brillouin foi $1 \times 6 \times 1$. Todos os cálculos foram feitos usando o código DFTB+ [88]. Os critérios de convergência da energia e da força referentes aos cálculos SCC-DFTB foram 10^{-5} e 10^{-4} u.a., respectivamente.

O mapa eletrostático foi calculado usando o programa *Visual Molecular Dynamics* (VMD) [121] juntamente com o código *Adaptive Poisson-Boltzmann Solver* (APBS) [122].

6.3 Resultados e discussão

A figura 6.1 mostra a célula unitária usada para se criar os nanotubos de uma parede *zigzag* $(n,0)$ e *armchair* (n,n) de aluminogermanato (img-Ge) e aluminossilicato (imgolita – img-Si) e também a estrutura totalmente otimizada dos nanotubos de img-Ge $(14,0)$ e $(8,8)$. A presente simulação computacional dos nanotubos de uma parede levou em consideração três possibilidades de orientação dos hidrogênios internos dos nanotubos de img-Ge e img-Si, figura 6.2.

A tabela 6.1 contém informações sobre o número de átomos na célula unitária (N), o raio externo (R), o *gap* de energia (BG) e o módulo de Young (Y) dos nanotubos de uma parede totalmente otimizados *zigzag* $(9,0) - (19,0)$ e *armchair* $(5,5) - (11,11)$ de img-Ge com

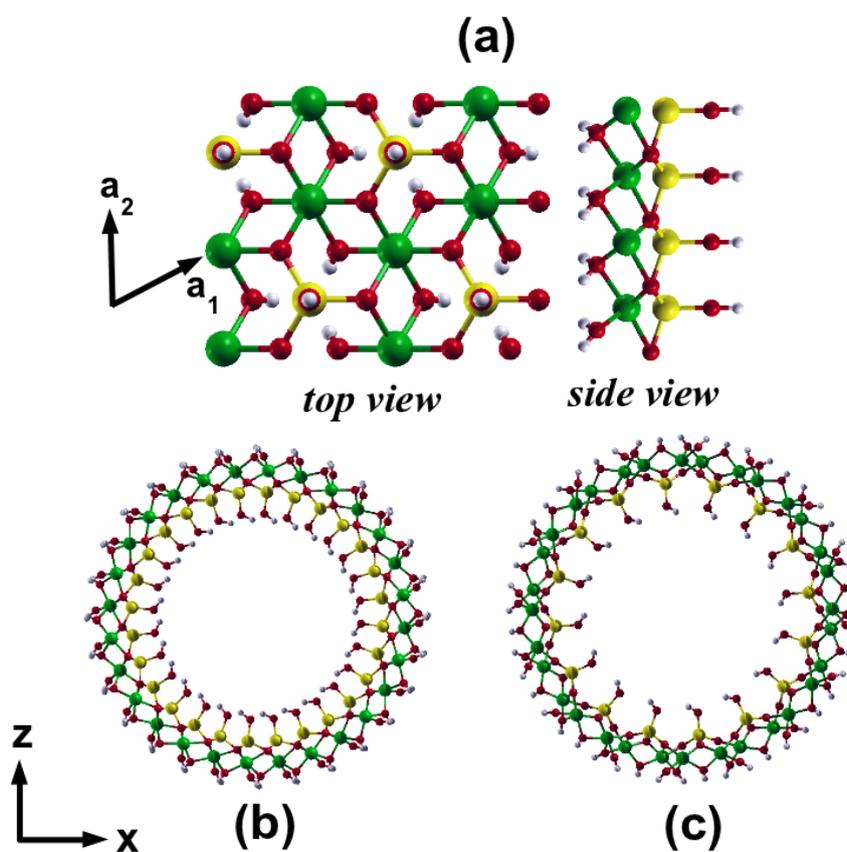


Figura 6.1: Monocamada de aluminogermanato usada para gerar os nanotubos *zigzag* e *armchair* (a). Nanotubo de aluminogermanato *zigzag* (14,0) (b) e *armchair* (8,8) (c). Cor dos átomos: Al, verde; O, vermelho; Ge, amarelo; H, branco.

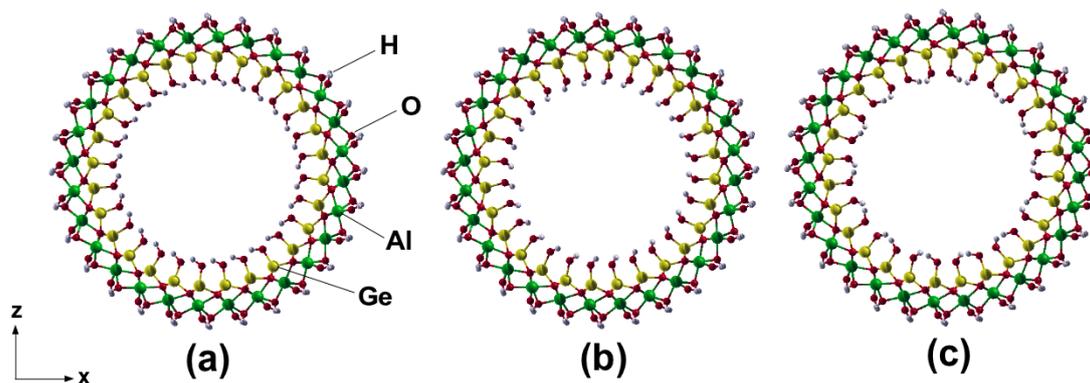


Figura 6.2: Estrutura otimizada do nanotubo de aluminogermanato *zigzag* (14,0) com os hidrogênios internos orientados no sentido: horário (img-Ge-1) (a), anti-horário (img-Ge-2) (b) e em ambos (img-Ge-3) (c). Cor dos átomos: Al, verde; O, vermelho; Ge, amarelo; H, branco.

as seguintes orientações dos hidrogênios internos: img-Ge-1, img-Ge-2 e img-Ge-3. O raio externo dos nanotubos *zigzag* e *armchair* estudados foi calculado pela média das distâncias entre os hidrogênios externos e o centro do nanotubo. O raio externo dos nanotubos *zigzag* e *armchair* de img-Ge estudados foi de 9,40 até 17,15 Å e de 9,07 até 17,19 Å, respectivamente. Ainda pela tabela 6.1, podemos observar que as diferentes orientações dos hidrogênios internos não afetaram as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos de img-Ge.

Comparando as propriedades mencionadas dos nanotubos de img-Ge com aquelas dos nanotubos de uma parede de img-Si (presentes nas tabelas 6.1 e B.1, respectivamente), pode-se observar que o raio externo dos nanotubos *zigzag* e *armchair* de img-Ge é, no geral, $\approx 0,2$ Å e $0,1$ Å maior que aquele dos nanotubos de img-Si, respectivamente. Essa comparação é válida para todas as orientações dos hidrogênios internos exploradas nesse trabalho. De fato, como no caso dos nanotubos de img-Ge de uma parede, as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos de uma parede de img-Si também não foram afetadas pelas diferentes orientações dos hidrogênios internos.

A energia de deformação (E_{def}) dos nanotubos de uma parede de img-Ge e img-Si é definida como a diferença entre a energia do nanotubo (E_{tubo}) por átomo (N_{tubo}) presente na sua célula unitária e a energia da monocamada (E_{camada}) por átomo (N_{camada}) presente na sua célula unitária:

$$E_{def} = \frac{E_{tubo}}{N_{tubo}} - \frac{E_{camada}}{N_{camada}}. \quad (6.1)$$

A energia de deformação pode ser interpretada como a energia necessária para enrolar uma monocamada em um tubo.

A figura 6.3 mostra os resultados da energia de deformação em função do raio externo dos nanotubos de uma parede *zigzag* (9,0)–(19,0) e *armchair* (5,5)–(11,11) de img-Ge e img-Si para todas as três orientações dos hidrogênios internos. A energia de deformação dos nanotubos *zigzag* e *armchair* de img-Ge são comparadas com aquelas dos nanotubos de img-Si. Foi observado que a energia de deformação dos nanotubos *zigzag* e *armchair* de img-Ge é, respectivamente, maior que aquela dos nanotubos de img-Si.

Pode ser visto na figura 6.3 que os nanotubos *zigzag* de img-Ge que apresentaram a menor energia de deformação foram aqueles cujos hidrogênios internos foram orientados no sentido horário (img-Ge-1). Ao contrário, os nanotubos de img-Ge-2 e de img-Ge-3 tiveram a energia de deformação aumentada de 2,07 meV e 0,84 meV, respectivamente, quando a

orientação dos hidrogênios internos mudaram, comparada com aquela dos nanotubos de *img-Ge-1*. Essa variação da energia de deformação foi calculada no raio de equilíbrio dos nanotubos de *img-Ge*. Além disso, os nanotubos *armchair* de *img-Ge-1* e *img-Ge-2* apresentaram valores iguais da energia de deformação. A energia de deformação do nanotubo *armchair* *img-Ge-3* foi aumentada em 0,99 meV, comparada com aquela dos nanotubos de *img-Ge-1*. O ligeiro aumento da energia de deformação dos nanotubos *zigzag* e *armchair* de *img-Ge* quando a orientação dos hidrogênios internos mudam é devido as ligações de hidrogênio.

Como no caso dos nanotubos de *img-Ge*, a energia de deformação dos nanotubos de *img-Si* foram, também, afetadas ligeiramente devido a mudança da orientação dos hidrogênios internos. Pela figura 6.3, pode-se observar que a energia de deformação dos nanotubos *zigzag* de *img-Si-1* e *img-Si-3* é similar. Por outro lado, a energia de deformação dos nanotubos *zigzag* de *img-Si-2* aumentou 0,71 meV na região de equilíbrio. A posição dos hidrogênios internos dos nanotubos *armchair* de *img-Si* que geraram menores valores da energia de deformação foi aquela cujos hidrogênios se encontram no sentido anti-horário (*img-Si-2*). A curva de energia de deformação dos nanotubos *zigzag* de *img-Si-1* cruzou aquela dos nanotubos *armchair* de *img-Si-2* em $\approx 13,5 \text{ \AA}$ (figura 6.3). Os nanotubos *armchair* de *img-Si-1* e *img-Si-3* apresentaram curvas de energia de deformação similares. A curva de energia de deformação dos nanotubos *armchair* de *img-Si-1* e *img-Si-3* se encontram 1,81 meV acima daquela dos nanotubos de *img-Si-2* em torno da região de equilíbrio.

Os nanotubos *zigzag* e *armchair* de *img-Ge* mais estáveis energeticamente são os (14,0) e (8,8), respectivamente (figura 6.3). Esse resultado é independente da orientação dos hidrogênios internos dos nanotubos. Um outro fator que afeta a estabilidade dos nanotubos é a quiralidade. Por outro lado, isso não foi observado para os nanotubos de crisotila [43] e haloisita [46] cuja energia de deformação dos nanotubos *zigzag* e *armchair* é próxima. No caso dos nanotubos de *img-Si*, o nanotubo *zigzag* (11,0) e *armchair* (7,7) apresentaram os menores valores da energia de deformação. É importante mencionar que quando os átomos de Si presentes no nanotubo de *img-Si* foram substituídos pelos átomos de Ge ocorreu um aumento do raio dos nanotubos. O raio do nanotubo (11,0) de *img-Si* é 10,77 Å enquanto que o raio do nanotubos (14,0) de *img-Ge* é 13,23 Å. Como na nossa simulação SCC-DFTB, o aumento do tamanho do nanotubo também foi observado experimentalmente quando os átomos de Si são substituídos por Ge. Resultados experimentais mostraram que o raio

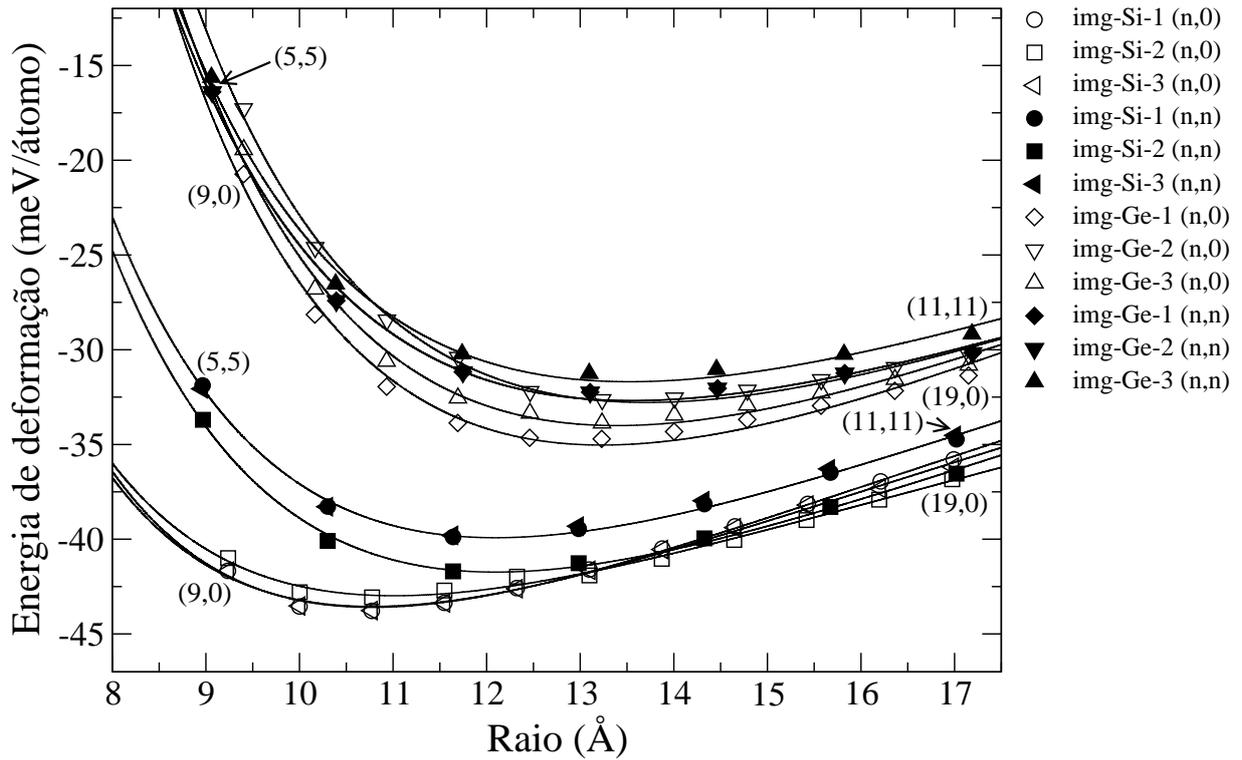


Figura 6.3: Energia de deformação (E_{def}) em função do raio externo dos nanotubos de uma parede *zigzag* (9,0)–(19,0) (objetos abertos) e *armchair* (5,5)–(11,11) (objetos fechados) de aluminogermanato (img-Ge) e aluminossilicato (img-Si).

dos nanotubos sintetizados de img-Ge pode ser até 7,5 Å maior que aquele do nanotubo img-Si [31, 32, 33].

As energias de deformação de todos os nanotubos estudados de uma parede de img-Ge e img-Si foram ajustadas com a mesma equação usada para a imogolita no trabalho de Guimarães e colaboradores [44]:

$$E_{def} = \frac{a}{R^2} + \frac{b}{R}. \quad (6.2)$$

E_{def} mostrada na figura 6.3 para os nanotubos *zigzag* de img-Ge-1 foi ajustada usando a equação 6.2 e o ajuste não linear mostrou que os valores dos coeficientes são: $a = 14377,6$ (meVÅ²)/átomo e $b = -2172,78$ (meVÅ)/átomo para os nanotubos *zigzag* e $a = 11973,9$ (meVÅ²)/átomo e $b = -1767,63$ (meVÅ)/átomo para os nanotubos *armchair*. Mais detalhes sobre o ajuste não linear para as outras configurações dos hidrogênios internos dos nanotubos de img-Ge são encontrados no apêndice B.

A figura 6.4 mostra o nanotubo de duas paredes (12,0)@(21,0) otimizado pelo método

Tabela 6.1: Número de átomos na célula unitária (N), raio externo (R) em Å, *gap* de energia (BG) em eV e o módulo de Young (Y) em GPa dos nanotubos *zigzag* (9,0)–(19,0) e *armchair* (5,5)–(11,11) de aluminogermanato (img-Ge) com as seguintes orientações dos hidrogênios internos: img-Ge-1, img-Ge-2 e img-Ge-3.

	N	R	BG	Y	R	BG	Y	R	BG	Y
<i>zigzag</i>		img-Ge-1			img-Ge-2			img-Ge-3		
(9,0)	252	9,40	9,5	350	9,40	9,5	352	9,41	9,5	352
(10,0)	280	10,16	9,5	348	10,17	9,5	349	10,17	9,5	350
(11,0)	308	10,93	9,6	346	10,93	9,6	347	10,93	9,6	347
(12,0)	336	11,69	9,6	343	11,70	9,6	344	11,69	9,6	345
(13,0)	364	12,46	9,6	340	12,46	9,6	336	12,46	9,6	316
(14,0)	392	13,23	9,5	337	13,23	9,5	335	13,23	9,6	351
(15,0)	420	14,00	9,5	333	14,00	9,5	330	14,01	9,6	332
(16,0)	448	14,78	9,5	327	14,79	9,5	325	14,79	9,6	325
(17,0)	476	15,57	9,5	323	15,57	9,5	321	15,58	9,6	322
(18,0)	504	16,36	9,5	322	16,36	9,5	319	16,36	9,6	321
(19,0)	532	17,15	9,5	320	17,15	9,5	318	17,15	9,6	320
<i>armchair</i>		img-Ge-1			img-Ge-2			img-Ge-3		
(5,5)	140	9,07	9,6	370	9,07	9,6	370	9,06	9,8	371
(6,6)	168	10,40	9,6	359	10,40	9,6	359	10,39	9,8	359
(7,7)	196	11,75	9,6	351	11,75	9,6	351	11,74	9,7	351
(8,8)	224	13,11	9,6	345	13,11	9,6	345	13,10	9,7	345
(9,9)	252	14,47	9,6	340	14,46	9,6	340	14,46	9,7	340
(10,10)	280	15,83	9,6	336	15,83	9,6	336	15,82	9,7	336
(11,11)	308	17,19	9,6	332	17,19	9,6	332	17,18	9,7	333
camada	28	9,2			9,2			9,3		

SCC-DFTB. A tabela B.2 no apêndice B apresenta os resultados do raio externo dos nanotubos internos (p,0) (R_{int}) e externos (q,0) (R_{ext}), a distância entre as paredes (d_{par}) e o *gap* de energia (BG) dos nanotubos de duas paredes (p,0)@(q,0) de aluminogermanato otimizados. d_{par} foi definido como a diferença entre o raio interno do nanotubo externo (q,0) e o raio externo do nanotubo interno (p,0), em ambos os casos os raios foram calculados tomando como referência os hidrogênios externos e internos dos nanotubos de img-Ge. Pode ser observado que R_{int} do nanotubo interno (p,0), onde p = 10 até 16, não mudou muito quando o tamanho dos nanotubos externos, em torno dos internos, aumentaram. A faixa da distância das paredes (d_{par}) em Å com q - p = 8, 9, 10, 11 é: 1,01–1,19, 1,40–1,51, 2,16–2,25, 3,00–3,12, respectivamente.

A equação 6.1 também foi usada para calcular a energia de deformação dos nanotubos

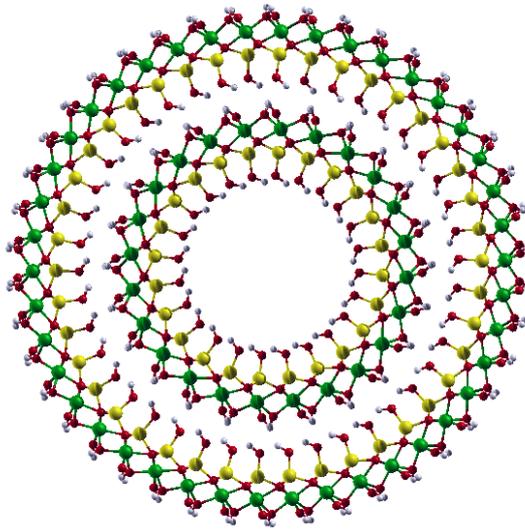


Figura 6.4: Estrutura otimizada do nanotubo de duas paredes de aluminogermanato $(12,0)@(21,0)$. Cor dos átomos: Al, verde; O, vermelho; Ge, amarelo; H, branco.

de duas paredes de img-Ge . Porém, a energia de deformação foi calculada considerando a diferença entre a energia do nanotubo de duas paredes por átomo e a energia da bicamada por átomo. A figura 6.5 apresenta o resultado da energia de deformação em função do raio externo do nanotubo externo $(q,0)$ de todos os nanotubos de duas paredes $(p,0)@(q,0)$ calculados pelo método SCC-DFTB. O primeiro resultado deste trabalho mostrou que os nanotubos de duas paredes $(p,0)@(q,0)$ (onde $q - p = 8, 9, 10$ e 11) que apresentaram o menor valor da energia de deformação foram aqueles cujo $q - p = 9$. Isso mostra que existe um encaixe preferencial que é responsável por estabilizar os nanotubos de duas paredes. O segundo resultado desse trabalho é que existe, de fato, um nanotubo de duas camadas que é o mais estável energeticamente, o nanotubo $(12,0)@(21,0)$ (figura 6.5). Maillet e colaboradores [32] observaram que a distância entre a camada de Ge do nanotubo externo e a camada de Al do nanotubo interno é $2,7 \text{ \AA}$ indicando que não há nenhuma ligação covalente entre as paredes dos nanotubos. Os presentes resultados SCC-DFTB mostraram que a distância entre as paredes dos nanotubos de duas paredes do nanotubo $(12,0)@(21,0)$ é $1,43 \text{ \AA}$ (tabela B.2), que é a distância típica correspondente as ligações de hidrogênio em sólidos [162]. Isso mostra que as ligações de hidrogênio são responsáveis pela estabilidade dos nanotubos de duas camadas.

Ainda os resultados SCC-DFTB mostraram que os raios externo do nanotubo interno (R_{int}) e externo (R_{ext}) do nanotubo de duas paredes mais estável, $(12,0)@(21,0)$, é $11,71$

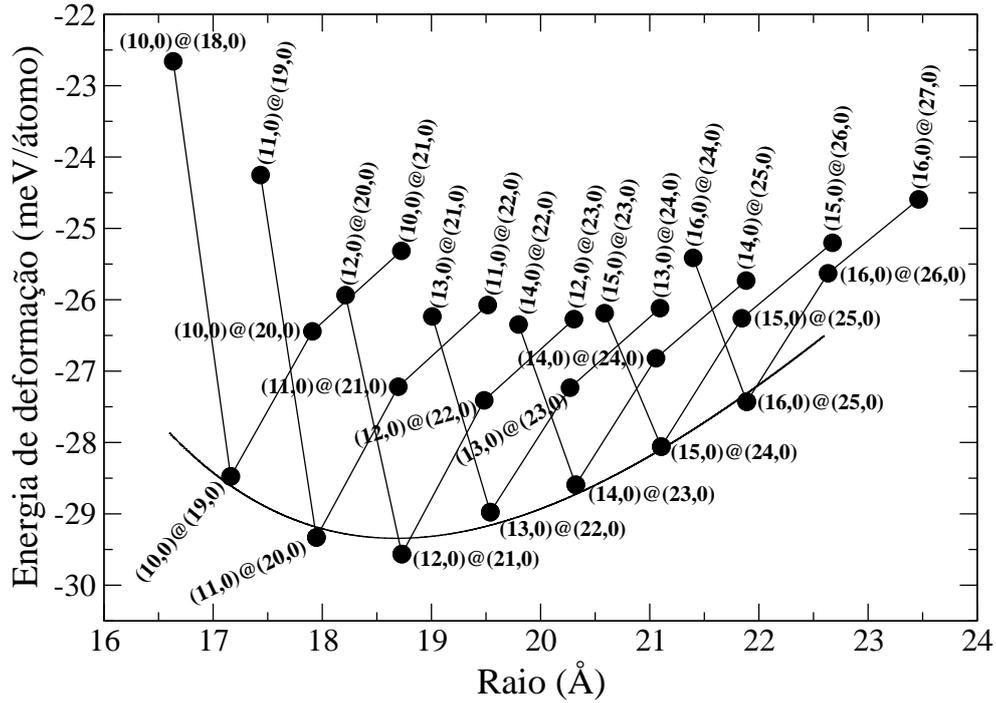


Figura 6.5: Energia de deformação (E_{def}) em função do raio externo dos nanotubos de duas paredes $(p,0)@(q,0)$ de aluminogermanato para diferentes tamanhos e interações entre as paredes: $q - p = 8, 9, 10$ e 11 .

Å e $18,73$ Å, respectivamente (tabela B.2). Esse resultado está de acordo com os resultados publicados por Maillet e colaboradores [32] que observaram que o raio externo do nanotubo interno é $12 \pm 0,5$ Å e o do nanotubo externo é $20 \pm 0,5$ Å.

A equação 6.2 foi usada para ajustar a curva da energia de deformação dos nanotubos de diferentes tamanhos de img-Ge $(p,0)@(q,0)$ para $q - p = 9$. Os coeficientes do ajuste não linear são: $a = 32904,9$ (meVÅ²)/átomo e $b = -3523,3$ (meVÅ)/átomo.

A figura B.1 do material complementar B mostra os resultados da variação da energia de deformação dos nanotubos de duas paredes $(12,0)@(q,0)$, $q = 21, 22, 23, 24$, quando o nanotubo interno $(12,0)$ foi rotacionado, θ em graus, em torno do eixo cartesiano y, figura 6.1. Nessa simulação, o nanotubo $(12,0)$ foi rotacionado em pequenas etapas ($0,5$ grau) e em cada uma delas um cálculo no ponto SCC-DFTB foi realizado com o objetivo de investigar as mudanças na curva de energia de deformação dos nanotubos de duas paredes em função das diferentes interações dos hidrogênios externos do nanotubo interno $(12,0)$ com os hidrogênios internos dos nanotubos externos $(q,0)$, $q = 21, 22, 23, 24$. Pode-se observar a influência das interações dos hidrogênios na curva de energia de deformação

dos nanotubos de duas paredes. A forma da curva de energia de deformação do nanotubo (12,0)@(21,0) em função da rotação do nanotubo (12,0) mudou mais quando comparada com a curva dos outros nanotubos de duas paredes estudados pois os hidrogênios estão mais próximos. Pode-se observar também que o mínimo da energia de deformação se encontra na posição inicial (0,0 grau), ou seja, quando o nanotubo (12,0) não foi rotacionado. Conseqüentemente, isso mostra que a posição inicial dos nanotubos internos usados na nossa simulação dos nanotubos de duas paredes é aquela que proporcionou, realmente, o menor valor da energia de deformação. Um outro resultado que pode ser observado é que quando a distância entre as paredes dos nanotubos de duas paredes se afastam, a forma da curva de energia de deformação em função da rotação θ começa a ter uma tendência periódica e então é possível encontrar um período de rotação, que é em torno de 30 graus. Também, isso mostra que as interações dos hidrogênios entre as paredes dos nanotubos de duas paredes ficam fracas quando as mesmas se distanciam.

A simulação SCC-DFTB da posição do nanotubo interno (12,0) dentro do nanotubo externo (q,0) – onde $q = 21, 22, 23, 24$ – foi feita por cálculos no ponto. Neste estudo, translações (Δ_x) do nanotubo (12,0) no sentido do eixo x (ver coordenadas ilustradas na figura 6.1) foram feitas em pequenas etapas de 0,1 Å no sentido da parede do nanotubo externo: (21,0), (22,0), (23,0), (24,0). Em cada etapa de translação, um cálculo no ponto foi efetuado. A figura B.2 presente no material complementar B mostra a variação da energia de deformação em função da translação Δ_x do nanotubo (12,0). Pode-se notar que a configuração mais estável energeticamente é aquela cujo nanotubo interno está no centro do nanotubo externo pois há um aumento da energia de deformação dos nanotubos de duas paredes quando a parede de ambos os nanotubos ficam próximas. Conseqüentemente, a energia de deformação aumenta de valores negativos (≈ -30 meV) para positivos (mais que 40 meV). Isso indica que há uma desestabilização dos nanotubos de duas paredes devido a uma forte repulsão das paredes dos nanotubos.

Propriedades estruturais

O parâmetro de rede b , ao longo do eixo y, da célula unitária tetragonal otimizado por cálculos SCC-DFTB do nanotubo de uma parede *zigzag* (14,0) de img-Ge e (11,0) de img-Si e de duas paredes (12,0)@(21,0) de img-Ge é: 8,64 Å, 8,56 Å, 8,64 Å, respectivamente. Para simular o vácuo na direção dos eixos cartesianos x e z o valor do parâmetro de rede a e c ($a = c$) usado foi 100 Å. A diferença entre o parâmetro de rede b do nanotubo

mais favorável energeticamente de *img-Ge* e *img-Si* é muito similar, 0,08 Å. Isso indica que a substituição dos átomos de Si por Ge no nanotubo de imogolita (*img-Si*) não afeta consideravelmente o valor do parâmetro de rede *b*. Como esperado, o parâmetro de rede do nanotubo de uma parede (14,0) de *img-Ge* é similar aquele do nanotubo (12,0)@(21,0). Isso mostra que mesmo havendo interações entre as paredes dos nanotubos de duas paredes os parâmetros de rede *b* dos nanotubos de uma e duas paredes continuam similares. Além disso, comparando o parâmetro de rede *b* otimizado do nanotubo de uma parede (21,0) de *img-Ge* (8,65 Å) com aquele do nanotubo de duas paredes (12,0)@(21,0) de *img-Ge* (8,64 Å), pode-se observar que a tensão (ϵ) na célula unitária do nanotubo de duas paredes é muito pequena, apenas 0,12 %. Isso mostra, ainda, que inserir o nanotubo (12,0) dentro do nanotubo (21,0) não proporciona um parâmetro de rede *b* muito diferente do nanotubo (12,0)@(21,0), comparado com aquele dos nanotubos de uma parede (12,0) e (21,0).

As distâncias médias Al-Al, Al-O, Ge-Ge, Ge-O e Ge-Al do nanotubo de uma parede *zigzag* (14,0) de *img-Ge* são 2,93, 1,90, 4,61, 1,74 e 3,28 Å, respectivamente. As distâncias médias Al-Al, Al-O, Si-Si, Si-O e Si-Al do nanotubo *zigzag* (11,0) de *img-Si* são 2,91, 1,89, 4,49, 1,66 e 3,19, respectivamente. No geral, as distâncias interatômicas mencionadas do nanotubo (14,0) de *img-Ge* são maiores que aquelas do nanotubo (11,0) de *img-Si*. Os resultados SCC-DFTB mostraram que a distância da ligação Ge-O e Ge-Al do nanotubo *zigzag* (14,0) está de acordo com o resultado experimental obtido por Levard e colaboradores [79]: 1,75 e 3,26 Å, respectivamente. Levard e colaboradores [79] pontuaram ainda que a distância interatômica O-O da camada tetraédrica de Ge ($\approx 2,8$ Å) é menor que aquela da camada octaédrica de Al (gibbsita) ($\approx 3,2$ Å) e isso explica a curvatura do nanotubo de *img-Ge*. Além disso, a distância O-O na camada tetraédrica de Si do nanotubo (11,0) de *img-Si* obtida por cálculos de otimização SCC-DFTB é menor (2,67 Å) que aquela do nanotubo (14,0) de *img-Ge* (2,78 Å), isso explica o fato do nanotubo mais estável de *img-Ge*, (14,0), ser formado com um raio maior que aquele do nanotubo mais estável de *img-Si*.

As propriedades estruturais do nanotubo de duas camadas (12,0)@(21,0) não mudam significativamente comparadas com aquelas do nanotubo de uma parede (14,0) de *img-Ge*. Por exemplo, as distâncias interatômicas Al-Al, Al-O, Ge-Ge, Ge-O e Ge-Al do nanotubo (12,0)@(21,0) otimizado são 2,92, 1,90, 4,67, 1,74 e 3,29 Å, respectivamente. Esses valores são similares aqueles do nanotubo (14,0) de *img-Ge* otimizado.

Propriedades eletrônicas

Os resultados SCC-DFTB do potencial eletrostático do nanotubo de uma parede *zigzag* (14,0) e *armchair* (8,8) de img-Ge estão presentes na figura 6.6. A análise populacional de Mulliken dos átomos presentes nos nanotubos mencionados mostrou que o valor da carga líquida do átomo de Al e Ge foi $+0,35e$ e $+0,61e$, respectivamente. Além disso, os átomos de O ligados aos átomos de Al e Ge tiveram uma carga líquida de $-0,32e$ e $-0,39e$, respectivamente. O potencial eletrostático dos nanotubos *zigzag* (11,0) e *armchair* (7,7) de img-Si também foram calculados, veja a figura B.4 presente no material complementar, apêndice B. A carga líquida dos átomos de Al e Si presentes nos nanotubos de img-Si foram $+0,37e$ e $+0,57e$, respectivamente. Os átomos de O ligados aos átomos de Al e Si apresentaram, respectivamente, as seguintes cargas líquidas: $-0,33e$ e $-0,43e$.

O potencial eletrostático obtido por cálculos SCC-DFTB dos nanotubos de img-Ge e img-Si mostrou que as cargas nas suas superfícies externas e internas são fracamente positivas e fortemente negativas, respectivamente. Além disso, nem as diferentes quiralidades e nem mesmo a substituição dos átomos de Si por Ge mudaram consideravelmente os resultados do potencial eletrostático dos nanotubos de img-Ge e img-Si.

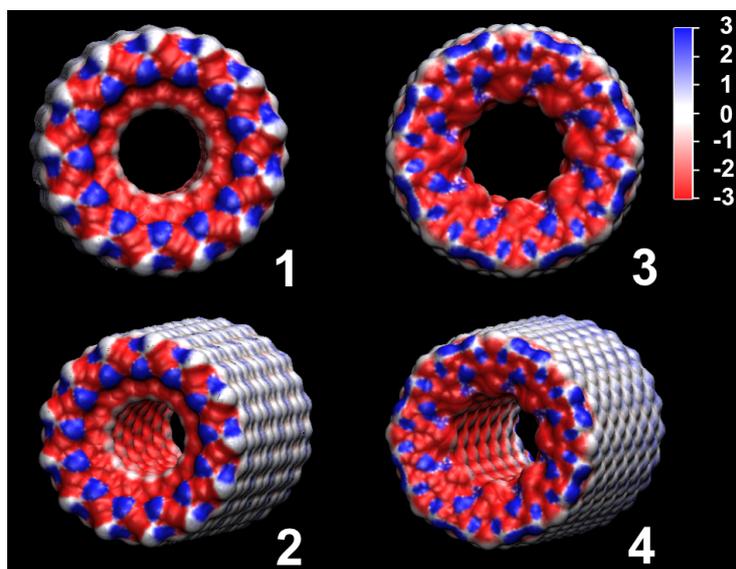


Figura 6.6: Mapa de potencial eletrostático dos nanotubos de aluminogermanato: *zigzag* (14,0), visão de frente (1) e diagonal (2); *armchair* (8,8), visão de frente (3) e diagonal (4). As diferentes cores das superfícies indicam: 3,0, 2,0, 1,0, -1,0, -2,0, -3,0 (25,7 mV).

A densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) dos nanotubos otimizados *zigzag*

(14,0) e *armchair* (8,8) de img-Ge estão presentes na figura 6.7. Por um lado, o maior número de estados eletrônicos ocupados (banda de valência) para ambas as quiralidades dos nanotubos estudados foram aqueles provenientes dos átomos de O. Por outro lado, os átomos que mais contribuíram para os estados eletrônicos não ocupados da banda de condução foram os de Ge.

O DOS e o PDOS dos nanotubos de img-Ge podem ser comparados com aqueles dos nanotubos de img-Si, figura B.3 presente no material complementar, apêndice B. Esses resultados mostraram que a substituição dos átomos de Si presentes nos nanotubos de img-Si por Ge não mudaram no geral a estrutura eletrônica dos nanotubos. Consequentemente, o PDOS e o *gap* de energia (BG) não foram afetados por essa substituição atômica. Além disso, a faixa de valores do *gap* de energia dos nanotubos de img-Ge, para todas as quiralidades e orientações dos hidrogênios internos estudados (tabela 6.1), foi 9,5–9,8 eV que é $\approx 0,7$ eV menor que aquela dos nanotubos de img-Si: 10,2–10,6 eV, tabela B.1.

A análise populacional de Mulliken do nanotubo de duas paredes (12,0)@(21,0) de img-Ge mostrou que a carga líquida dos átomos de Al e Ge foi $+0,36e$ e $+0,61e$, respectivamente. Além disso, os átomos de O ligados aos átomos de Al e Ge tiveram uma carga líquida de $-0,32e$ e $-0,39e$, respectivamente. De fato, esses valores são similares aqueles dos nanotubos de uma parede (14,0) de img-Ge.

Além disso, os resultados do DOS e PDOS do nanotubo de duas paredes (12,0)@(21,0) de img-Ge se encontram na figura B.5 presente no material complementar, apêndice B. O PDOS mostrou que as interações entre as paredes do nanotubo (12,0)@(21,0) não afetam o comportamento eletrônico dos átomos presentes no mesmo. O mesmo perfil do PDOS do nanotubo de duas paredes de img-Ge pode ser observado para aquele do nanotubo de uma parede de img-Ge. Ainda, como apresentado na tabela B.2 do material complementar (apêndice B), o *gap* de energia dos nanotubos de duas paredes é ≈ 1 eV menor que aquele dos nanotubos de uma parede de img-Ge (tabela 6.1). Enquanto a faixa de valores do *gap* de energia de todos os nanotubos de duas paredes de img-Ge estudados é 8,4–8,8 eV, a faixa de valores do *gap* de energia dos nanotubos de uma parede de img-Ge é 9,5–9,8 eV.

No geral, os resultados de estrutura eletrônica SCC-DFTB dos nanotubos de uma parede *zigzag* e *armchair* de img-Ge e img-Si (considerando todas as três orientações dos hidrogênios internos) e dos nanotubos de duas paredes de img-Ge mostraram que todos eles são isolantes.

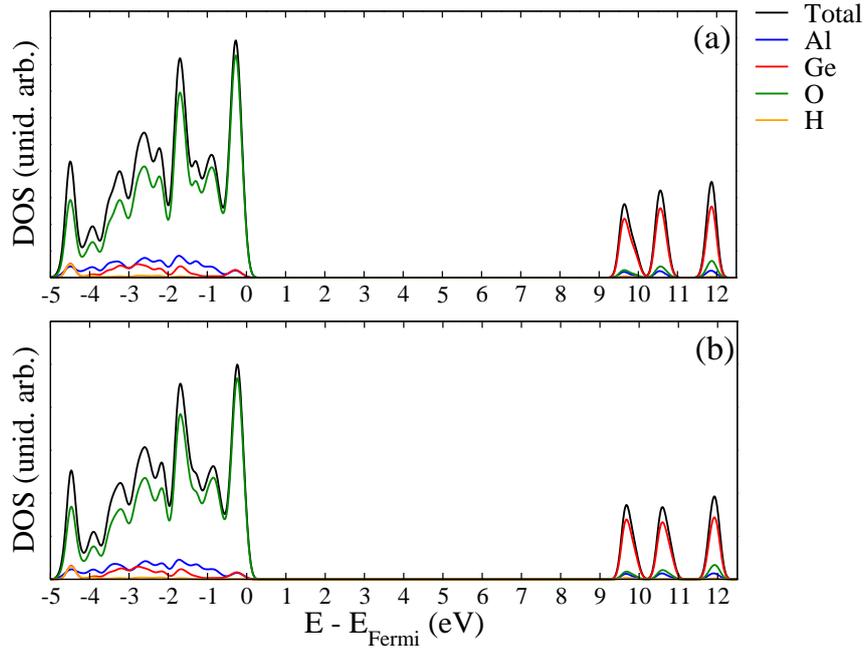


Figura 6.7: Densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) dos nanotubos de uma parede de aluminogermanato: *zigzag* (14,0) (a) e *armchair* (8,8) (b). O valor σ da gaussiana usado para calcular o DOS e o PDOS foi 0,1 eV.

Propriedades mecânicas

A investigação da propriedade mecânica de materiais é muito importante para o conhecimento das suas possíveis aplicações tecnológicas pois ela fornece informações sobre as suas resistências. No presente trabalho, o módulo de Young dos nanotubos *zigzag* e *armchair* dos nanotubos de uma parede de img-Ge e img-Si e do nanotubo de duas paredes de img-Ge (12,0)@(21,0) foi calculado.

A seguinte equação foi usada para calcular o módulo de Young:

$$Y = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right)_{\epsilon=0}, \quad (6.3)$$

onde E é a energia total do nanotubo, ϵ é a tensão na célula unitária que é definida como: $\epsilon = (a - a_0)/a_0$, a é o parâmetro de rede tensionado e a_0 é o parâmetro de rede ótimo. V_0 é o volume de equilíbrio do nanotubo que é calculado pela equação do volume do cilindro: $V_0 = \pi C_0 (R_{ext}^2 - R_{int}^2)$, onde C_0 é o comprimento do tubo, R_{ext} é o raio externo e R_{int} é o raio interno do tubo. O módulo de Young foi calculado usando derivadas numéricas da

energia total E em função da tensão ϵ .

Informações sobre o módulo de Young calculado para os nanotubos *zigzag* e *armchair* de uma parede de img-Ge estão presentes na tabela 6.1 para todas as três orientações dos hidrogênios internos dos nanotubos estudados. O módulo de Young dos nanotubos *zigzag* e *armchair* de img-Ge diminuíram com o aumento do raio dos nanotubos, ao contrário dos resultados SCC-DFTB do módulo de Young dos nanotubos de crisotila [43]. Quando as orientações dos hidrogênios internos dos nanotubos de img-Ge mudaram de img-Ge-1 para img-Ge-2 e img-Ge-3, a mesma tendência do módulo de Young foi observada para ambas as quiralidades.

Informações sobre o módulo de Young calculado para as diferentes orientações dos hidrogênios internos dos nanotubos de img-Si podem ser encontradas na tabela B.1 no material complementar, apêndice B. Os valores do módulo de Young dos nanotubos de uma parede *zigzag* e *armchair* de img-Ge são ≈ 40 GPa menores que aqueles dos nanotubos de img-Si. Também, é importante mencionar que no geral os módulos de Young dos nanotubos *armchair* de uma parede de img-Ge e img-Si foram maiores que aqueles dos nanotubos *zigzag*, para todas as orientações dos hidrogênios internos exploradas. Ainda, os valores dos módulos de Young dos nanotubos *zigzag* e *armchair* de img-Si também diminuíram quando os seus raios aumentaram.

Comparando o módulo de Young calculado pelo método SCC-DFTB do nanotubo de duas paredes (12,0)@(21,0) de img-Ge e de uma parede (14,0) de img-Ge-1, foi observado que o módulo de Young do nanotubo (12,0)@(21,0) é 328 GPa enquanto que aquele do nanotubo (14,0) é 337 GPa. Como resultado, o módulo de Young do nanotubo de duas paredes mais favorável energeticamente é similar àquele do nanotubo de uma parede mais estável.

A faixa de valores do módulo de Young dos nanotubos de uma parede de img-Ge (≈ 318 – 371 GPa) e img-Si (≈ 324 – 401 GPa) como também do nanotubo (12,0)@(21,0) de img-Ge (328 GPa) é da mesma ordem que aquela dos nanotubos inorgânicos: imogolita (≈ 175 – 390 GPa) [44], haloisita (≈ 230 – 240 GPa) [46], crisotila (≈ 261 – 323) [43], WS_2 (≈ 230 GPa) [128] e GaS (≈ 270 GPa) [125].

6.4 Conclusões

O presente estudo tratou-se da simulação computacional, pelo método SCC-DFTB, da estabilidade e das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos de uma parede *zigzag* e *armchair* de aluminogermanato (img-Ge). Os resultados dessas propriedades dos nanotubos de img-Ge foram comparados com aqueles dos nanotubos de uma parede de imogolita (img-Si) onde o mesmo nível de teoria foi devidamente usado. Além disso, diferentes orientações dos hidrogênios internos dos nanotubos de uma parede de img-Ge e img-Si foram exploradas com o objetivo de investigar o quanto as mesmas afetam a estabilidade dos nanotubos.

Por um lado, os resultados SCC-DFTB mostraram que a energia de deformação dos nanotubos de uma parede de img-Ge e img-Si foram apenas um pouco afetadas pelas diferentes orientações dos hidrogênios internos dos nanotubos. Mas, não o suficiente para mudar totalmente o comportamento e a forma das curvas de deformação dos nanotubos de uma parede de img-Ge e img-Si. Ou seja, ocorreu apenas um pequeno deslocamento uniforme da curva de energia de deformação dos nanotubos. Por outro lado, as propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas dos nanotubos de img-Ge e img-Si não foram afetadas de nenhuma maneira pelas diferentes orientações dos hidrogênios internos exploradas.

Os resultados SCC-DFTB mostraram que a energia de deformação dos nanotubos *zigzag* e *armchair* de img-Ge foram maiores que aquela dos nanotubos de img-Si. Além disso, o nanotubo de uma parede de img-Ge mais estável energeticamente foi o *zigzag* (14,0) e o nanotubo mais estável de img-Si foi o *zigzag* (11,0) cujos hidrogênios internos foram orientados no sentido horário – img-Ge-1 e img-Si-1. O raio externo do nanotubo (14,0) de img-Ge obtido por cálculos de otimização SCC-DFTB foi 13,23 Å e aquele do nanotubo (11,0) de img-Si foi 10,77 Å.

As curvas de energia de deformação dos nanotubos de duas paredes de img-Ge calculadas pelo método SCC-DFTB mostraram que os nanotubos mais estáveis energeticamente são os (p,0)@(q,0), onde $q - p = 9$. De todos esses, o mais estável é o (12,0)@(21,0) que apresenta as propriedades estruturais – raio externo do nanotubo externo ($R_{ext} = 18,73$ Å) e do nanotubo interno ($R_{int} = 11,71$ Å) e a distância entre as paredes dos nanotubos ($d_{par} = 1,43$ Å) – de acordo com os resultados experimentais [32].

A faixa de valores do módulo de Young dos nanotubos de uma parede de img-Ge e img-Si foram, levando em consideração todas as orientações dos hidrogênios internos exploradas,

318–371 GPa e 324–401 GPa, respectivamente. O nanotubo de duas paredes de img-Ge (12,0)@(21,0) apresentou um valor do módulo de Young similar, 328 GPa.

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de uma parede de img-Ge e img-Si e dos nanotubos de duas paredes de img-Ge mostraram que eles são isolantes independente do tamanho, quiralidade, número de paredes e também do tipo de átomo que compõe a camada tetraédrica (Si ou Ge) dos nanotubos.

Capítulo 7

Nanotubos do tipo imogolita: estabilidade e propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos derivados de fósforo e arsênio¹

7.1 Introdução

Recentes desenvolvimentos no campo de nanotecnologia abriram novas fronteiras em ciência e engenharia dos materiais. O campo nanotecnológico é voltado também ao estudo de nanotubos de carbono e inorgânicos devido às suas marcantes propriedades físicas e químicas. As propriedades não usuais dos nanotubos de carbono estão relacionadas com a composição, tamanho, morfologia e dimensões numa escala nanométrica. Embora tenha ocorrido muitos progressos nesse vasto campo de pesquisa, o controle do processo sintético para produzir nanotubos inorgânicos com certas dimensões ainda é um desafio [163].

A imogolita é um argilomineral nanotubular natural [9] de uma parede que pode ser, também, facilmente sintetizada. A sua fórmula empírica é $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$ e apresenta a estrutura 1:1 onde a superfície externa do nanotubo é composta por uma camada de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e a interna por uma camada de silicato ($(\text{SiO}_3)\text{OH}$). A imogolita apresenta uma estrutura tubular bem definida (monodispersa) com raio externo de 11,5 Å, raio interno

¹Trabalho publicado no *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15:4303-4309, 2013.

de 5,0 Å e comprimento de 100 nm [11].

Argilominerais nanoestruturados, como a imogolita, apresentam várias aplicações como, por exemplo, estocagem de gás, peneiras moleculares e adsorventes e, também, suporte para catalizadores inorgânicos. Além disso, o nanotubo de imogolita é extremamente hidrofílico devido à presença de hidroxilas na sua superfície interna (silicato) e externa (gibbsita). A modificação da superfície da imogolita por diferentes grupos fosfóricos com substituintes orgânicos [164] permite a dispersão da imogolita em solventes orgânicos e a sua distribuição em matrizes poliméricas [16, 165, 166].

A estrutura da monocamada da gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e o fragmento de silicato (SiO_4^{4-}) ligado à gibbsita para formar o nanotubo de imogolita estão presentes na figura 7.1. A curvatura da monocamada para, então, formar-se o nanotubo de imogolita ocorre devido ao encurtamento das distâncias O-O presentes na camada tetraédrica ($\text{SiO}_3(\text{OH})$) – ligados à gibbsita – comparado com aquelas presentes na camada de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) [167]. No caso da imogolita, existe uma curvatura ótima que proporciona um mínimo na curva de energia de deformação [44]. Esse fenômeno explica o porquê de a imogolita ser monodispersa e apresentar geometria e simetria bem definidas.

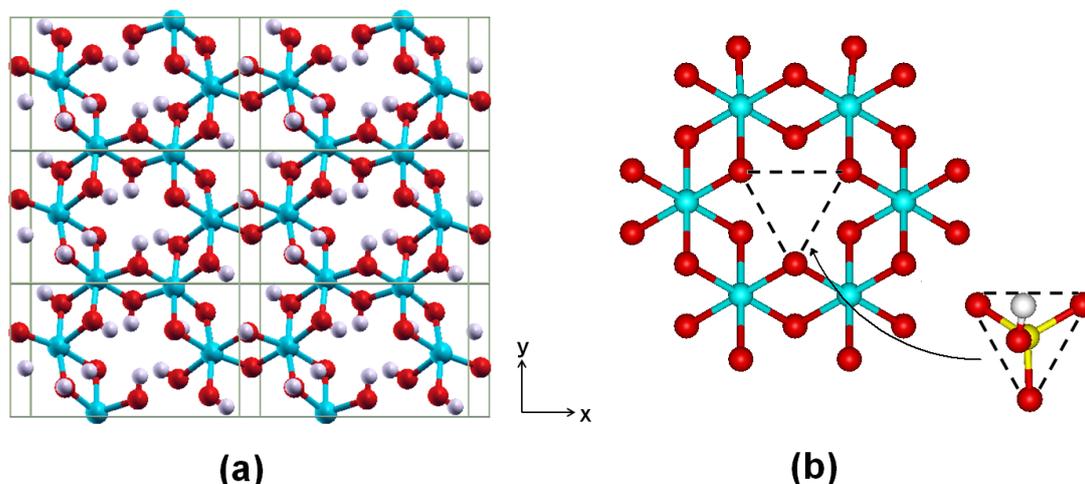


Figura 7.1: Monocamada de gibbsita (a); anel hexagonal de gibbsita onde o grupo silanol é ligado no nanotubo de imogolita (b). Cor dos átomos: H, branco; O, vermelho; Al, azul; Si, amarelo.

A imogolita é sintetizada em solução aquosa e em condições brandas, sendo que a primeira síntese da imogolita foi feita em 1977 por Farmer e colaboradores [168]. Desde então, vários protocolos de síntese têm sido desenvolvidos e descritos na literatura [11, 169,

170, 171]. O processo de síntese da imogolita é sensível ao pH, concentração e força iônica. O controle de pH durante as etapas iniciais é muito importante para se obter estruturas tubulares ao invés de estruturas amorfas de alofanos [172]. Um produto satisfatório da imogolita tubular é obtido em solução diluída (concentração milimolar) com cloreto de alumínio e tetraetoxisilano como material de partida. Por outro lado, se a concentração dos reagentes iniciais é maior (da ordem de decimolar), a síntese da imogolita é obtida num processo muito mais lento.

Além da síntese dos nanotubos de imogolita por diversas rotas e processos sintéticos, nanotubos de uma parede do tipo imogolita (aluminossilicato), chamados de aluminogermanatos, podem ser sintetizados em grande escala e em solução concentrada (decimolar). Nanotubos de aluminogermanato são formados pela substituição dos grupos silicatos por germanatos [31]. Uma vez iniciado o processo de síntese da imogolita e do aluminogermanato em solução aquosa, as constantes ácidas (pKa) e a solubilidade das espécies envolvidas na síntese são muito importantes e responsáveis por conduzir a formação dos nanotubos. De acordo com Levard e colaboradores [172], a maior solubilidade da espécie GeO_2 em comparação com a SiO_2 explica o porquê de o nanotubo de aluminogermanato crescer mais rapidamente com maior concentração dos reagentes iniciais que a imogolita. Além disso, analisando a tabela 7.1, pode-se notar que a espécie $\text{Ge}(\text{OH})_4$ e $\text{Si}(\text{OH})_4$ tem valores similares de pKa, isso possivelmente explica porquê de os nanotubos de imogolita e de aluminogermanato serem sintetizados usando processos sintéticos similares.

Tabela 7.1: Constantes de acidez (pKa) e parâmetros geométricos das espécies.

Espécies	Distância (Å)*		pKa
	M-O	O-O	
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,93		5,52
$\text{Si}(\text{OH})_4$	1,66	2,66	9,84
$\text{Ge}(\text{OH})_4$	1,80	2,88	9,16
H_3PO_4	1,47/1,64 [†]	2,62	2,12/7,21/12,67
H_3PO_3	1,68 (1,50/1,64) [‡]	2,62 (2,83/2,59) [‡]	1,3/6,7
H_3AsO_4	1,62/1,81 [†]	2,87	2,19/6,94/11,5
H_3AsO_3	1,839	2,84	9,2

*Cálculos PBE/TZVP.

[†]Distância referente a ligação dupla e simples, respectivamente.

[‡]As distâncias referentes ao tautômero $\text{HPO}(\text{OH})_2$ estão mostradas entre parênteses.

Por outro lado, a síntese do nanotubo de aluminogermanato é o primeiro e até onde sabemos o único caso conhecido de substituição do nanotubo de imogolita onde sítios atômicos de Si são substituídos por Ge que, na verdade, é feito pelo processo de substituição dos grupos SiO_4^{4-} por GeO_4^{4-} . A primeira síntese do aluminogermanato ocorreu em 1982 por Wada e colaboradores [33]. Então, baseado apenas em análises geométricas, as espécies H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_3AsO_4 e H_3AsO_3 devem ser as próximas candidatas a formarem nanotubos do tipo imogolita pela substituição dos silicatos (SiO_4^{4-}) por grupos fosfato (PO_4^{3-}), fosfito (PO_3^{3-}), arsenato (AsO_4^{3-}) e arsenito (AsO_3^{3-}). Porém, baseado em valores do pKa (tabela 7.1) das espécies, parece que as suas propriedades ácidas e básicas devem proporcionar diferentes condições experimentais para efetuar a síntese dos nanotubos do tipo imogolita, sendo, então, necessário determinar tais condições experimentais. Ao compararmos o valor do pKa das espécies na tabela 7.1, pode-se observar que o nanotubo de aluminarsenito deve ser sintetizado em condições experimentais similares aquelas da imogolita. Por outro lado, a síntese do nanotubo de aluminofosfato, aluminofosfito e aluminarsenato deve ser feita diminuindo o valor do pH do meio. Embora a síntese dos nanotubos do tipo imogolita seja desafiadora, essa é uma estratégia interessante para se construir novos materiais nanoestruturados. Recentemente, Yucelen e colaboradores [171] mostraram duas maneiras diferentes de controlar a forma do nanotubo de imogolita ou do tipo imogolita: uma é por complexação de ânions e a outra é por substituição. Substituir a camada tetraédrica de silicato presente no interior da imogolita pode facilmente controlar o raio e o potencial eletrostático da parte interna do nanotubo, produzindo materiais com diferentes propriedades estruturais e eletrônicas. Um outro estudo marcante foi o controle físico-químico da formação dos nanotubos de uma e duas paredes de aluminogermanato proposto por Thillet e colaboradores [173, 174].

Baseado em estudos teóricos, Alvarez-Ramirez [175] estudou algumas propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos do tipo imogolita. Nesse trabalho, Alvarez-Ramirez substituiu os átomos de Al da imogolita por Ga e In e os átomos de Si por C, Ge e Sn e mostrou as possíveis viabilidades estruturais do ponto de vista teórico. Além disso, o autor enfatizou a necessidade de outros estudos teóricos e também experimentais para a proposta de possíveis rotas sintéticas desses nanotubos derivados de imogolita.

Os recentes avanços referentes ao entendimento do mecanismo de formação do nanotubo de imogolita e de aluminogermanato, o controle da formação dos mesmos juntamente com as suas modificações nos fazem acreditar que a síntese de novos nanotubos do tipo

imogolita é apenas uma questão de tempo. Então, no presente trabalho, o estudo completo da estabilidade e das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos do tipo imogolita que, no nosso ponto de vista, podem ser sintetizados usando rotas sintéticas em meio aquoso similares àquelas da imogolita, foi realizado. Ainda, de um modo semelhante ao nanotubo de aluminogermanato, a camada tetraédrica de silicato presente na imogolita pode ser substituída por fosfato (PO_4^{3-}), fosfito (PO_3^{3-}), arsenato (AsO_4^{3-}) e arsenito (AsO_3^{3-}), figura 7.2. As quiralidades *zigzag* e *armchair* e vários tamanhos dos nanotubos do tipo imogolita citados foram estudados em detalhes por simulação computacional e modelagem molecular usando o método *Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding* (SCC-DFTB) [48, 63, 76].

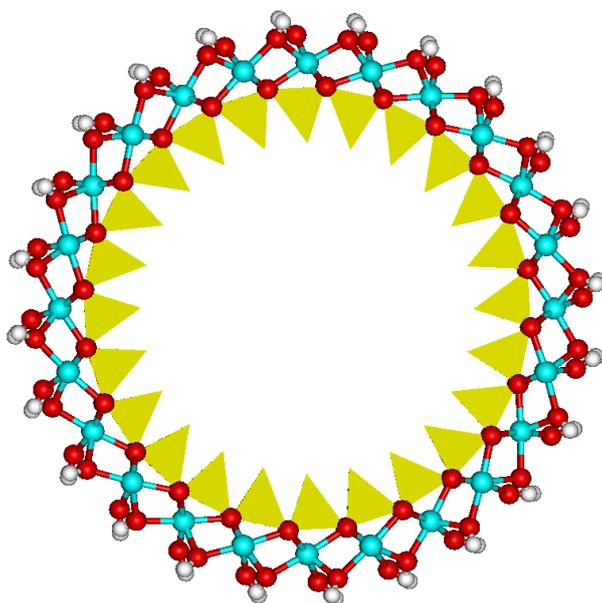


Figura 7.2: Visão do nanotubo do tipo imogolita onde os tetraedros representam a substituição total dos silicatos por grupos fosfato, fosfito, arsenato e arsenito.

7.2 Detalhes computacionais

Os nanotubos de uma parede do tipo imogolita foram estudados pelo método *Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding* (SCC-DFTB) [76, 48, 63]. O método SCC-DFTB tem sido usado extensivamente e com sucesso para estudar as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos de imogolita, haloisita, crisotila e outros sistemas semelhantes [43, 44, 45, 46, 125, 126, 160].

As estruturas iniciais dos nanotubos do tipo imogolita foram construídas partindo das respectivas monocamadas (2D) hipotéticas. Dependendo do modo que se enrola a monocamada, com relação à direção e sentido do vetor $\mathbf{B} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores de rede do sistema cristalino hexagonal das monocamadas referentes aos nanotubos do tipo imogolita), três tipos de nanotubos podem ser construídos: *zigzag* (n,0), *armchair* (n,n) e quiral (n,m), onde $n \neq m$. Nesse trabalho, os nanotubos *zigzag* e *armchair* do tipo imogolita estudados foram aqueles de tamanhos (9,0)–(19,0) e (6,6)–(15,15), que correspondem a uma faixa de valores dos raios externos dos nanotubos que vão de 9 a 23 Å. A célula unitária dos nanotubos foi totalmente otimizada. Foi usado condições periódicas de contorno com a malha de pontos \vec{k} especiais $1 \times 4 \times 1$ [89] para descrever as interações da primeira zona de Brillouin da célula unitária dos nanotubos. Todos os cálculos foram feitos usando o programa DFTB+ [88]. Os critérios de convergência da energia e da força referentes aos cálculos SCC-DFTB foram 10^{-5} e 10^{-4} u.a., respectivamente.

O mapa eletrostático foi calculado usando o programa *Visual Molecular Dynamics* (VMD) [121] juntamente com o código *Adaptative Poisson-Boltzmann Solver* (APBS) [122].

7.3 Resultados e discussão

As estruturas totalmente otimizadas dos nanotubos *zigzag* do tipo imogolita são mostradas na figura 7.3. As estruturas *armchair* são mostradas nas figuras C.1 e C.2 presentes no material complementar, apêndice C.

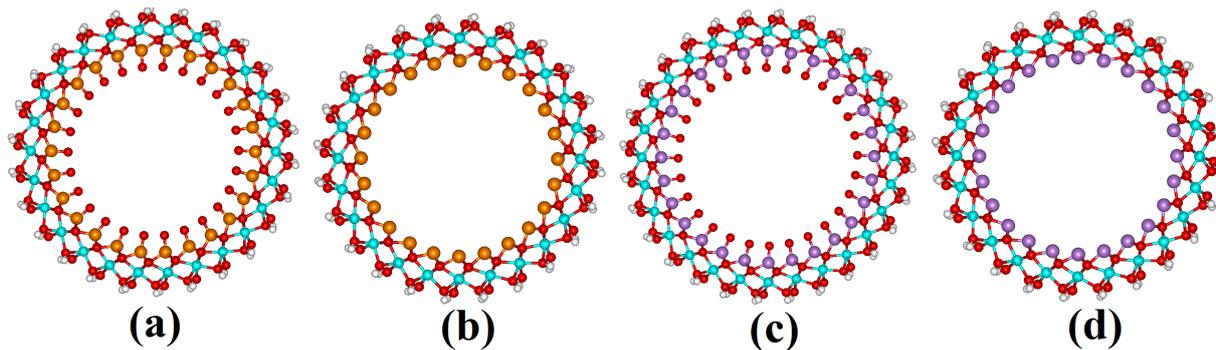


Figura 7.3: Nanotubos do tipo imogolita otimizados: aluminofosfato (13,0) (a); aluminofosfito (12,0) (b); aluminarsenato (14,0) (c) e aluminarsenito (12,0). Cor dos átomos: H, branco; O, vermelho; Al, azul; P, laranja; As, lilás.

As curvas de energia de deformação (E_{def}) em função do raio externo dos nanotubos

zigzag do tipo imogolita estão presentes na figura 7.4. O raio externo foi definido como a média das distância dos oxigênios externos até o centro do tubo. A energia de deformação (E_{def}) é definida pela equação 7.1,

$$E_{def} = \frac{E_{tubo}}{N_{tubo}} - \frac{E_{camada}}{N_{camada}}, \quad (7.1)$$

onde E_{tubo} e N_{tubo} são, respectivamente, a energia total do tubo e o número de átomos presentes na célula unitária do nanotubo. E_{camada} e N_{camada} são a energia total da camada e o número de átomos presentes na célula unitária da camada, respectivamente. A energia de deformação pode ser interpretada como a energia necessária para enrolar uma monocamada em um tubo.

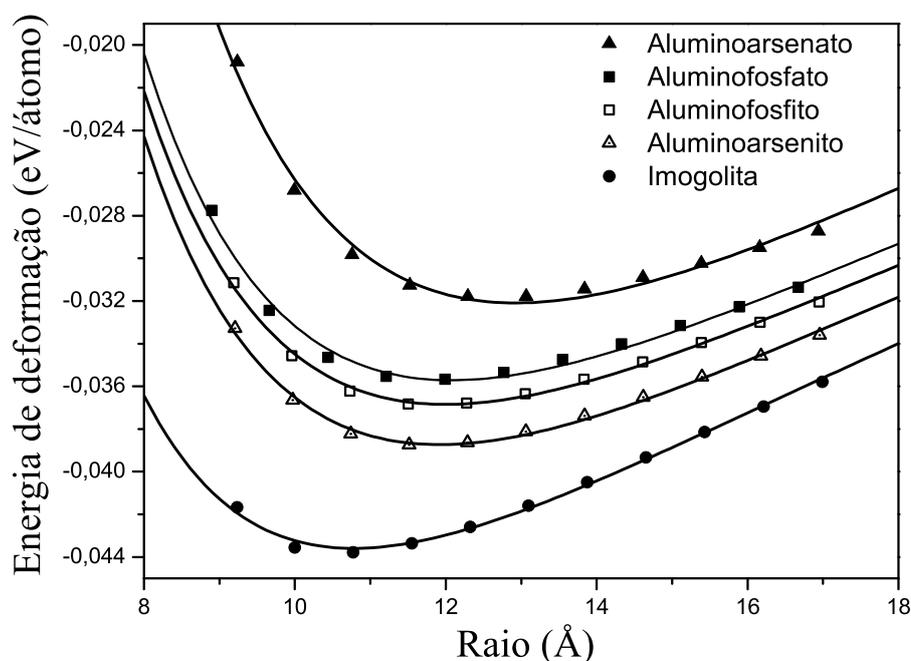


Figura 7.4: Energia de deformação (E_{def}) por átomo em função do raio externo dos nanotubos *zigzag* (9,0)–(19,0) de aluminioarsenato (triângulo fechado), aluminofosfato (quadrado fechado), aluminofosfito (quadrado aberto), aluminioarsenito (triângulo aberto) e imogolita (círculo fechado).

As curvas presentes na figura 7.4 mostram claramente um mínimo para todos os nanotubos do tipo imogolita estudados. A posição do mínimo das curvas de energia de

deformação, ao longo da abscissa, muda em função da mudança dos grupos que substituem os grupos silicatos presentes na parte interior dos nanotubos de imogolita. Todas as curvas de energia de deformação foram ajustadas usando a equação 7.2, seguindo o mesmo tratamento feito para os nanotubos de imogolita estudados por Guimarães e colaboradores [44]:

$$E_{def} = \frac{a}{R^2} + \frac{b}{R}, \quad (7.2)$$

onde R é o raio externo dos nanotubos e o valor dos coeficientes a e b está presente na figura C.3 (apêndice C) juntamente com a curva de energia de deformação dos nanotubos *zigzag* e *armchair* do tipo imogolita estudados.

Ao analisar a figura 7.4 (nanotubos *zigzag*), observa-se que os nanotubos de imogolita são os mais favoráveis energeticamente seguido pelos nanotubos de aluminoarsenito (diferença de 5 meV/átomo), que são os nanotubos do tipo imogolita que apresentaram menores valores da energia de deformação. A maior estabilidade energética dos nanotubos de imogolita deve ser devido as ligações de hidrogênio das suas hidroxilas internas pois as mesmas não estão presentes na superfície interna dos nanotubos do tipo imogolita. De acordo com Demichelis e colaboradores [152], a presença das ligações de hidrogênio na parte interna do nanotubo *zigzag* de imogolita proporciona uma estabilização adicional à estrutura curvada (nanotubo). Por outro lado, o presente estudo SCC-DFTB, como pode-se observar na figura 7.4, mostrou que a ausência das ligações de hidrogênio na superfície interna dos nanotubos do tipo imogolita não impede, de maneira alguma, a formação de outros nanotubos monodispersos do tipo imogolita.

Além disso, como discutido na introdução, ao comparar os valores dos pKa dos precursores (tabela 7.1), pode-se dizer que o nanotubo de aluminoarsenito pode ser sintetizado em condições experimentais similares aquela da imogolita, enquanto que para os outros nanotubos do tipo imogolita propostos deve ser necessário mudar as condições experimentais para efetuar a possível síntese, provavelmente diminuindo o pH do meio.

O estudo completo da energia de deformação em função do raio dos nanotubos *zigzag* e *armchair* do tipo imogolita está presente na figura C.3, apêndice C. A curva de energia de deformação dos nanotubos *armchair* do tipo imogolita também apresentaram um mínimo, assim como os nanotubos *armchair* de imogolita, ver capítulo 6. Por outro lado, em todos os casos, os nanotubos *armchair* são pelo menos 2,2 meV/átomo menos estáveis energeticamente que os *zigzag*. Para valores de raios maiores, a estabilidade dos nanotubos *zigzag*

e *armchair* é comparável e tende para o mesmo limite energético, aquele das respectivas monocamadas. Ainda, os nossos resultados mostraram que a presença de um mínimo nas curvas de energia de deformação dos nanotubos *zigzag* e *armchair* indica que a curvatura dos nanotubos do tipo imogolita ocorre devido a rigidez da ligação dos grupos PO_4^{3-} , PO_3^{3-} , AsO_4^{3-} e AsO_3^{3-} ao anel de gibbsita, ao invés das ligações de hidrogênio.

A média das distâncias Al-O presentes nas estruturas otimizadas dos nanotubos do tipo imogolita é 1,89 Å, esse valor está de acordo com outros trabalhos já publicados [44, 46]. A média das distâncias P=O nos nanotubos de aluminofosfato é 1,45 Å enquanto que a das ligações As=O nos nanotubos de aluminoarsenato é 1,54 Å. Analisando os valores dos raios externos dos nanotubos (tabela 7.2), observa-se que esses valores mudaram em função das diferentes modificações internas dos nanotubos de imogolita por grupos fosfato, fosfito, arsenato e arsenito. Ainda, é importante ressaltar, como discutido anteriormente, que cada mudança interna dos nanotubos de imogolita proporciona uma nova estrutura nanotubular, monodispersa, com um mínimo de energia de deformação e raio diferentes. Por exemplo, o raio externo do nanotubo de imogolita mais estável é 10,8 Å e aquele do nanotubo *zigzag* mais estável de aluminofosfato, aluminofosfito, aluminoarsenato e aluminoarsenito é: 12,0 Å, 11,5 Å, 13,1 Å e 11,5 Å, respectivamente. Ou seja, realmente ocorreu um aumento do tamanho do raio dos nanotubos em decorrência da substituição dos silicatos por grupos fosfato, fosfito, arsenato e arsenito como observado, também, para os nanotubos de uma parede de aluminogermanato, raio igual a 13,2 Å, ver capítulo 6.

Como sugerido por Yucelen e colaboradores [171], a curvatura da estrutura da proto-imogolita é essencial para o controle da forma dos nanotubos. Dependendo da natureza dos substituintes de silicatos a curvatura pode mudar formando nanotubos com diferentes raios. Nesse caso, a diferença entre as distâncias dos substituintes tetraédricos e octaédricos (gibbsita) apresenta um papel importante. Como mostrado na figura 7.1, as distâncias O-O na gibbsita são em torno de 3,31 Å, enquanto que os fragmentos PO_4^{3-} , PO_3^{3-} , AsO_4^{3-} e AsO_3^{3-} apresentam as distâncias O-O em torno de 2,62, 2,62, 2,87 e 2,84 Å, respectivamente. Além disso, é importante observar que seguindo a tabela periódica, os elementos tornam-se mais macios permitindo uma maior relaxação das estruturas. De fato, observa-se que os nanotubos *zigzag* de aluminofosfito e aluminoarsenito apresentaram os valores dos raios externos similares, como pode ser visto na tabela 7.2. Para as espécies duras, P(V) e As(V), os raios dos respectivos nanotubos são ≈ 1 Å diferentes.

Tabela 7.2: Raio externo (R), gap de energia (BG) e o módulo de Young (Y) dos nanotubos do tipo imogolita *zigzag* ($n,0$) e *armchair* (n,n).

Tipo	R (Å)	BG (eV)	Y (GPa)
aluminofosfato			
(12,0)	11,21	10,0	358
(13,0)	11,99	9,9	357
(14,0)	12,77	9,9	356
(8,8)	12,65	10,0	369
(9,9)	14,00	10,0	364
aluminofosfito			
(12,0)	11,50	5,3	396
(13,0)	12,28	5,3	395
(14,0)	13,05	5,3	392
(8,8)	13,33	5,2	331
(9,9)	14,29	5,2	406
aluminoarsenato			
(12,0)	11,53	7,6	339
(13,0)	12,29	7,6	339
(14,0)	13,07	7,6	338
(8,8)	12,95	7,3	352
(9,9)	14,29	7,3	348
aluminoarsenito			
(12,0)	11,51	4,9	412
(13,0)	12,29	4,9	413
(14,0)	13,06	4,9	414
(8,8)	12,96	4,9	443
(9,9)	14,30	4,8	440

Propriedades eletrônicas

Diferentes estudos teóricos mostraram que a imogolita é um isolante [127, 152, 156]. Cálculos DFT-GGA estimaram o gap de energia de vários tamanhos dos nanotubos de imogolita em 3,7–5,3 eV e cálculos SCC-DFTB [44] em torno de 10 eV. Como discutido por Guimarães e colaboradores [44], o método SCC-DFTB superestima o gap de energia dos isolantes enquanto que o método DFT-GGA o subestima. Por outro lado, o resultado do gap de energia obtido por cálculos DFT usando o funcional híbrido B3LYP se encontrou nos dois extremos, na faixa de 7,2 eV.

O valor do gap de energia dos nanotubos do tipo imogolita estudados pelo método SCC-

DFTB se encontra na tabela 7.2. O comportamento de isolante dos nanotubos mudou após a modificação interna dos silicatos por grupos fosfato, fosfito, arsenato e arsenito. Enquanto os nanotubos de aluminofosfato e aluminoarsenato apresentaram comportamento de isolantes com o valor do *gap* de energia em torno de 10 e 7 eV, respectivamente, os nanotubos de aluminofosfito e aluminoarsenito apresentaram um comportamento eletrônico próximo ao de um semicondutor – *gap* de energia em torno de 5 eV. A mudança da característica eletrônica de isolante para semicondutor deve ser atribuída à ausência dos átomos de oxigênio internos nos nanotubos de aluminofosfito e aluminoarsenito, fazendo com que a banda de valência e condução fiquem, conseqüentemente, mais próximas.

A densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) dos nanotubos *zigzag* do tipo imogolita mais estáveis estão presentes na figura C.4, apêndice C. Em toda banda de valência, de -7 até 0 eV, o PDOS predominante é aquele proveniente dos átomos de O. Na região de condução, os estados eletrônicos dos átomos de P ou As são responsáveis pela maior parte do DOS. A contribuição dos átomos de Al e H para o DOS é menor que aquela dos P/As e O em ambas as bandas de valência e condução.

A carga obtida pela análise de Mulliken dos átomos presentes na camada externa dos nanotubos do tipo imogolita (gibbsita) não mudaram para os diferentes nanotubos estudados, como esperado. A carga líquida dos átomos de Al, O e H que compõem a gibbsita é $+0,4e$, $-0,28e$ e $+0,2e$, respectivamente.

A carga líquida do átomo de P ($+0,8e$) nos grupos fosfato e As ($+0,6e$) nos grupos arsenato é mais positiva comparado com aquela do átomo de P ($+0,3e$) nos grupos fosfito e As ($+0,3e$) nos grupos arsenito devido à ausência dos átomos de oxigênio no interior dos nanotubos de aluminofosfito e aluminoarsenito, figura 7.3. As cargas internas e externas dos nanotubos afetam as suas propriedades de adsorção. Por essa razão, a estrutura otimizada e a carga líquida dos átomos obtida pela análise de Mulliken dos nanotubos do tipo imogolita foram usados para calcular o mapa de potencial eletrostático. A figura 7.5 mostra os resultados do mapa eletrostático dos nanotubos *zigzag* do tipo imogolita mais estáveis e a figura C.5 (apêndice C) mostra os resultados dos nanotubos *zigzag* e *armchair*. Pode-se observar pela figura 7.5 que a superfície interna dos nanotubos de aluminofosfato e aluminoarsenato apresentou valores negativos enquanto que a superfície externa apresentou valores positivos. Por outro lado, para os nanotubos cujos oxigênios internos estão ausentes (aluminofosfito e aluminoarsenito), a camada interna negativa dá lugar à uma camada mais positiva enquanto a superfície externa permanece com o mesmo perfil positivo uma vez que

ela não foi modificada. Ainda, com a ausência desses átomos de oxigênio, a parede interna dos nanotubos de aluminofosfito e aluminioarsenito torna-se mais hidrofóbica, mudando as típicas interações entre as moléculas de água e a parede interna dos nanotubos de imogolita. Dessa forma, as moléculas adsorvidas na superfície internas dos nanotubos do tipo imogolita irão mudar de características.

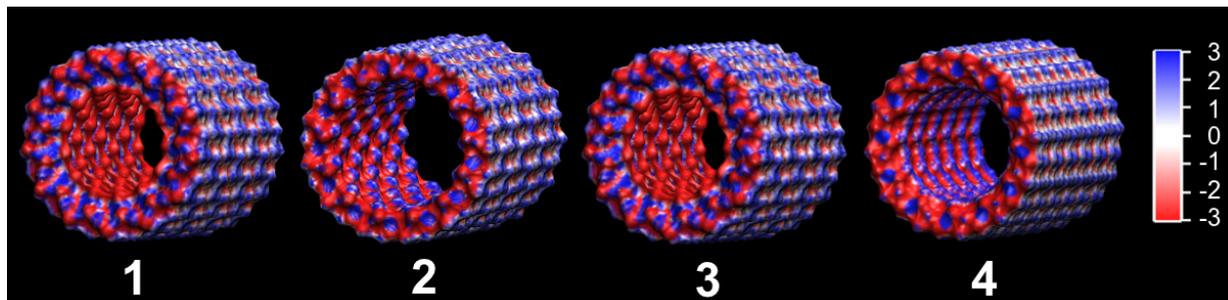


Figura 7.5: Mapa de potencial eletrostático dos diferentes nanotubos *zigzag* do tipo imogolita: aluminofosfato (13,0) (1); aluminofosfito (12,0) (2); aluminioarsenato (14,0) (3); aluminioarsenito (12,0) (4). As diferentes cores das superfícies indicam: 3,0, 2,0, 1,0, -1,0, -2,0, -3,0 (25,7 mV).

Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanotubos do tipo imogolita também são de interesse em aplicações tecnológicas. O módulo de Young é experimentalmente acessível e fornece informações a respeito da rigidez do material. Seguindo Hernandez e colaboradores [124], o módulo de Young dos nanotubos do tipo imogolita foi calculado por uma série de relaxações da célula unitária dos nanotubos e em torno do parâmetro de rede c ótimo. Então, foi possível calcular a energia em função do parâmetro de rede c . A equação 7.3 foi usada para calcular o módulo de Young:

$$Y = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right)_{\epsilon=0}, \quad (7.3)$$

onde E é a energia total do nanotubo, ϵ é a tensão na célula unitária que é definida como: $\epsilon = (a - a_0)/a_0$, a é o parâmetro de rede tensionado e a_0 é o parâmetro de rede ótimo. V_0 é o volume de equilíbrio do nanotubo que é calculado pela equação do volume do cilindro: $V_0 = \pi C_0 (R_{ext}^2 - R_{int}^2)$, onde C_0 é o comprimento do tubo, R_{ext} é o raio externo e R_{int} é o raio interno. O módulo de Young foi calculado por derivadas numéricas.

Os módulos de Young dos nanotubos *zigzag* e *armchair* do tipo imogolita estão presentes na tabela 7.2 e a faixa de valores dos mesmos é 331–443 GPa (informações adicionais encontram-se nas tabelas C.1–C.4, apêndice C). Esses valores são da ordem daqueles calculados para os nanotubos de imogolita (≈ 175 – 390 GPa) [44], haloisita (≈ 230 – 240 GPa) [46], crisotila (≈ 261 – 323) [43], WS_2 (≈ 230 GPa) [128] e GaS (≈ 270 GPa) [125].

7.4 Conclusões

No presente trabalho o estudo sistemático da estabilidade e das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos possíveis nanotubos *zigzag* e *armchair* de aluminofosfato, aluminofosfito, aluminoarsenato e aluminoarsenito foi realizado pelo método SCC-DFTB. De um modo similar aos nanotubos de aluminogermanato, que foram sintetizados com sucesso por rotas sintéticas similares, foi proposto a substituição dos silicatos presentes no interior da imogolita por grupos fosfato, fosfito, arsenato e arsenito.

A curva de energia de deformação de todos os nanotubos *zigzag* e *armchair* do tipo imogolita estudados apresentaram um mínimo bem definido, que muda em função das substituições internas. Os nanotubos mais estáveis são os de imogolita pois eles apresentaram o mínimo mais profundo da curva de energia de deformação, seguidos pelos nanotubos de aluminoarsenito. A maior estabilidade da imogolita, comparada com aquela dos nanotubos do tipo imogolita, deve ser atribuída às ligações de hidrogênio internas. Essas ligações não estão presentes na camada interna dos nanotubos do tipo imogolita. Além disso, as curvas de energia de deformação dos nanotubos *armchair* do tipo imogolita também apresentaram um mínimo bem definido, embora em todos os casos os nanotubos *armchair* são menos favoráveis energeticamente que os *zigzag* em pelo menos 2,2 meV/átomo. A presença de um mínimo na curva de energia de deformação para ambas as quiralidades indica que a curvatura dos nanotubos do tipo imogolita ocorre devido a rigidez dos grupos PO_4^{3-} , PO_3^{3-} , AsO_4^{3-} e AsO_3^{3-} , ao invés das ligações de hidrogênio, como especulado no caso da imogolita [157].

Além disso, comparando o valor do pKa dos precursores, pode-se dizer que os nanotubos de aluminoarsenito podem ser sintetizados em condições experimentais semelhantes àsquelas usadas para sintetizar os nanotubos de imogolita, de acordo com os resultados do mínimo das curvas de energia de deformação dos nanotubos do tipo imogolita. Porém, para os outros nanotubos do tipo imogolita, necessita-se mudar as condições experimentais para

efetuar as possíveis sínteses, provavelmente diminuir o valor do pH do meio.

O comportamento de isolante da imogolita mudou após a modificação dos silicatos internos por grupos fosfito, arsenato e arsenito. O potencial eletrostático dos nanotubos de aluminofosfato e aluminoarsenato que apresentaram a camada interna negativa e a externa positiva mudou para os nanotubos de aluminofosfito e aluminoarsenito pois eles apresentaram uma superfície interna mais positiva devido à ausência dos átomos de oxigênio internos. Consequentemente, isso deve ter uma implicação importante no processo de solvatação e no caráter hidrofílico da superfície interna dos nanotubos. Além disso, foi mostrado que os nanotubos do tipo imogolita devem ser menos resistentes que os nanotubos de carbono, mas na mesma ordem de magnitude dos nanotubos de imogolita, haloisita e crisotila.

A síntese de diferentes nanotubos do tipo imogolita baseada em fósforo e arsênio irá permitir a viabilidade do processo envolvendo oxirredução da superfície interna dos nanotubos com a possibilidade de aplicações em catálise. Uma possível rota para sintetizar os nanotubos de aluminoarsenato deve ser pela oxidação dos nanotubos de aluminoarsenito desde que esse último é provavelmente mais fácil de ser sintetizado usando a rota sintética similar a da imogolita.

Capítulo 8

Considerações finais e perspectivas

Perfection is achieved not when there is nothing left to add, but when there is nothing left to take away.

Antoine de Saint-Exupery

Argilominerais são minerais de grande importância tecnológica devido à sua grande área superficial e por serem facilmente modificados quimicamente, seja através da funcionalização incorporando grupos orgânicos ou inorgânicos ou mesmo alterando os íons presentes em suas estruturas [15, 20, 26, 118, 176, 177]. Alguns argilominerais são nanoestruturados formando espirais, nanotubos e nanoesferas [27, 44, 46, 81]. Essas estruturas são encontradas na natureza e facilmente sintetizadas em condições brandas de reação.

A crisotila [20, 26, 81], como exemplo de argilomineral, se apresenta na forma de nanoespirais ou nanotubos de muitas paredes – ela é polidispersa. A imogolita é um outro argilomineral nanotubular inorgânico de uma parede com quiralidade e estrutura bem definidas [44], ou seja, monodispersa. Apesar dos esforços que vários pesquisadores têm realizado no estudo desses sistemas nanoestruturados, ainda há uma lacuna de informações a respeito da estabilidade e das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas ao nível molecular.

Simulação computacional e modelagem molecular a nível SCC-DFTB foram utilizadas com sucesso na elucidação da estrutura eletrônica e estrutural de diversos sistemas nanotubulares, como exemplo, o estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de nanotubos de carbono curvados [160], as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos

inorgânicos WS₂ [148], MoS₂ [126], TiO₂ [97], imogolita [44] e haloisita [46]. A crisotila, por sua vez, foi alvo de estudos no desenvolvimento de materiais híbridos e como precursor para a formação de outros materiais. No entanto, a célula unitária dos nanotubos de crisotila contém de centenas à milhares de átomos, o que impede o uso do método DFT na investigação das suas propriedades. Nesse caso, a utilização de métodos aproximados é de fundamental importância no atual nível de desenvolvimento da química teórica e dos computadores. O método SCC-DFTB surge como uma alternativa viável [178, 179, 180]. Para isso, desenvolvemos os parâmetros SCC-DFTB dos pares atômicos Mg-X (X = Mg, Si, O, H) para simularmos os nanotubos de crisotila.

A estabilidade e as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos *zigzag* e *armchair* de crisotila (17,0)-(45,0) e *armchair* (9,9)-(29,29) foram calculadas pelo método SCC-DFTB. O comportamento da curva de energia de deformação dos nanotubos de crisotila é similar aquele de outros nanotubos, por exemplo, WS₂, BN, MoS₂ e haloisita. Os resultados SCC-DFTB mostraram ainda que os nanotubos *zigzag* e *armchair* de crisotila apresentaram as respectivas curvas de energia de deformação muito próximas, indicando que eles são de fato polidispersos. Em outras palavras, isso mostra que os nanotubos de crisotila existem em diferentes tamanhos e quiralidades tanto na natureza quanto como o produto de uma síntese. A análise do raio, parâmetro de rede e da média das distâncias interatômicas Mg-O, Mg-Mg e Si-O dos nanotubos de crisotila *armchair* (14,14), (17,17), (19,19), (22,22), (24,24) calculados pelo método SCC-DFTB apresentou um bom acordo com os resultados teóricos dos mesmos obtidos por cálculos DFT usando simetria helicoidal, funcional XC B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31G* [119]. Além disso, os cálculos SCC-DFTB mostraram que os nanotubos de crisotila são isolantes independente do tamanho e da quiralidade. O estudo da propriedade mecânica mostrou que a faixa de valores do módulo de Young dos nanotubos de crisotila é 261–323 GPa, o que está de acordo os resultados experimentais, 159±125 GPa [7], e de outros nanotubos inorgânicos.

Os nanotubos de crisotila podem ser usados como molde para a síntese de nanotubos de sílica [27, 28] e de sílica funcionalizados por grupos dimetilsilano [29]. A síntese dos nanotubos de sílica é feita pela lixiviação ácida da camada externa da crisotila (brucita) e o material remanescente é o nanotubo fibroso de sílica que pode ser funcionalizado. Nesse contexto, cálculos SCC-DFTB dos nanotubos *zigzag* e *armchair* de sílica e de sílica funcionalizados por dimetilsilano foram efetuados com o objetivo de investigarmos as suas propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas. A energia de deformação dos nanotu-

bos apresentou um comportamento diferente do que aquela dos nanotubos de crisotila e imogolita. Os resultados SCC-DFTB mostraram que os nanotubos são mais favoráveis energeticamente que as respectivas monocamadas tomadas como referência para calcular a energia de deformação. Porém, para pequenos valores dos raios, os nanotubos são energeticamente mais favoráveis, favorecendo a sílica amorfa. De todos os nanotubos estudados, os mais favoráveis energeticamente são os *armchair* de sílica modificados por dimetilsilano. Os nanotubos de sílica e de sílica modificados por dimetilsilano apresentaram comportamento de isolantes. A faixa de valores do módulo de Young dos nanotubos de sílica *zigzag* e *armchair* é 145–194 e 225–360 GPa, respectivamente. Para os nanotubos de sílica modificados, a faixa de valores é menor, 77–89 GPa para os *zigzag* e 110–140 GPa para os *armchair*.

Além das diversas possibilidades de aplicações dos nanotubos de crisotila, os nanotubos de imogolita e aqueles do tipo imogolita também são alvos de vários estudos cujos interesses vão desde trabalhos acadêmicos até trabalhos que visam aplicações tecnológicas e industriais. Dentre os possíveis nanotubos do tipo imogolita, os aluminogermanatos têm atraído muito interesse na comunidade científica pois eles são facilmente sintetizados partindo dos nanotubos de imogolita, onde os centros contendo silicatos (SiO_4^{4-}) são substituídos por germanatos (GeO_4^{4-}). Além da característica também monodispersa dos nanotubos de uma parede de aluminogermanato herdada dos nanotubos de imogolita, os nanotubos de aluminogermanato são maiores que os nanotubos de imogolita e, além disso, eles podem ser sintetizados com rendimentos maiores (≈ 5 g) que aquele dos nanotubos de imogolita (≈ 60 mg) [31]. Além disso, nanotubos de duas paredes de aluminogermanato também foram sintetizados. Essas características únicas e especiais dos nanotubos de aluminogermanato nos motivou a simular computacionalmente as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos de aluminogermanato de uma e duas paredes. Para isso, foi necessário obter os parâmetros SCC-DFTB dos pares atômicos Ge-X ($X = \text{Ge}, \text{O}, \text{Al}, \text{H}$) que compõem a célula unitária dos nanotubos de aluminogermanato. Devido ao processo de parametrização SCC-DFTB demandar um longo tempo humano e possíveis erros de manipulação de arquivos de entrada de programas usados para se obter os parâmetros SCC-DFTB, foi desenvolvido o código computacional FASP que automatiza o processo de parametrização da energia de repulsão (E_{rep}) SCC-DFTB. Esse programa foi usado para parametrizar a energia de repulsão SCC-DFTB dos pares atômicos Ge-X ($X = \text{Ge}, \text{O}, \text{Al}, \text{H}$). O resultado dessa parametrização, como discutido no capítulo 3, mostrou

que os parâmetros descreveram bem as propriedades estruturais de vários sistemas modelos cujos ambientes químicos são similares aqueles dos nanotubos de aluminogermanato.

A estabilidade e as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos de aluminogermanato de uma parede *zigzag* (9,0)–(19,0) e *armchair* (5,5)–(11,11) e de duas paredes (p,0)@(q,0) (q - p = 8, 9, 10, 11) foram simuladas pelo método SCC-DFTB. Várias orientações dos hidrogênios internos foram exploradas e os resultados mostraram que as respectivas curvas de energia de deformação tiveram um pequeno aumento da energia de deformação (máximo 2,07 meV), porém a forma das curvas não mudou. A curva de energia de deformação dos nanotubos *zigzag* e *armchair* de aluminogermanato mostrou que os nanotubos *zigzag* apresentaram, de fato, menor energia de deformação que os *armchair* e, também, que existe um nanotubo energeticamente mais favorável para cada quiralidade estudada: o *zigzag* (14,0) e o *armchair* (8,8), independente das orientações dos hidrogênios internos exploradas. O nanotubo *zigzag* (14,0) de aluminogermanato apresentou um raio maior (13,23 Å) que aquele *zigzag* (11,0) de imogolita (10,77 Å) calculados pelo método SCC-DFTB. A mesma tendência do aumento do raio dos nanotubos quando os grupos SiO_4^{4-} foram substituídos pelos GeO_4^{4-} também foi observada experimentalmente. Além disso, os resultados SCC-DFTB da energia de deformação dos nanotubos de duas paredes de aluminogermanato mostraram que existe uma interação preferencial dos nanotubos de duas paredes, aquela pelo qual q - p = 9. Além disso, existe um nanotubo mais estável energeticamente, o (12,0)@(21,0). O valor do raio externo do nanotubo interno (12,0) e do nanotubo externo (21,0) é igual a 11,71 e 18,73 Å, respectivamente. Além disso, os cálculos SCC-DFTB mostraram que os nanotubos de uma e de duas paredes de aluminogermanato são isolantes. Ainda, o estudo da propriedade mecânica mostrou que a faixa de valores do módulo de Young dos nanotubos de uma parede é 318–371 GPa e o valor do módulo de Young do nanotubo de duas paredes (12,0)@(21,0) é GPa 328 GPa. Esses valores estão de acordo com aqueles dos nanotubos de imogolita calculados pelo mesmo nível de teoria, 324–401 GPa.

Além dos nanotubos de aluminogermanato, outros nanotubos do tipo imogolita também foram estudados pelo método SCC-DFTB. Esse trabalho foi desenvolvido na hipótese – baseada em dados experimentais e no pKa dos fragmentos que constituem os nanotubos de imogolita, aluminogermanato e os propostos – que nanotubos do tipo imogolita em que o fragmento silicato (SiO_4^{4-}) substituído pelo grupo fosfato (PO_4^{3-}), fosfito (PO_3^{3-}), arsenato (AsO_4^{3-}) ou arsenito (AsO_3^{3-}) possam ser sintetizados através do controle do pH

do meio reacional. Os resultados SCC-DFTB mostraram que a curva de energia de deformação de todos os nanotubos *zigzag* e *armchair* do tipo imogolita estudados apresentaram um mínimo bem definido, que muda em função das substituições internas. A imogolita, de fato, apresentou menor energia de deformação que os nanotubos substituídos. Em todos os nanotubos estudados, como no caso da imogolita, os *zigzag* apresentaram menor energia de deformação que os *armchair*. A energia de deformação dos nanotubos *zigzag* cresce na seguinte ordem: aluminoarsenito, aluminofosfito, aluminofosfato e aluminoarsenato. A curva de energia de deformação de todos eles apresentaram um mínimo bem definido, mostrando que provavelmente, na eventual síntese dos mesmos, eles devem ser monodispersos. Ainda, baseado nesse fato e no valor do pKa dos precursores, foi observado que os nanotubos de aluminoarsenito devem ser sintetizados em condições experimentais semelhantes às aquelas usadas para sintetizar os nanotubos de imogolita. Porém, para os outros nanotubos, necessita-se mudar as condições experimentais para efetuar as possíveis sínteses, provavelmente diminuir o valor do pH do meio. Em termos das propriedades eletrônicas, ocorreram mudanças nos valores do *gap* de energia dos nanotubos do tipo imogolita, mudando o caráter de isolante de alguns deles. Finalmente, acredita-se que a síntese de diferentes nanotubos do tipo imogolita baseada em fósforo e arsênio irá permitir a viabilidade do processo envolvendo oxirredução da superfície interna dos nanotubos com a possibilidade de aplicações em catálise.

Acreditamos que por modelagem e simulação computacional SCC-DFTB fomos capazes de entender em detalhes aspectos característicos do arranjo molecular dos nanotubos inorgânicos estudados no que concerne a estabilidade e as suas propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas, contribuindo assim para com informações adicionais além daquelas fornecidas por trabalhos experimentais. Com isso, é possível vislumbrar a extensão dessas análises num nível molecular para outros sistemas de interesse tecnológico e, principalmente, propor a síntese e a engenharia de novos materiais previstas, primeiramente, por simulação computacional.

Além do conhecimento científico, os projetos desenvolvidos durante o doutorado proporcionaram um vasto conhecimento em diversas áreas multidisciplinares: física e química do estado sólido; argilominerais; modelagem e simulação computacional envolvendo vários métodos de estrutura eletrônica: *ab initio*, DFT e SCC-DFTB; computação e a programação de computadores usando diversas linguagens de programação e *design* de *software*. O método SCC-DFTB foi extensivamente usado para simularmos vários sistemas nanotubulares

inorgânicos. Além disso, para entendermos os detalhes das premissas do método SCC-DFTB, desenvolvemos um código computacional educacional chamado PyDFTB usando a linguagem de programação Python [181] juntamente com o paradigma de programação orientada a objetos. O desenvolvimento desse código nos proporcionou entendermos os aspectos técnicos referentes ao método SCC-DFTB e, conseqüentemente, como funciona basicamente um método de química quântica que utiliza um único determinante de Slater [38]. Esse código pode ser usado por estudantes que desejam conhecer mais profundamente o funcionamento e a implementação de um método de estrutura eletrônica. Além do estudo detalhado da metodologia SCC-DFTB e do seu aspecto técnico, aprendemos como desenvolver parâmetros SCC-DFTB e, para automatizarmos esse processo, desenvolvemos, também em Python, o programa FASP.

Como perspectiva, pretendemos continuar desenvolvendo trabalhos científicos na área de materiais nanoestruturados inorgânicos usando o método SCC-DFTB e também outros métodos. Pretendemos investigar as propriedades dos nanotubos de crisotila cujos átomos de Mg são substituídos por Ni. Além desses nanotubos do tipo crisotila, chamado pecorita, poderem ser sintetizados [146], eles foram encontrados numa região na Austrália atingida por um meteorito [182]. Porém, para estudarmos esse sistema usando a metodologia SCC-DFTB, teremos que desenvolver os parâmetros Mg-X ($X = \text{Ni, O, Si, H}$). Então, para automatizarmos completamente o processo de parametrização SCC-DFTB, iremos estender o programa FASP de modo que a análise da descrição dos polinômios, referente a descrição das propriedades estruturais de vários sistemas de referências, seja feita automaticamente. Após automatizarmos totalmente o processo de parametrização SCC-DFTB, usaremos o programa FASP para parameterizarmos e testarmos a qualidade dos parâmetros SCC-DFTB obtidos. Os filossilicatos lizardita e crisotila substituídos por Ni têm sido usados como precursores para a reforma de CH_4 [150].

O desenvolvimento dos parâmetros SCC-DFTB para estudarmos a modificação das superfícies externas e/ou interna dos nanotubos de crisotila, imogolita e haloisita por grupos orgânicos e inorgânicos está em nossos planos para o futuro.

Referências Bibliográficas

- [1] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, 360:444, 1992.
- [2] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 56:354, 1991.
- [3] M. Remskar. Inorganic nanotubes. *Advanced Materials*, 16:1497, 2004.
- [4] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl. Boron nitride nanotubes. *Science*, 269:966, 1995.
- [5] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, and R. Tenne. High-rate, gas-phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerenes and nanotubes. *Science*, 267:222, 1995.
- [6] P. Pillai, K. S. Raja, and M. Misra. Electrochemical storage of hydrogen in nanotubular TiO₂ arrays. *Journal of Power Sources*, 161:524, 2006.
- [7] S. Piperno, I. Kaplan-Ashiri, S. R. Cohen, R. Popovitz-Biro, H. D. Wagner, R. Tenne, E. Foresti, I. G. Lesci, and N. Roveri. Characterization of geoinspired and synthetic chrysotile nanotubes by atomic force microscopy and transmission electron microscopy. *Advanced Functional Materials*, 17:3332, 2007.
- [8] G. Anbalagan, G. Sivakumar, A. R. Prabakaran, and S. Gunasekaran. Spectroscopic characterization of natural chrysotile. *Vibrational Spectroscopy*, 52:122, 2010.
- [9] Y. Naganori and A. Shigenori. Imogolite in some ando soils. *Soil science and plant nutrition*, 8:114, 1962.
- [10] Y. M. Lvov, D. G. Shchukin, H. Möhwald, and R. R. Price. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. *ACS Nano*, 2:814, 2008.

- [11] S. Mukherjee, V. M. Bartlow, and S. Nair. Phenomenology of the growth of single-walled aluminosilicate and aluminogermanate nanotubes of precise dimensions. *Chemistry of Materials*, 17:4900, 2005.
- [12] G. Cavallaro, G. Lazzara, and S. Milioto. Dispersions of nanoclays of different shapes into aqueous and solid biopolymeric matrices. Extended physicochemical study. *Langmuir*, 27:1158, 2011.
- [13] W. O. Yah, A. Takahara, and Y. M. Lvov. Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: new inorganic tubular micelle. *Journal of the American Chemical Society*, 134:1853, 2012.
- [14] G. De Luca, A. Romeo, V. Villari, N. Micali, I. Foltran, E. Foresti, I. G. Lesci, N. Roveri, T. Zuccheri, and L. M. Scolaro. Self-organizing functional materials via ionic self assembly: porphyrins H- and J-aggregates on synthetic chrysotile nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 131:6920, 2009.
- [15] F. Wypych and K. G. Satyanarayana. Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285:532, 2005.
- [16] W. O. Yah, K. Yamamoto, N. Jiravanichanun, H. Otsuka, and A. Takahara. Imogolite reinforced nanocomposites: multifaceted green materials. *Materials*, 3:1709, 2010.
- [17] A. C. V. Coelho and P. S. Santos. Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, 30:146, 2007.
- [18] S. Guggenheim and R. T. Martin. Definition of clay and clay mineral: joint report of the aipea nomenclature and cms nomenclatura committees. *Clay and Clay Minerals*, 43:255, 1995.
- [19] Alain Meunier. *Clays*. Springer Berlin Heidelberg, New York, 2005.
- [20] S. Nakagaki and F. Wypych. Nanofibrous and nanotubular supports for the immobilization of metalloporphyrins as oxidation catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315:142, 2007.

- [21] L. Pauling. The structure of the chlorites. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 16:578, 1930.
- [22] T. F. Bates, F. A. Hildebrand, and A. Swineford. Morphology and structure of endellite and halloysite. *American Mineralogist*, 35:463, 1950.
- [23] T. F. Bates, L. B. Sand, and J. F. Mink. Tubular crystals of chrysotile asbestos. *Science*, 111:512, 1950.
- [24] E. J. W. Whittaker. The structure of chrysotile. II. Clino-chrysotile. *Acta Crystallographica*, 9:855, 1956.
- [25] M. A. C. Gollmanna, L. B. Capeletti, M. S. L. Mirandab, and J. H. Z. Santos. Modified-sorbents for acetone adsorption: Application in ethylene polymerization process. *Chemical Engineering Journal*, 147:383, 2009.
- [26] S. Nakagazki, K. A. D. F. Castro, G. S. Machado, M. Halma, S. M. Drechsel, and F. Wypych. Catalytic activity in oxidation reactions of anionic iron(iii) porphyrins immobilized on raw and grafted chrysotile. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 17:1672, 2006.
- [27] L. Wang, A. Lu, C. Wang, X. Zheng, D. Zhao, and R. Liu. Nano-fibriform production of silica from natural chrysotile. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295:436, 2006.
- [28] L. Wang, A. Lu, C. Wang, X. Li, X. Zheng, D. Zhao, and R. Liu. Porous properties of nano-fibriform silica from natural chrysotile. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, 80:180, 2006.
- [29] L. Wang, A. Lu, Z. Xiao, J. Ma, and Y. Li. Modification of nano-fibriform silica by dimethyldichlorosilane. *Applied Surface Science*, 255:7542, 2009.
- [30] E. Mendelovici, R. L. Frost, and J. T. Kloprogge. Modification of chrysotile surface by organosilanes: An ir-photoacoustic spectroscopy study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 238:273, 2001.
- [31] C. Levard, J. Rose, A. Masion, E. Doelsch, D. Borschneck, L. Olivi, C. Dominici, O. Grauby, J. C. Woicik, and J. Bottero. Synthesis of large quantities of single-walled

- aluminogermanate nanotube. *Journal of the American Chemical Society*, 130:5862, 2008.
- [32] P. Maillet, C. Levard, E. Larquet, C. Mariet, O. Spalla, N. Menguy, A. Masion, E. Doelsch, J. Rose, and A. Till. Evidence of double-walled Al-Ge imogolite-like nanotubes. a cryo-tem and saxs investigation. *Journal of the American Chemical Society*, 132:1208, 2010.
- [33] S. Wada and K Wada. Effects of substitution of germanium for silicon in imogolite. *Clays and Clay Minerals*, 30:123, 1982.
- [34] B. H. Bac, Y. Song, M. H. Kim, Y. Lee, and I. M. Kang. Single-walled hollow nanospheres assembled from the aluminogermanate precursors. *Chemical Communications*, 0:5740, 2009.
- [35] I. Bottero, B. Bonelli, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, W. Zhou, M. Tagliabue, M. Armandi, and E. Garrone. Synthesis and characterization of hybrid organic/inorganic nanotubes of the imogolite type and their behaviour towards methane adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:744, 2011.
- [36] C. Zanzottera, A. Vicente, E. Celasco, C. Fernandez, E. Garrone, and B. Bonelli. Physico-Chemical properties of imogolite nanotubes functionalized on both external and internal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116:7499, 2012.
- [37] D. Kang, J. Zang, C. W. Jones, and S. Nair. Single-walled aluminosilicate nanotubes with organic-modified interiors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115:7676, 2011.
- [38] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*. McGraw-Hill, New York, 1989.
- [39] T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 2000.
- [40] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice–Hall, New Jersey, 1991.
- [41] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John WILEY, West Sussex, 2007.

- [42] J. D. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [43] M. P. Lourenço, C. de Oliveira, A. F. de Oliveira, L. Guimarães, and H. A. Duarte. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled chrysotile nanotube models. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116:9405, 2012.
- [44] L. Guimarães, A. N Enyashin, Frenzel, T. J.; Heine, H. A. Duarte, and G. Seifert. Imogonolite nanotubes: stability, electronic and mechanical properties. *ACS Nano*, 1:362, 2007.
- [45] A. Kuc and T. Heine. Shielding nanowires and nanotubes with imogolite: A route to nanocables. *Advanced Materials*, 21:4353, 2009.
- [46] L. Guimarães, A. N Enyashin, Frenzel, G. Seifert, and H. A. Duarte. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models. *Journal of Chemical Physics C*, 114:11358, 2010.
- [47] A. F. Oliveira. *Investigação da Adsorção de Arsênio e Ácidos Organometálicos em Minerais de Alumínio Através de Uma Nova abordagem Baseada na Teoria do Funcional Densidade*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2008.
- [48] A. F Oliveira, G. Seifert, T. Heine, and H. A. Duarte. Density functional based tight-binding: an approximate dft method. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 20:1195, 2009.
- [49] G. Dolgonos, B. Aradi, Moreira N. H., and T. Frauenheim. An improved self-consistent-charge density-functional tight-binding (scc-dftb) set of parameteres for simulation of bulk and molecular systems involving titanium. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6:266, 2010.
- [50] P. Hohenberg and L. Sham. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 136:B864, 1964.
- [51] W. Kohn and L. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:1133, 1965.

- [52] E. Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell' atomo. *Rend. Accad. Lincei*, 6:602, 1927.
- [53] P. M. Dirac. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26:376, 1930.
- [54] H. A. Duarte. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional da densidade: formalismo e perspectivas. *Química Nova*, 24:501, 2001.
- [55] R. Parr and W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Science Publications, New York, 1989.
- [56] M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the ν -representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 76:6062, 1979.
- [57] M. Levy. Electron densities in search of hamiltonians. *Physical Review A*, 26:1200, 1982.
- [58] Perdew J. P., J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46:6671, 1992.
- [59] Perdew J. P., J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 48:4978, 1993.
- [60] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865, 1996.
- [61] A. E. Mattsson, R. Armiento, P. A. Schultz, and T. R. Mattsson. Nonequivalence of the generalized gradient approximations pbe and pw91. *Physical Review B*, 73:195123, 2006.

- [62] G. Seifert. Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified LCAO-DFT-LDA scheme. *International Journal of Quantum Chemistry*, 58:185, 1996.
- [63] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B*, 58:7260, 1998.
- [64] Th. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, and R. Scholz. A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology. *Physica Status Solidi (b)*, 217:41, 2000.
- [65] G. B. Rocha, R. O. Freire, A. M. Simas, and J. J. P. Stewart. Rm1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. *Journal of Computational Chemistry*, 27:1101, 2006.
- [66] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified lcao-method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94:1498, 1954.
- [67] S. Froyen and W. A. Harrison. Elementary prediction of linear combination of atomic orbitals matrix elements. *Physical Review B*, 20:2420, 1979.
- [68] W. A. Harrison. Overlap interactions and bonding in ionic solids. *Physical Review B*, 34:2787, 1986.
- [69] D. J. Chadi. Atomic and electronic structures of reconstructed Si(100) surfaces. *Physical Review Letters*, 43:43, 1979.
- [70] W. Foulkes and R. Haydock. Tight-binding models and density-functional theory. *Physical Review B*, 39:12520, 1989.
- [71] R. G. Parr and R. G. Pearson. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the America Chemical Society*, 105:7512, 1983.
- [72] J. F. Janak. Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon$ in density-functional theory. *Physical Review B*, 18:7165, 1978.

- [73] T. Mineva and T. Heine. Orbital hardness tensors from hydrogen through xenon from kohn-sham perturbed orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106:1396, 2005.
- [74] J. M. Knaup, B. Hourahine, and T. Frauenheim. Initial steps toward automating the fitting of DFTB $E_{rep}(r)$. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111:5637, 2007.
- [75] M. Gaus, C. Chou, H. Witek, and M. Elstner. Automatized parametrization of scc-dftb repulsive potentials: Application to hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113:11866, 2009.
- [76] P. Koskinen and V. Mäkinen. Density functional tight-binding for beginners. *Computational Materials Science*, 47:237, 2009.
- [77] K. Vietze. *RLCAO: Relativistic Linear Combination of Atomic Orbitals*. Não publicado.
- [78] C. Rinaudo, D. Gastaldi, and E. Belluso. Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by ft-raman spectroscopy. *The Canadian Mineralogist*, 41:883, 2003.
- [79] C. Levard, J. Rose, A. Thill, A. Masion, E. Doelsch, P. Maillet, O. Spalla, L. Olivi, A. Cognigni, F. Ziarelli, and J.-Y. Bottero. Formation and growth mechanisms of imogolite-like aluminogermanate nanotubes. *Chemistry of Materials*, 22:2466, 2010.
- [80] N. W Ashcroft and N. D Mermim. *Solid States Physics*. Holt Saunders, Philadelphia, 2007.
- [81] D. S. O’Hanley and M. D. Dyar. The composition of chrysotile and its relationship with lizardite. *The Canadian Mineralogist*, 36:727, 1998.
- [82] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, and S. Alvarez. Covalent radii revisited. *Dalton Transactions*, 21:2832, 2008.
- [83] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64:1045, 1992.

- [84] P. Giannozzi, S. Stefano Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. Quantum espresso: a molecular and open-source software project for quantum simulation of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21:395502, 2009.
- [85] A. M. Köster, P. Calaminici, M. E. Casida, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J. M. del Campo, S. Patchkovskii, J. U. Reveles, D. R. Salahub, and A. Vela. *deMon2k*, density of montréal, 2006. Ver <http://www.demon-software.com>.
- [86] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer. Optimization of gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. part i. boron through neon, optimization technique and validation. *Canadian Journal of Physics*, 70:560, 1992.
- [87] T. Heine, M. Rapacioli, S. Patchkovskii, J. Frenzel, A. M. Köster, P. Calaminici, S. Escalante, H. A. Duarte, R. Flores, G. Geudtner, A. Goursot, J. U. Reveles, A. Vela, and D. R. Salahub. *deMon-Nano*, 2009. Ver <http://www.demon-software.com>.
- [88] B. Aradi, Hourahine B., and Th. Frauenheim. DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the dftb method. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111:5678, 2007.
- [89] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13:5188, 1976.
- [90] S. Froyen. Brillouin-zone integration by fourier quadrature: Special points for superlattice and supercell calculations. *Physical Review B*, 39:3168, 1989.
- [91] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, and T. Ziegler. Chemistry with ADF. *Journal of Computational Chemistry*, 22:931, 2001.

- [92] E. Van Lenthe and E. J. Baerends. Optimized slater-type basis sets for the elements 1–118. *Journal of Computational Chemistry*, 24:1142, 2003.
- [93] E. van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders. Relativistic regular two-component hamiltonians. *The Journal of Chemical Physics*, 99:4597, 1993.
- [94] E. van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders. Relativistic total energy using regular approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 101:9783, 1994.
- [95] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58:1200, 1980.
- [96] Crystallographic and crystallochemical database for minerals and their structural analogues. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>.
- [97] A. N. Enyashin and G. Seifert. Stability and electronic properties of TiO₂ nanostructures. *Physica Status Solidi (b)*, 242:1361, 2005.
- [98] F. Nunzi and F. De Angelis. DFT investigations of formic acid adsorption on single-wall TiO₂ nanotubes: effect of the surface curvature. *Journal of Physical Chemistry C*, 115:2179, 2010.
- [99] L. Scheffer, R. Rosentzveig, A. Margolin, R. Popovitz-Biro, G. Seifert, S. R. Cohen, and R. Tenne. Scanning tunneling microscopy study of WS₂ nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4:2095, 2002.
- [100] K. S. Nagapriya, O. Goldbart, I. Kaplan-Ashiri, G. Seifert, R. Tenne, and E. Joselevich. Torsional stick-slip behavior in WS₂ nanotubes. *Physical Review Letters*, 101:195501, 2008.
- [101] E. Kalfon-Cohen, O. Goldbart, R. Schreiber, S. R. Cohen, D. Barlam, T. Lorenz, A. Enyashin, and G. Seifert. Radial compression studies of WS₂ nanotubes in the elastic regime. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 29:021009, 2011.
- [102] M. Krause, A. Mücklich, A. Zak, G. Seifert, and S. Gemming. High resolution TEM study of WS₂ nanotubes. *Physica Status Solidi B*, 248:2716, 2011.

- [103] A. N. Enyashin, L. Yadgarov, L. Houben, I. Popov, M. Weidenbach, R. Tenne, M. Bar-Sadan, and G. Seifert. New route for stabilization of 1T-WS₂ and MoS₂ phases. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115:24586, 2011.
- [104] A. Enyashin, G. Seifert, and A. Ivanovskii. Electronic, structural, and thermal properties of a nanocable consisting of carbon and BN nanotubes. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 80:608, 2004.
- [105] A. N. Enyashin, M. Bar-Sadan, J. Sloan, L. Houben, and G. Seifert. Nanoseashells and nanooctahedra of MoS₂: routes to inorganic fullerenes. *Chemistry of Materials*, 21:5627, 2009.
- [106] T. Seeger, T. Kohler, T. Frauenheim, N. Grobert, M. Ruhle, M. Terrones, and G. Seifert. Nanotube composites: novel SiO₂ coated carbon nanotubes. *Chemical Communication*, 1:34, 2002.
- [107] X. Chen and S. S. Mao. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Review*, 107:2891, 2007.
- [108] F. Wypych, W. H. Schreiner, and Richard Jr. E. Grafting of phenylarsonic and 2-nitrophenol-4-arsonic acid onto disordered silica obtained by selective leaching of brucite-like sheet from chrysotile structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276:167, 2004.
- [109] G. Falini, E. Foresti, G. Lesci, and N. Roveri. Structural and morphological characterization of synthetic chrysotile single crystals. *Chemical Communications*, 14:1512, 2002.
- [110] G. Falini, E. Foresti, M. Gazzano, A. E. Gualtieri, M. Leoni, I. G. Lesci, and N. Roveri. Tubular-shaped stoichiometric chrysotile nanocrystals. *Chemistry - A European Journal*, 10:3043, 2004.
- [111] K. Yada. Study of chrysotile asbestos by a high resolution electron microscope. *Acta Crystallographica*, 23:704, 1967.
- [112] K. Yada. Study of microstructure of chrysotile asbestos by high-resolution electron microscopy. *Acta Crystallographica Section A*, 27:659, 1971.

- [113] E. J. W. Whittaker. A classification of cylindrical lattices. *Acta Crystallographica*, 8:571, 1955.
- [114] R. Tenne. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 1:103, 2006.
- [115] N. Roveri, G. Falini, E. Foresti, G. Fracasso, I. G. Lesci, and P. Sabatino. Geoinspired synthetic chrysotile nanotubes. *Journal of Materials Research*, 21:2711, 2006.
- [116] V. Dneprovskii, E. Neprovskii, Zhukov, V. Karavanskii, V. Poborchii, and Salamatina I. Nonlinear optical properties of semiconductor quantum wires. *Superlattices and Microstructures*, 23:1217, 1998.
- [117] K. Chernoutsana, V. Dneprovskii, S. Gavrilov, V. Guseva, E. Muljarov, S. Romanov, A. Syrnycova, O. Shaligina, and E. Zhukova. Linear and nonlinear optical properties of excitons in semiconductor–dielectric quantum wires. *Physica E*, 15:111, 2002.
- [118] F. Larachi, I. Daldoul, and G. Beaudoin. Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74:3051, 2010.
- [119] P. D’Arco, Y. Noel, R. Demichelis, and R. Dovesi. Single-layered chrysotile nanotubes: A quantum mechanical ab initio simulation. *Journal of Chemical Physics*, 131:204701, 2009.
- [120] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, and P. A. Wood. Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 41:466, 2008.
- [121] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. VMD - Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33, 1996.
- [122] N. A. Baker, D. Sept, S. Joseph, M. J. Holst, and J. A. McCammon. Electrostatics of nanosystems: Application to microtubules and the ribosome. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98:10037, 2001.

- [123] E. Hernandez, C. Goze, Bernier P., and A. Rubio. Elastic properties of C and $B_xC_yN_z$ composite nanotubes. *Physical Review Letters*, 80:4502, 1998.
- [124] E. Hernandez, C. Goze, Bernier P., and A. Rubio. Elastic properties single-wall nanotubes. *Applied Physics A*, 68:287, 1999.
- [125] T. Köhler, T. Frauenheim, Hajnal Z., and G. Seifert. Tubular structures of GaS. *Physical Review B*, 69:193403, 2004.
- [126] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, Jungnickel G., and T. Frauenheim. Structure and electronic properties of MoS_2 nanotubes. *Physical Review Letters*, 85:146, 2000.
- [127] F. Alvarez-Ramirez. *Ab initio* simulation of the structural and electronic properties of aluminosilicate and aluminogermanate nanotubes with imogolite-like structure. *Physical Review B*, 76:125421, Sep 2007.
- [128] I. Kaplan-Ashiri, S. R. Cohen, K. Gartsman, R. Rosentsveig, Ivanovskaya V., T. Heine, G. Seifert, H. D. Wagner, and R. Tenne. Mechanical properties of individual WS_2 nanotubes. *AIP Conference Proceedings*, 723:306, 2004.
- [129] M. da Silva, E. dos Santos, M. P. Lourenço, and H. Duarte. Structural, mechanical and electronic properties of nano-fibriform silica and its organic functionalization by dimethyl silane: a SCC-DFTB approach. *Journal of Molecular Modeling*, 1610:1, 2012.
- [130] S. Ju, K. Lin, and K. Lin. Electronic and structural properties of ultrathin SiO_2 nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116:3918, 2012.
- [131] Y. Liang, B. Xue, Y. Yumeng, N. Eryong, L. Donglai, S. Congli, F. Huanhuan, X. Jingjing, C. Yu, J. Yong, J. Zhifeng, and S. Xiaosong. Preparation of silica nanowires using porous silicon as Si source. *Applied Surface Science*, 258:1470, 2011.
- [132] D. P. Yu, Q. L. Hang, Y. Ding, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, and S. Q. Feng. Amorphous silica nanowires: intensive blue light emitters. *Applied Physics Letters*, 73:3076, 1998.
- [133] K. Kim and S. Park. Influence of 1-D silica nanotubes as drug adsorbent on release behaviors of tulobuterol-loaded porous microcapsules. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92:240, 2012.

- [134] W. Bai, Y. Yang, X. Tao, J. Chen, and T. Tan. Immobilization of lipase on aminopropyl-grafted mesoporous silica nanotubes for the resolution of (R, S)-1-phenylethanol. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 76:82, 2012.
- [135] H. Tang, K. Liew, and J. Li. Cobalt catalysts supported on silica nanotubes for fischer-tropsch synthesis. *Science China Chemistry*, 55:145, 2012.
- [136] J. Frenzel, A. F. Oliveira, H. A. Duarte, T. Heine, and G. Seifert. Structural and electronic properties of bulk gibbsite and gibbsite surfaces. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631:1267, 2005.
- [137] R. Luschtinetz, A. F. Oliveira, J. Frenzel, J. Joswig, G. Seifert, and H. A. Duarte. Adsorption of phosphonic and ethylphosphonic acid on aluminum oxide surfaces. *Surface Science*, 602:1347, 2008.
- [138] J. A. Nelder and R. Mead. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, 7:308, 1965.
- [139] L. A. Yarbro and S. N. Deming. Selection and preprocessing of factors for simplex optimization. *Analytica Chimica Acta*, 73:391, 1974.
- [140] J. B. Nicholas, A. J. Hopfinger, F. R. Trouw, and L. E. Iton. Molecular modeling of zeolite structure. 2. structure and dynamics of silica sodalite and silicate force field. *Journal of the American Chemical Society*, 113:4792, 1991.
- [141] G. Seifert, T. Köhler, H. M. Urbassek, E. Hernández, and T. Frauenheim. Tubular structures of silicon. *Physical Review B*, 63:193409, 2001.
- [142] N. L. Marana, J. R. Sambrano, and A. R. de Souza. Propriedades eletrônicas estruturais e constantes elásticas do ZnO. *Química Nova*, 33:810, 2010.
- [143] E. Oh. Elastic properties of boron-nitride nanotubes through the continuum lattice approach. *Materials Letters*, 64:859, 2010.
- [144] G. V. Lier, C. V. Alsenoy, V. V. Doren, and P. Geerlings. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. *Chemical Physics Letters*, 326:181, 2000.

- [145] P. Yuan, P. D. Southon, Z. Liu, and C. J. Kepert. Organosilane functionalization of halloysite nanotubes for enhanced loading and controlled release. *Nanotechnology*, 23:375705, 2012.
- [146] A. Bloise, E. Belluso, E. Fornero, C. Rinaudo, E. Barrese, and S. Capella. Influence of synthesis conditions on growth of Ni-doped chrysotile. *Microporous and Mesoporous Materials*, 132:239, 2010.
- [147] R. Perbost, M. Amouric, and J. Olives. Influence of cation size on the curvature of serpentine minerals: HRTEM-AEM study and elastic theory. *Clays and Clay Minerals*, 51:430, 2003.
- [148] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, and T. Frauenheim. On the electronic structure of WS₂ nanotubes. *Solid State Communications*, 114:245, 2000.
- [149] N. Jiravanichanun, K. Yamamoto, K. Kato, J. Kim, S. Horiuchi, W. Yah, H. Otsuka, and A. Takahara. Preparation and characterization of imogolite/DNA hybrid hydrogels. *Biomacromolecules*, 13:276, 2012.
- [150] M. V Sivaiah, S. Petit, M. F. Beaufort, D. Eyidi, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, and S. Valange. Nickel based catalysts derived from hydrothermally synthesized 1:1 and 2:1 phyllosilicates as precursors for carbon dioxide reforming of methane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 140:69, 2011.
- [151] F. Alvarez-Ramirez, J. A. Toledo-Antonio, C. Angeles-Chavez, J. H. Guerrero-Abreo, and E. Lopez-Salinas. Complete structural characterization of Ni₃Si₂O₅(OH)₄ nanotubes: theoretical and experimental comparison. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115:11442, 2011.
- [152] R. Demichelis, Y. Noel, P. D'Arco, L. Maschio, R. Orlando, and R. Dovesi. Structure and energetics of imogolite: a quantum mechanical ab initio study with B3LYP hybrid functional. *Journal of Materials Chemistry*, 20:10417, 2010.
- [153] N. Zibouche, A. Kuc, and T. Heine. From layers to nanotubes: transition metal disulfides TMS₂. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 85:1, 2012.

- [154] O. Lisovski, S. Piskunov, Y. F. Zhukovskii, and J. Ozolins. Ab initio modeling of sulphur doped TiO₂ nanotubular photocatalyst for water-splitting hydrogen generation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 38:012057, 2012.
- [155] L. Li, Y. Xia, M. Zhao, C. Song, J. Li, and X. Liu. The electronic structure of a single-walled aluminosilicate nanotube. *Nanotechnology*, 19:175702, 2008.
- [156] M. Zhao, Y. Xia, and L. Mei. Energetic minimum structures of imogolite nanotubes: a first-principles prediction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113:14834, 2009.
- [157] S. U. Lee, Y. C. Choi, S. G. Youm, and D. Sohn. Origin of the strain energy minimum in imogolite nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115:5226, 2011.
- [158] A. N. Enyashin and A. L. Ivanovskii. Theoretical prediction of Al(OH)₃ nanotubes and their properties. *physica E: low-dimensional systems and nanostructures*, 41:320, 2008.
- [159] B. Rasche, G. Seifert, and A. Enyashin. Stability and electronic properties of bismuth nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114:22092, 2010.
- [160] P. Koskinen. Electronic and optical properties of carbon nanotubes under pure bending. *Physical Review B*, 82:193409, 2010.
- [161] S. M. Lee, K. S. Park, Y. C. Choi, Y. S. Park, J. M. Bok, D. J. Bae, K. S. Nahm, Y. G. Choi, S. C. Yu, N. Kim, T. Frauenheim, and Y. H. Lee. Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 113:209, 2000.
- [162] G. R. Desiraju. The C-H...O hydrogen bond in crystals: what is it? *Accounts of Chemical Research*, 24:290, 1991.
- [163] S. Konduri, S. Mukherjee, and S. Nair. Controlling nanotube dimensions: correlation between composition, diameter, and internal energy of single-walled mixed oxide nanotubes. *ACS Nano*, 1:393, 2007.
- [164] W. Ma, W. O. Yah, H. Otsuka, and A. Takahara. Surface functionalization of aluminosilicate nanotubes with organic molecules. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 3:82, 2012.

- [165] W. Ma, H. Otsuka, and A. Takahara. Poly(methyl methacrylate) grafted imogolite nanotubes prepared through surface-initiated ARGET ATRP. *Chemical Communications*, 47:5813, 2011.
- [166] K. Yamamoto, H. Otsuka, S. Wada, D. Sohn, and A. Takahara. Preparation and properties of [poly(methyl methacrylate)/imogolite] hybrid via surface modification using phosphoric acid ester. *Polymer*, 46:12386, 2005.
- [167] P. D. G. Cradwick, V. C. Farmer, J. D. Russell, C. R. Masson, K. Wada, and N. Yoshinaga. Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure. *Nature Physical Science*, 240:187, 1972.
- [168] V. C. Farmer, A. R. Fraser, and J. M. Tait. Synthesis of imogolite: a tubular aluminium silicate polymer. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 13:462, 1977.
- [169] S. Mukherjee, K. Kim, and S. Nair. Short, highly ordered, single-walled mixed-oxide nanotubes assemble from amorphous nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 129:6820, 2007.
- [170] G. I. Yucelen, R. P. Choudhury, A. Vyalikh, U. Scheler, H. W. Beckham, and S. Nair. Formation of single-walled aluminosilicate nanotubes from molecular precursors and curved nanoscale intermediates. *Journal of the American Chemical Society*, 133:5397, 2011.
- [171] G. I. Yucelen, D. Kang, R. C. Guerrero-Ferreira, E. R. Wright, H. W. Beckham, and S. Nair. Shaping single-walled metal oxide nanotubes from precursors of controlled curvature. *Nano Letters*, 12:827, 2012.
- [172] C. Levard, A. Masion, J. Rose, E. Doelsch, D. Borschneck, L. Olivi, P. Chaurand, C. Dominici, F. Ziarelli, A. Thill, P. Maillet, and J. Y. Bottero. Synthesis of ge-imogolite: influence of the hydrolysis ratio on the structure of the nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:14516, 2011.
- [173] P. Maillet, C. Levard, O. Spalla, A. Masion, J. Rose, and A. Thill. Growth kinetic of single and double-walled aluminogermanate imogolite-like nanotubes: an expe-

- rimental and modeling approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:2682, 2011.
- [174] A. Thill, P. Maillet, B. Guiose, O. Spalla, L. Belloni, P. Chaurand, M. Auffan, L. Olivi, and J. Rose. Physico-chemical control over the single- or double-wall structure of aluminogermanate imogolite-like nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 134:3780, 2012.
- [175] F. Alvarez-Ramirez. Theoretical study of $(\text{OH})_3\text{N}_2\text{O}_3$ MOH, $M = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ and $N = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$, with imogolite-like structure. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 6:1120, 2009.
- [176] M. Bentabol, M. D. Ruiz Cruz, and I. Sobrados. Chemistry, morphology and structural characteristics of synthetic Al-lizardite. *Clay Minerals*, 45:131, 2010.
- [177] S. Nakagaki, G. S. Machado, M. Halma, A. A. S. Marangon, K. A. D. F. Castro, N. Mattoso, and F. Wypych. Immobilization of iron porphyrins in tubular kaolinite obtained by an intercalation/delamination procedure. *Journal of Catalysis*, 242:110, 2006.
- [178] M. Elstner, E. Frauenheim, T. Kaxiras, and G. Seifert. A self-consistent charge density-functional based tight-binding scheme for large biomolecules. *physica status solidi (b)*, 217:357, 2000.
- [179] K. W. Sattelmeye, J. Tirado-Rives, and W. L. Jorgensen. Comparison of SCC-DFTB and NDDO-based semiempirical molecular orbital methods for organic molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110:13551, 2006.
- [180] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C. Köhler, M. Amkreutz, M. Sternberg, Z. Hajnal, A. , Di Carlo, and S. Suhai. Atomistic simulations of complex materials: ground-state and excited-state properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14:3015, 2002.
- [181] Python website. <http://www.python.org>.
- [182] G. T. Faust, J. J. Fahey, B. Mason, and E. J. Dwornik. Pecoraite, $\text{Ni}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, nickel analog of clinochrysotile, formed in the wolf creek meteorite. *Science*, 165:59, 1969.

[183] Gotthard Seifert website. <http://theory.chm.tu-dresden.de/~gseifert>.

[184] H. Habelson and G. J. Sussman. *Structure and interpretation of computer programs*. MIT-press, Cambridge, 1996.

Apêndice A

FASP – um programa que automatiza o processo de parametrização da energia de repulsão E_{rep} SCC-DFTB

Expect the output of every program to become the input to another, as yet unknown, program. Don't clutter output with extraneous information. Avoid stringently columnar or binary input formats. Don't insist on interactive input.

Doug McIlroy: *UNIX Time-Sharing System: Forward*

A.1 Introdução

A parametrização DFTB/SCC-DFTB¹ da energia de repulsão E_{rep} envolve a manipulação de vários arquivos de entrada (*input*) e de saída (*output*) e a execução de vários

¹Na parametrização da energia de repulsão (E_{rep}) SCC-DFTB usa-se a seguinte equação: $E_{rep} = E_{DFT} - (E_{bnd} + E_{SCC})$, ao invés da equação 2.44.

programas. Conseqüentemente, esse processo requer um grande esforço e tempo humano para se obter, dentro de um certo âmbito de ambientes químicos, parâmetros E_{rep} transferíveis [74].

Resumidamente, o processo de parametrização DFTB/SCC-DFTB (a obtenção do *Slater-Koster File*, SLAKO) é dividido em três etapas: (1) obtenção da parte eletrônica do SLAKO; (2) cálculo do parâmetro de Hubbard (somente para os cálculos que envolvem a correção de carga SCC); (3) obtenção do polinômio que descreve a energia de repulsão (E_{rep}). Os detalhes de como obter cada etapa do SLAKO estão descritos na seção 2.3.

Realmente, de todas as etapas mencionadas, a etapa 3 é a mais complicada e desafiadora de ser realizada com sucesso pois a energia de repulsão é responsável pela descrição estrutural dos sistemas moleculares (distâncias e ângulos) e periódicos (parâmetros de rede, distâncias e ângulos) que desejamos estudar pelo método DFTB/SCC-DFTB. Além da energia de repulsão governar as interações entre pares atômicos do sistema, a parametrização da mesma requer vários processos que envolvem a manipulação e edição de vários arquivos e a execução de vários programas. Editar tais arquivos manualmente é susceptível a erros, muito das vezes até mesmo inconscientes, que podem vir atona posteriormente: já na etapa da simulação usando os SLAKOs parametrizados. Essa situação, aliada ao exaustivo trabalho manual necessário para efetuar a parametrização, nos motivou a desenvolver um código computacional que automatiza o processo de parametrização da energia de repulsão (E_{rep}) DFTB/SCC-DFTB.

O programa *Framework for Automatization of SLAKO Parameterization* (FASP) foi desenvolvido usando a linguagem de programação Python [181]. Dentre os vários paradigmas de programação que a linguagem Python suporta (procedimentos, objeto orientado, funcional, imperativa e reflexiva), a programação orientada a objetos (POO) foi usada para o desenvolvimento do programa FASP. Python é uma linguagem de programação de auto nível e proporciona um ambiente de declaração dinâmica de variáveis e, além disso, a execução interpretada do código fonte.

O programa FASP na verdade é um *framework*, ou seja, um programa que faz a interface com vários outros programas de um modo automatizado, onde um *output* é usado como *input* para a execução de outro(s) programa(s). Nesse contexto, o programa FASP faz a interface com o programa FIT que tem sido usado já a um bom tempo pelo grupo do professor Gotthard Seifert [183] para fazer o ajuste polinomial da energia de repulsão (E_{rep}) DFTB/SCC-DFTB. Basicamente, o que o programa FASP faz é manipular o *input*

e analisar *output* do programa FIT, dentro de certos critérios, para encontrar, dentro de um espaço de várias possibilidades, o melhor conjunto de pontos da E_{rep} que proporciona o melhor ajuste polinomial.

Para ilustrar os desafios da parametrização da energia de repulsão (E_{rep}) DFTB/SCC-DFTB manualmente, como feito no processo de parametrização SCC-DFTB dos pares atômicos Mg-X ($X = \text{Mg}, \text{O}, \text{Si}, \text{H}$), os seguintes procedimentos devem ser feitos:

- mover a curva E_{DFT} ao longo da ordenada até ela interceptar a curva E_{bnd} (ou $E_{bnd} + E_{SCC}$) no ponto de interseção (IP), como mostrado na figura A.1;
- criar o arquivo de entrada do programa FIT (como mostrado na figura A.2) que contém na primeira coluna os pontos que serão considerados (1 – ligado) e desconsiderados (0 – desligado) no ajuste polinomial, na segunda coluna as distâncias interatômicas do par atômico (nesse caso o Ge-H) e na terceira e quarta colunas as energias E_{DFT} e E_{bnd} (ou $E_{bnd} + E_{SCC}$) por ligação Ge-H, respectivamente;
- escolher manualmente, dentre as várias possibilidades, os pontos ligados (1) e desligados (0) das curvas E_{DFT} e E_{bnd} (ou $E_{bnd} + E_{SCC}$) para fazer o ajuste polinomial da energia de repulsão: $E_{rep} = E_{DFT} - E_{bnd}$ ou $E_{rep} = E_{DFT} - (E_{bnd} + E_{SCC})$;
- finalmente, executar o programa FIT para cada uma das configurações de 1 e 0 escolhida e analisar o resultado (*output*) para ver se as condições $T_{(R_{cort-IP})}$ e T_{misfit} foram satisfeitas. Para a definição de $T_{(R_{cort-IP})}$ e T_{misfit} veja a figura A.3.

Nesse contexto, pode-se dizer que é um trabalho exaustivo e que demanda muito tempo explorar manualmente todas as possíveis combinações de 1 e 0 (2^{NP} , onde NP é o número de pontos das curvas E_{DFT} e E_{bnd} (ou $E_{bnd} + E_{SCC}$), até o ponto de interseção IP , que serão ajustados por polinômio) necessárias para encontrar a melhor solução do polinômio que descreve a E_{rep} .

A.2 O algoritmo

A descrição do funcionamento do programa *Framework for Automatization of SLAKO Parameterization* (FASP) e o seu algoritmo se encontram na figura A.3. Para ilustrar o funcionamento do programa FASP é descrito nesta seção o procedimento de parametrização

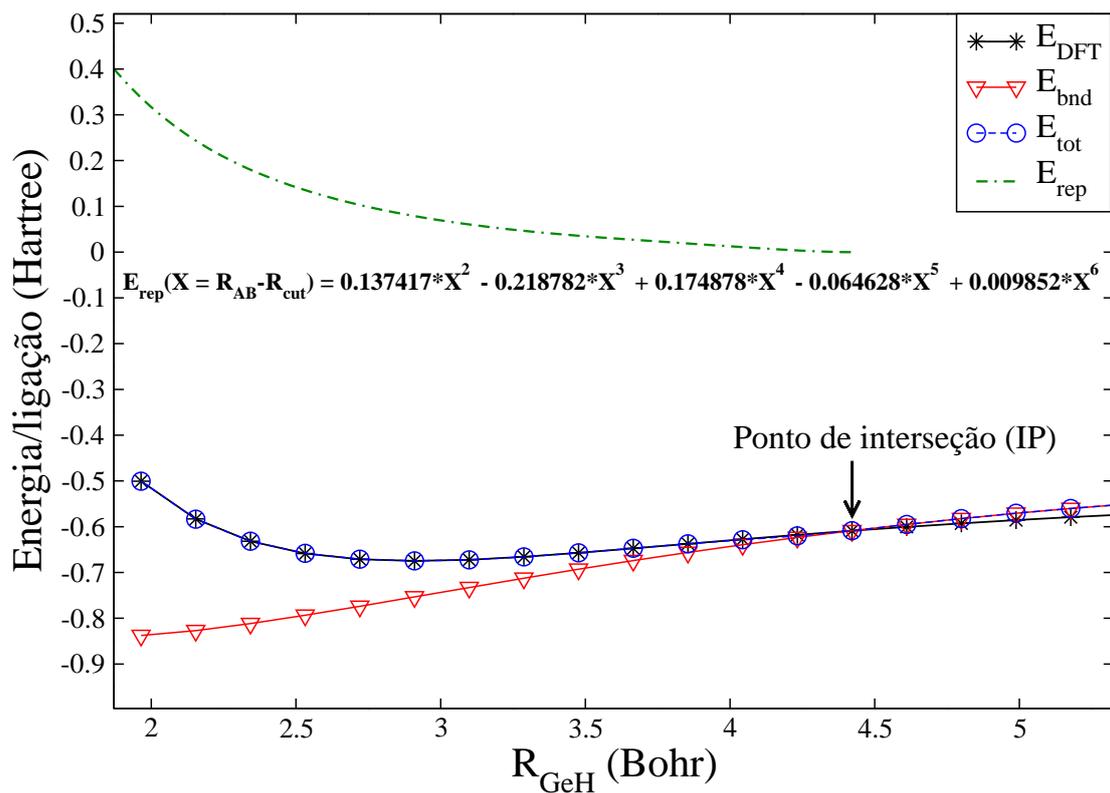


Figura A.1: Gráfico que ilustra o processo de parametrização DFTB da energia de repulsão do par atômico Ge-H pelo qual o modelo usado para construir as curvas E_{DFT} (energia DFT) e E_{bnd} (energia de banda) foi a molécula GeH_4 . A energia de repulsão é: $E_{rep}(X = R_{Ge-H} - R_{cort}) = E_{DFT}(X) - E_{bnd}(X)$. E_{tot} é a energia total DFTB: $E_{bnd} + E_{rep}$.

```

1 14 6 0. 9. 0.01
14 1 1 0.0 0.0
1 1 0.0 0.0
1 1 0.0 0.0
1.0 1.964818 -0.500477 -0.837624
0.0 2.153790 -0.582978 -0.826967
1.0 2.342762 -0.631674 -0.811615
0.0 2.531734 -0.658557 -0.793496
0.0 2.720706 -0.671240 -0.773819
1.0 2.909678 -0.674695 -0.753403
0.0 3.098650 -0.672120 -0.732841
0.0 3.287622 -0.665733 -0.712567
1.0 3.476594 -0.657113 -0.692892
0.0 3.665566 -0.647384 -0.674035
1.0 3.854538 -0.637292 -0.656139
0.0 4.043510 -0.627322 -0.639284
0.0 4.232482 -0.617754 -0.623493
1.0 4.421454 -0.608752 -0.608752

```

Figura A.2: O arquivo de entrada (*input*) do programa FIT usado para parametrizar a energia de repulsão (E_{ref}) do par atômico Ge-H. A primeira coluna apresenta os pontos considerados (1 – ligado) e desconsiderados (0 – desligado) da curva de energia DFT (E_{DFT}) e de banda (E_{bnd}) que serão usados no ajuste polinomial da energia de repulsão ($E_{rep} = E_{DFT} - E_{bnd}$), a segunda coluna é a distância interatômica Ge-H, a terceira e quarta colunas são, respectivamente, as energias E_{DFT} e E_{bnd} por ligação Ge-H. A unidade das energias é o Hartree e das distâncias o Bohr.

DFTB do par atômico Ge-H usando o programa FASP. O modelo usado para construir as curvas E_{DFT} e E_{bnd} foi a molécula GeH_4 , como mostrado na figura A.1. A unidade das energias é o Hartree e das distâncias o Bohr.

A figura A.4 mostra em detalhes o *input* completo e as informações necessárias para rodar o programa FASP:

- A primeira informação é o endereço do diretório set-weights, que é um banco de dados que contém os arquivos nomeados set-NP, onde NP é o número total de pontos presentes na curva de energia de repulsão ($E_{rep} = E_{DFT} - E_{bnd}$) a ser ajustada por polinômio. Por exemplo, se a curva E_{rep} têm 10 pontos, o número total de combinações dos pontos da curva E_{rep} a serem considerados (1 – ligado) ou desconsiderados (0 – desligado) no ajuste polinomial é 2^{10} (1024). Porém, existem algumas regras que nos permite filtrar as possíveis combinações dos pontos ligados (1) e desligados (0) da curva. Por exemplo, a configuração 1111111111 significa que todos os pontos

da curva E_{rep} serão considerados no ajuste polinomial. Por outro lado, se tivermos 0000000000, isso mostra que nenhum ponto será considerado no ajuste polinomial, o que não faz o menor sentido. Então, nós consideramos nessa filtragem no máximo 40 % de zeros. Levando em consideração ainda esse exemplo, nós podemos ter no máximo 4 zeros distribuídos num espaço de 10 pontos presentes na curva E_{rep} . Uma segunda filtragem é considerar no máximo 2 pontos desligados consecutivos numa certa curva de repulsão. Pensando nessas duas condições de filtragem das combinações de 1 e 0, foi construído o banco de dados set-weight que, também, foi programado em Python. Como há várias possibilidades de combinações de 1 e 0, preferimos optar em escrever esses números em arquivos (pensando em um banco de dados) ao invés de recalcularmos essas sequências em cada simulação da parametrização da energia de repulsão pois o custo computacional para gerar as sequências de 1 e 0 é muito mais alto que a leitura de arquivos². O atual banco de dados set-weight contém os arquivos (set-NP) que apresentam as sequências de 1 e 0 referentes aos possíveis números de pontos (NP) presentes na curva E_{rep} que vai de 3 a 25. O número de combinações de 1 e 0 para $NP = 25$, levando em consideração o filtro, é 2.555.712. Sem o filtro, o número de combinações de 1 e 0 é 2^{25} (33.554.432), ≈ 13 vezes maior.

- A segunda informação é a característica do par atômico a ter a energia de repulsão (E_{rep}) parametrizada: homonuclear ou heteronuclear.
- A terceira informação é o nome do(s) arquivo(s) SLAKO(s) que deve ser apenas um arquivo se a parametrização é referente a um par atômico homonuclear e dois se a parametrização é referente a um par atômico heteronuclear.
- A quarta informação é a tolerância $T_{(R_{cort}-IP)}$ que é definida como $|R_{cort} - IP|$ e a tolerância do valor do *misfit* do polinômio (T_{misfit}), respectivamente;
- A quinta informação é a palavra chave que determina o algoritmo de busca das combinações dos pontos 1 e 0 responsáveis por considerar ou não certo ponto da curva de E_{rep} a ser usado no ajuste polinomial. *all* significa que todas as combinações de 1 e 0 presentes num certo arquivo set-NP serão testadas para ver se é atingido

²Essa técnica computacional é chamada de *tabulation* ou *memoization*. Ela é usada para se evitar operações ou cálculos computacionais redundantes, reduzindo conseqüentemente o custo computacional. Exemplos e mais detalhes sobre essa técnica de programação são encontrados nas páginas 53 e 64 da referência [184].

os critérios $T_{(R_{cort-IP})}$ e T_{misfit} e, então, o programa FASP seleciona as 5 melhores combinações de 1 e 0 que geram os melhores ajustes polinomiais para um certo ponto de interseção (IP). *first* significa que assim que as tolerâncias $T_{(R_{cort-IP})}$ T_{misfit} do ajuste polinomial forem satisfeita pela primeira vez, o programa para imediatamente e apresenta essa única solução, nenhuma outra combinação de 1 e 0 é investigada. Finalmente, *random* significa que a busca das possíveis *n-configurations* de 1 e 0 escritas no arquivo set-NP é feita aleatoriamente, no final é apresentada as 5 melhores soluções dos ajustes polinomiais.

- A sexta informação é a sequência de pontos de interseção das curva E_{DFT} e E_{bnd} que se deseja encontrar o melhor ajuste polinomial.

Depois de fornecida todas as informações do *input* do programa FASP (etapa 1 do diagrama da figura A.3), o programa FASP inicia a busca de todas as possíveis combinações dos pontos da energia de repulsão (E_{rep}) que serão considerados (1) ou não (0) no ajuste polinomial, etapa 2 do diagrama da figura A.3. Depois disso, o programa FASP escolhe os melhores ajustes polinomiais da curva E_{rep} dentro dos critérios de tolerância (etapa 3 do diagrama da figura A.3). Se a tolerância do ajuste dos polinômios foram atingidas para as combinações de 1 e 0, o programa FASP é terminado, caso contrário, é necessário mudar o valor das tolerâncias $T_{(R_{cort-IP})}$ e T_{misfit} voltando, então, à etapa 1 (*input*).

O programa FASP faz interface com o programa FIT, onde o *input* e o *output* do último é manipulado, adequadamente pelo programa FASP, para buscar o melhor ajuste polinomial para um conjunto de combinações de 1 e 0. Para cada combinação de 1 e 0 o programa FIT é executado e o resultado é interpretado pelo programa FASP. Basicamente, o programa FASP trabalha, a todo momento, iterativamente, com a edição do arquivo A.2 e a execução do programa FIT para cada combinação de 1 e 0 obtida pelo banco de dados set-weights. A figura A.2 é o arquivo de entrada do programa FIT cuja combinação de 1 e 0 é 10100100101001, que foi aquela que proporcionou o melhor ajuste polinomial da E_{rep} : $T_{(R_{cort-IP})}$ igual a 0,001454 Bohr e T_{misfit} igual a $7,709938 \cdot 10^{-25}$ para o ponto de interseção (IP) igual a 4,42 Bohr. Essa busca foi feita automaticamente usando o código FASP.

Finalmente, é importante salientar que a única forma de saber se certa descrição polinomial da energia de repulsão (E_{rep}) é aquela capaz de descrever a geometria dos sistemas moleculares e/ou cristalinos de interesse é através de cálculos DFTB/SCC-DFTB desses sistemas usando o polinômio que descreve a E_{rep} . Nesse caso, se certo polinômio, obtido

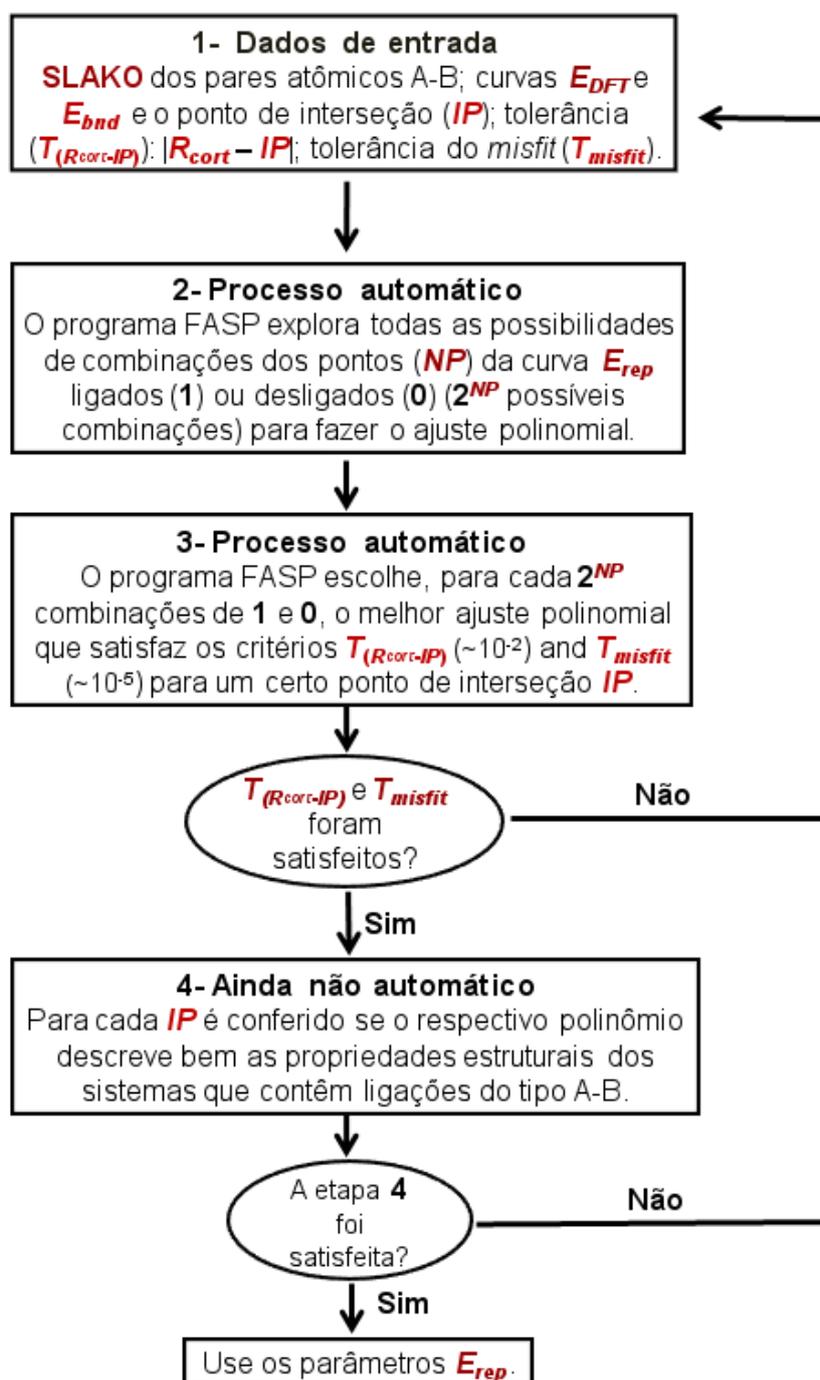


Figura A.3: Algoritmo do programa FASP. E_{DFT} , E_{bnd} e E_{rep} são as energias DFT (referência), de banda e de repulsão, respectivamente. IP é o ponto de interseção das curvas E_{DFT} e E_{bnd} que deve ser no máximo duas vezes a distância de equilíbrio R_{eq} , R_{cort} é o raio de corte do polinômio e $T_{(R_{cort}-IP)}$ é a tolerância definida como a diferença entre R_{cort} e IP . *Misfit* é o erro associado ao ajuste polinomial e T_{misfit} é a sua tolerância usada no programa FASP.

pelo programa FASP par um certo ponto de interseção (IP) das curvas E_{DFT} e E_{bnd} , não descrever bem a geometria dos sistemas desejados, é necessário mudar o ponto de interseção das curvas E_{DFT} e E_{bnd} para aumentar ou diminuir a repulsão do par atômico, por exemplo, Ge-H. Essa etapa de testes dos parâmetros repulsivos DFTB/SCC-DFTB por cálculos DFTB/SCC-DFTB de otimização de geometria ainda é feita manualmente e, num futuro próximo, iremos automatizar, também, essa etapa de testes do processo de parametrização da energia de repulsão DFTB/SCC-DFTB.

```
# Input of the FASP program
# Address of the folder set_weight:
/home/maicon/Documents/Python/DFTB_parameterization.vs5/set_weights/
# Atoms type: "homonuclear" or "heteronuclear":
heteronuclear
# Name of the SLAK0(s) without repulsion:
Ge43dH13.skf H13Ge43d.skf
# Tolerance of the cut radius and misfit:
0.10 1e-6
# Type of selection of the fit points: "all", "first" or "random + n_configurations":
all
# List of interception points:
4.232482
4.421454
4.610426
```

Figura A.4: Arquivo de entrada (*input*) do programa FASP.

O resultado completo da parametrização da energia de repulsão SCC-DFTB dos pares atômicos Ge-X ($X = \text{Ge, O, Al, H}$) feita automaticamente pelo programa FASP se encontra em detalhes no capítulo 3.

Apêndice B

Material complementar. Estudo da estabilidade e das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos de uma e duas paredes de aluminogermanato

Resultados SCC-DFTB das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos *zigzag* (9,0)–(19,0) e *armchair* (5,5)–(11,11) de uma parede de aluminossilicato (imogolita – img-Si). As três orientações dos hidrogênios internos foram consideradas: img-Si-1, img-Si-2 e img-Si-3

Tabela B.1: Número de átomos na célula unitária (N), raio externo (R) em Å, *gap* de energia (BG) em eV e o módulo de Young (Y) em GPa dos nanotubos *zigzag* (9,0)–(19,0) e *armchair* (5,5)–(11,11) de aluminossilicato (img-Si) com as seguintes orientações dos hidrogênios internos: img-Si-1, img-Si-2 e img-Si-3.

	N	R	BG	Y	R	BG	Y	R	BG	Y
<i>zigzag</i>		img-Si-1			img-Si-2			img-Si-3		
(9,0)	252	9,23	10,3	376	9,24	10,3	372	9,24	10,3	374
(10,0)	280	10,00	10,3	372	10,00	10,2	370	10,00	10,3	372
(11,0)	308	10,77	10,3	370	10,78	10,2	367	10,77	10,2	369
(12,0)	336	11,55	10,3	366	11,55	10,2	364	11,55	10,2	367
(13,0)	364	12,32	10,3	363	12,32	10,2	324	12,32	10,2	366
(14,0)	392	13,10	10,3	361	13,10	10,5	351	13,10	10,2	363
(15,0)	420	13,88	10,3	360	13,87	10,5	350	13,88	10,2	360
(16,0)	448	14,65	10,3	358	14,65	10,5	350	14,65	10,2	335
(17,0)	476	15,43	10,3	357	15,42	10,5	349	15,43	10,2	333
(18,0)	504	16,21	10,3	356	16,19	10,5	348	16,20	10,4	347
(19,0)	532	17,00	10,3	355	16,98	10,5	346	16,98	10,4	344
<i>armchair</i>		img-Si-1			img-Si-2			img-Si-3		
(5,5)	140	8,96	10,4	401	8,97	10,4	401	8,96	10,6	401
(6,6)	168	10,30	10,4	391	10,30	10,4	391	10,30	10,6	392
(7,7)	196	11,64	10,4	384	11,64	10,4	384	11,63	10,6	385
(8,8)	224	12,98	10,4	378	12,98	10,4	378	12,97	10,6	378
(9,9)	252	14,33	10,4	373	14,33	10,4	373	14,32	10,5	374
(10,10)	280	15,67	10,4	369	15,67	10,4	369	15,66	10,5	370
(11,11)	308	17,02	10,4	364	17,02	10,4	364	17,00	10,5	366
camada	28		10,1			10,0			10,0	

Resultados SCC-DFTB das propriedades estruturais dos nanotubos de duas paredes de aluminogermanato

Tabela B.2: Raio externo dos nanotubos internos (p,0) (R_{int}) e externos (q,0) (R_{ext}) em Å, distância entre as paredes (d_{par}) em Å e o *gap* de energia (BG) em eV dos nanotubos de duas paredes (p,0)@(q,0) de aluminogermanato.

	SCC-DFTB			
	R_{int}	R_{ext}	d_{par}	BG
(10,0)@(18,0)	10,07	16,33	1,01	8,5
(10,0)@(19,0)	10,16	17,16	1,40	8,5
(10,0)@(20,0)	10,17	17,91	2,16	8,4
(10,0)@(21,0)	10,16	18,73	3,00	8,4
(11,0)@(19,0)	10,83	17,43	1,06	8,5
(11,0)@(20,0)	10,94	17,95	1,42	8,5
(11,0)@(21,0)	10,94	18,70	2,18	8,4
(11,0)@(22,0)	10,93	19,52	3,02	8,4
(12,0)@(20,0)	11,57	18,21	1,05	8,8
(12,0)@(21,0)	11,71	18,73	1,43	8,5
(12,0)@(22,0)	11,71	19,48	2,20	8,5
(12,0)@(23,0)	11,69	20,31	3,05	8,5
(13,0)@(21,0)	12,33	19,00	1,09	8,8
(13,0)@(22,0)	12,46	19,54	1,49	8,5
(13,0)@(23,0)	12,48	20,27	2,22	8,5
(13,0)@(24,0)	12,47	21,09	3,07	8,5
(14,0)@(22,0)	13,10	19,80	1,11	8,8
(14,0)@(23,0)	13,24	20,32	1,51	8,6
(14,0)@(24,0)	13,26	21,06	2,23	8,5
(14,0)@(25,0)	13,24	21,88	3,09	8,5
(15,0)@(23,0)	13,87	20,59	1,14	8,8
(15,0)@(24,0)	14,02	21,11	1,51	8,6
(15,0)@(25,0)	14,03	21,84	2,25	8,5
(15,0)@(26,0)	14,01	22,67	3,11	8,6
(16,0)@(24,0)	14,65	21,40	1,19	8,8
(16,0)@(25,0)	14,80	21,89	1,51	8,6
(16,0)@(26,0)	14,83	22,63	2,25	8,6
(16,0)@(27,0)	14,80	23,46	3,12	8,6

Energia de deformação (E_{def}) dos nanotubos de duas paredes de aluminogermanato (img-Ge) quando os nanotubos internos foram rotacionados e transladados

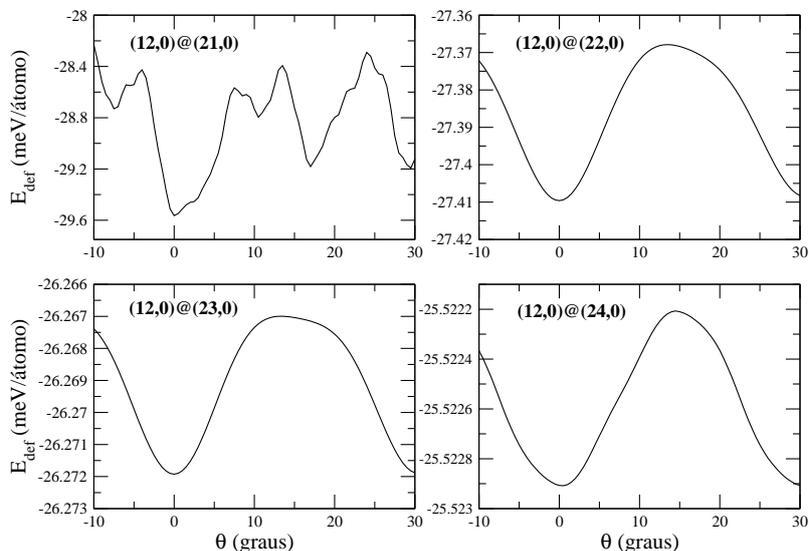


Figura B.1: Energia de deformação (E_{def}) dos nanotubos de duas paredes de aluminogermanato (img-Ge) (12,0)@(21,0), (12,0)@(22,0), (12,0)@(23,0) e (12,0)@(24,0) calculada em função do ângulo de rotação (θ) do nanotubo interno.

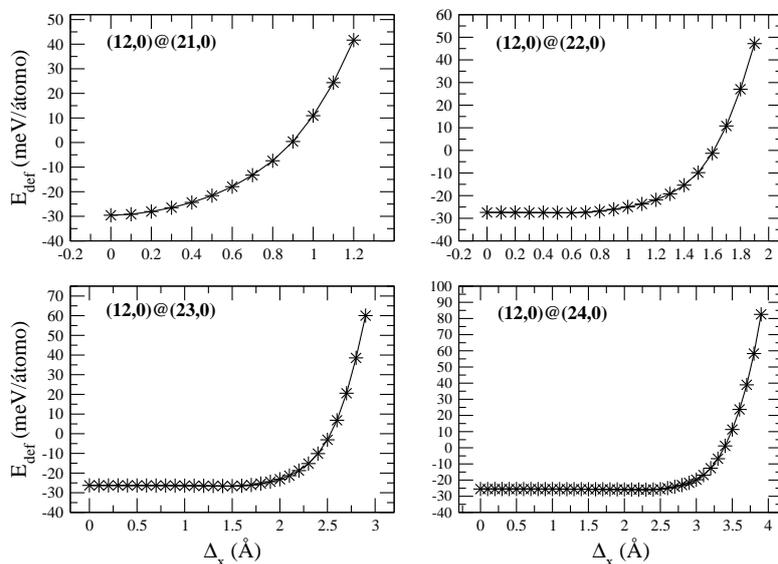


Figura B.2: Energia de deformação (E_{def}) dos nanotubos de duas paredes de aluminogermanato (img-Ge) (12,0)@(21,0), (12,0)@(22,0), (12,0)@(23,0) e (12,0)@(24,0) calculada em função da translação do nanotubo interno (12,0) no sentido do eixo x (Δ_x).

Ajuste da energia de deformação presente nas figuras 6.3 e 6.5 dos nanotubos de uma parede de img-Ge e img-Si e de duas paredes (p,0)@(q,0) de img-Ge, para $q - p = 9$

A equação usada para se fazer o ajuste da energia de deformação foi:

$$E_{def} = \frac{a}{R^2} + \frac{b}{R} + c, \quad (\text{B.1})$$

onde a é dado em (meVÅ²)/átomo, b em (meVÅ)/átomo e c em (meV)/átomo.

Nanotubo de uma parede de aluminosilicato img-Si-1 :

zigzag:

$$E_{def} = \frac{6917,97}{R^2} - \frac{1283,95}{R} + 15,9788 \quad (\text{B.2})$$

armchair:

$$E_{def} = \frac{9455,58}{R^2} - \frac{1563,5}{R} + 27,7114 \quad (\text{B.3})$$

Nanotubo de uma parede de aluminosilicato img-Si-2 :

zigzag:

$$E_{def} = \frac{5978,97}{R^2} - \frac{1085,81}{R} + 6,31392 \quad (\text{B.4})$$

armchair:

$$E_{def} = \frac{9475,13}{R^2} - \frac{1566,48}{R} + 23,0097 \quad (\text{B.5})$$

Nanotubo de uma parede de aluminosilicato img-Si-3 :

zigzag:

$$E_{def} = \frac{6574,47}{R^2} - \frac{1220,83}{R} + 13,1261 \quad (\text{B.6})$$

armchair:

$$E_{def} = \frac{9342,71}{R^2} - \frac{1552,72}{R} + 24,6994 \quad (\text{B.7})$$

Nanotubo de uma parede de aluminogermanato img-Ge-1 :

zigzag:

$$E_{def} = \frac{14377,6}{R^2} - \frac{2172,78}{R} + 47,0589 \quad (\text{B.8})$$

armchair:

$$E_{def} = \frac{11973,9}{R^2} - \frac{1767,63}{R} + 32,5547 \quad (\text{B.9})$$

Nanotubo de uma parede de aluminogermanato img-Ge-2 :

zigzag:

$$E_{def} = \frac{13499,5}{R^2} - \frac{1969,24}{R} + 39,0307 \quad (\text{B.10})$$

armchair:

$$E_{def} = \frac{11969,9}{R^2} - \frac{1766,92}{R} + 32,5125 \quad (\text{B.11})$$

Nanotubo de uma parede de aluminogermanato img-Ge-3 :

zigzag:

$$E_{def} = \frac{13908,6}{R^2} - \frac{2077,22}{R} + 43,5533 \quad (\text{B.12})$$

armchair:

$$E_{def} = \frac{11826,6}{R^2} - \frac{1748,62}{R} + 32,9472 \quad (\text{B.13})$$

Nanotubo de duas paredes de aluminogermanato $(p,0)@(q,0)$ para $q - p = 9$:

zigzag:

$$E_{def} = \frac{32904,9}{R^2} - \frac{3523,3}{R} + 64,9717 \quad (\text{B.14})$$

Propriedades eletrônicas dos nanotubos de uma parede de aluminossilicato

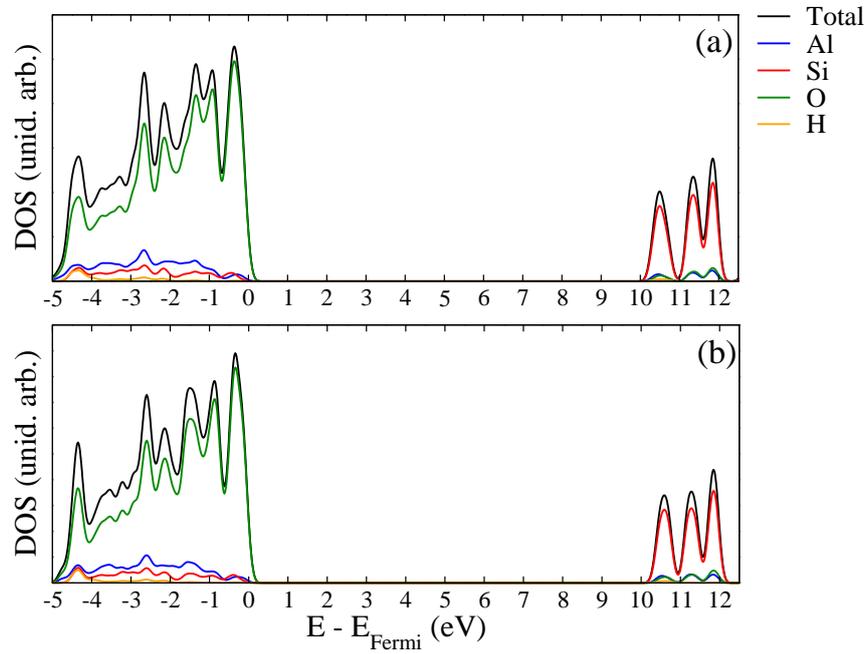


Figura B.3: Densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) dos nanotubos de uma parede de aluminossilicato: *zigzag* (11,0) (a) e *armchair* (7,7) (b). O valor σ da gaussiana usado para calcular o DOS e o PDOS foi 0,1 eV.

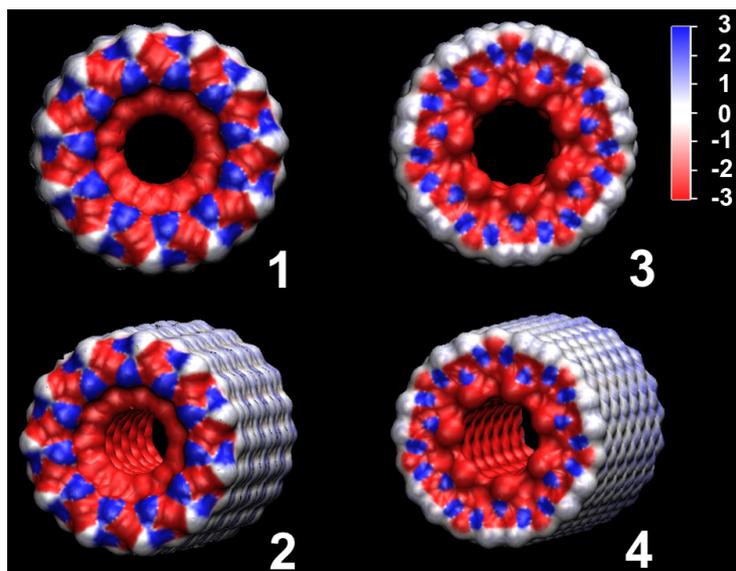


Figura B.4: Mapa de potencial eletrostático dos nanotubos de aluminossilicato: *zigzag* (11,0), visão de frente (1) e diagonal (2); *armchair* (7,7), visão de frente (3) e diagonal (4). As diferentes cores das superfícies indicam: 3,0, 2,0, 1,0, -1,0, -2,0, -3,0 (25,7 mV).

Propriedades eletrônicas do nanotubo de duas paredes (12,0)@(21,0) de aluminogermanato

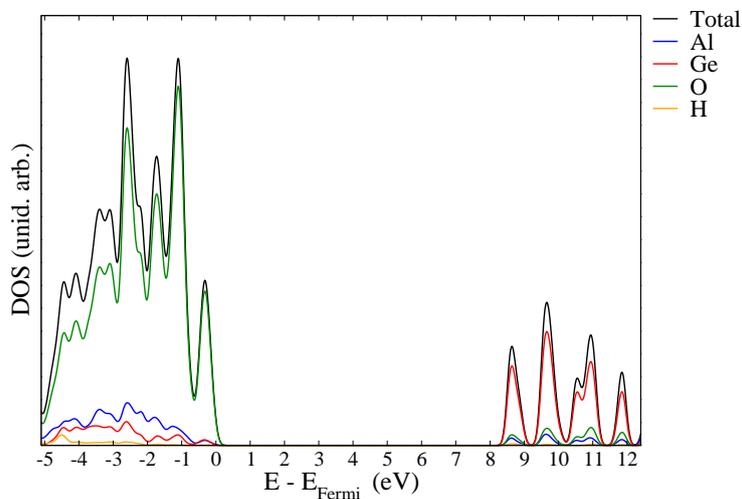


Figura B.5: Densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) do nanotubo de duas paredes de aluminogermanato (12,0)@(21,0). O valor σ da gaussiana usado para calcular o DOS e o PDOS foi 0,1 eV.

Apêndice C

Material complementar. Nanotubos do tipo imogolita: estabilidade e propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos derivados de fósforo e arsênio

Resultados SCC-DFTB das propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas dos nanotubos *zigzag* (9,0)–(19,0) e *armchair* (5,5)–(11,11) do tipo imogolita

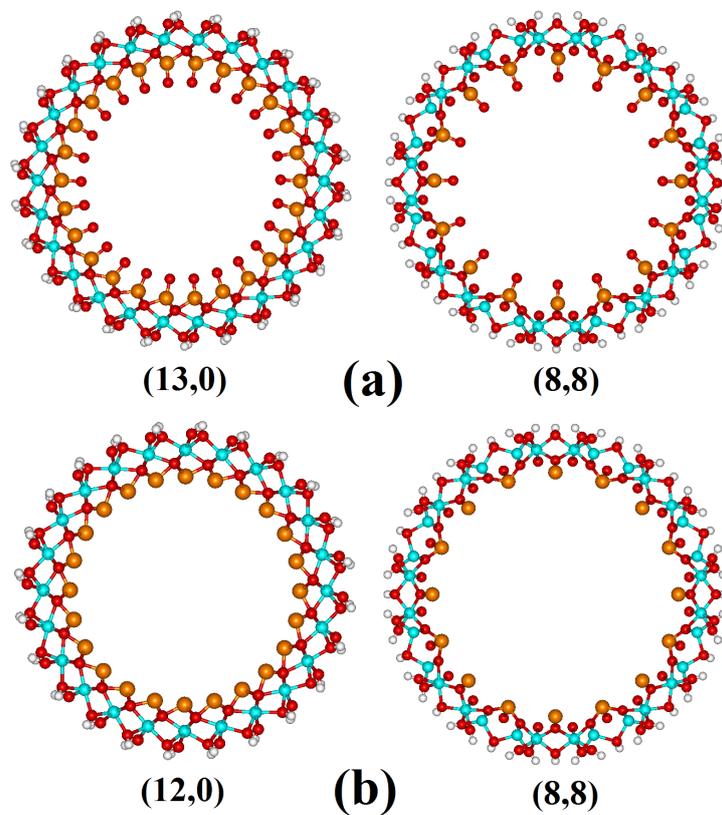


Figura C.1: Nanotubo de aluminofosfato (13,0) e (8,8) (a) e de aluminofosfito (12,0) e (8,8) (b).

Tabela C.1: Raio externo (R), *gap* de energia (BG) e o módulo de Young (Y) dos nanotubos de aluminofosfato *zigzag* (n,0) e *armchair* (n,n).

Tipo	R (Å)	BG (eV)	Y (GPa)
<i>zigzag</i>			
(9,0)	8,90	10,1	364
(10,0)	9,66	10,0	362
(11,0)	10,44	10,0	360
(12,0)	11,21	10,0	358
(13,0)	11,99	9,9	357
(14,0)	12,77	9,9	356
(15,0)	13,55	9,9	356
(16,0)	14,33	9,9	355
(17,0)	15,11	9,9	354
(18,0)	15,89	9,9	353
(19,0)	16,67	9,9	352
<i>armchair</i>			
(6,6)	9,96	10,1	386
(7,7)	11,30	10,0	377
(8,8)	12,65	10,0	369
(9,9)	14,00	10,0	364
(10,10)	15,36	9,9	359
(11,11)	16,71	9,9	356
(12,12)	18,07	9,9	354
(13,13)	19,42	9,9	352
(14,14)	20,78	9,9	350
(15,15)	22,13	9,9	350
camada		9,6	

Tabela C.2: Raio externo (R), *gap* de energia (BG) e o módulo de Young (Y) dos nanotubos de aluminofosfito *zigzag* (n,0) e *armchair* (n,n).

Tipo	R (Å)	BG (eV)	Y (GPa)
<i>zigzag</i>			
(9,0)	9,19	5,3	393
(10,0)	9,96	5,3	396
(11,0)	10,73	5,3	396
(12,0)	11,50	5,3	396
(13,0)	12,28	5,3	395
(14,0)	13,05	5,3	392
(15,0)	13,83	5,3	392
(16,0)	14,61	5,3	396
(17,0)	15,39	5,2	389
(18,0)	16,17	5,2	388
(19,0)	16,95	5,2	387
<i>armchair</i>			
(6,6)	10,26	5,2	414
(7,7)	11,60	5,2	410
(8,8)	13,33	5,2	331
(9,9)	14,29	5,2	406
(10,10)	15,64	5,2	401
(11,11)	16,99	5,2	397
(12,12)	18,34	5,2	392
(13,13)	19,69	5,2	388
(14,14)	21,05	5,2	397
(15,15)	22,40	5,1	387
camada		5,2	

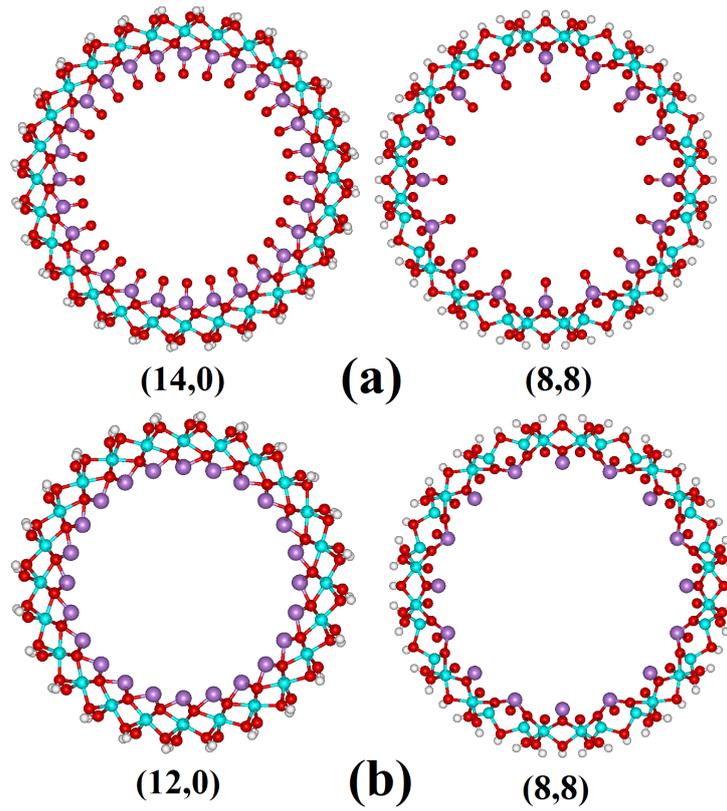


Figura C.2: Nanotubo de aluminioarsenato (14,0) e (8,8) (a) e de aluminioarsenito (12,0) e (8,8) (b).

Tabela C.3: Raio externo (R), *gap* de energia (BG) e o módulo de Young (Y) dos nanotubos de aluminoarsenato *zigzag* (n,0) e *armchair* (n,n).

Tipo	R (Å)	BG (eV)	Y (GPa)
<i>zigzag</i>			
(9,0)	9,24	7,3	341
(10,0)	9,99	7,4	341
(11,0)	10,76	7,5	340
(12,0)	11,53	7,5	339
(13,0)	12,29	7,5	339
(14,0)	13,07	7,5	338
(15,0)	13,84	7,5	338
(16,0)	14,61	7,5	337
(17,0)	15,39	7,5	337
(18,0)	16,16	7,5	337
(19,0)	16,94	7,5	337
<i>armchair</i>			
(6,6)	10,28	7,2	361
(7,7)	11,61	7,3	357
(8,8)	12,95	7,3	352
(9,9)	14,29	7,7	348
(10,10)	15,62	7,4	345
(11,11)	16,97	7,4	343
(12,12)	18,31	7,4	341
(13,13)	19,66	7,4	340
(14,14)	21,00	7,4	339
(15,15)	22,35	7,4	338
camada		7,5	

Tabela C.4: Raio externo (R), *gap* de energia (BG) e o módulo de Young (Y) dos nanotubos de alúminoarsenito *zigzag* (n,0) e *armchair* (n,n).

Tipo	R (Å)	BG (eV)	Y (GPa)
<i>zigzag</i>			
(9,0)	9,21	4,9	407
(10,0)	9,97	4,9	409
(11,0)	10,74	4,9	411
(12,0)	11,51	4,9	412
(13,0)	12,29	4,9	413
(14,0)	13,06	4,9	414
(15,0)	13,84	4,9	415
(16,0)	14,62	4,8	415
(17,0)	15,40	4,8	416
(18,0)	16,18	4,8	416
(19,0)	16,96	4,8	417
<i>armchair</i>			
(6,6)	10,28	4,8	449
(7,7)	11,61	4,8	447
(8,8)	12,96	4,8	443
(9,9)	14,30	4,8	440
(10,10)	15,65	4,8	437
(11,11)	17,01	4,8	434
(12,12)	18,37	4,8	431
(13,13)	19,72	4,8	429
(14,14)	21,07	4,8	427
(15,15)	22,43	4,8	426
camada		4,7	

Energia de deformação (E_{def}) dos nanotubos de *zigzag* e *armchair* do tipo imogolita

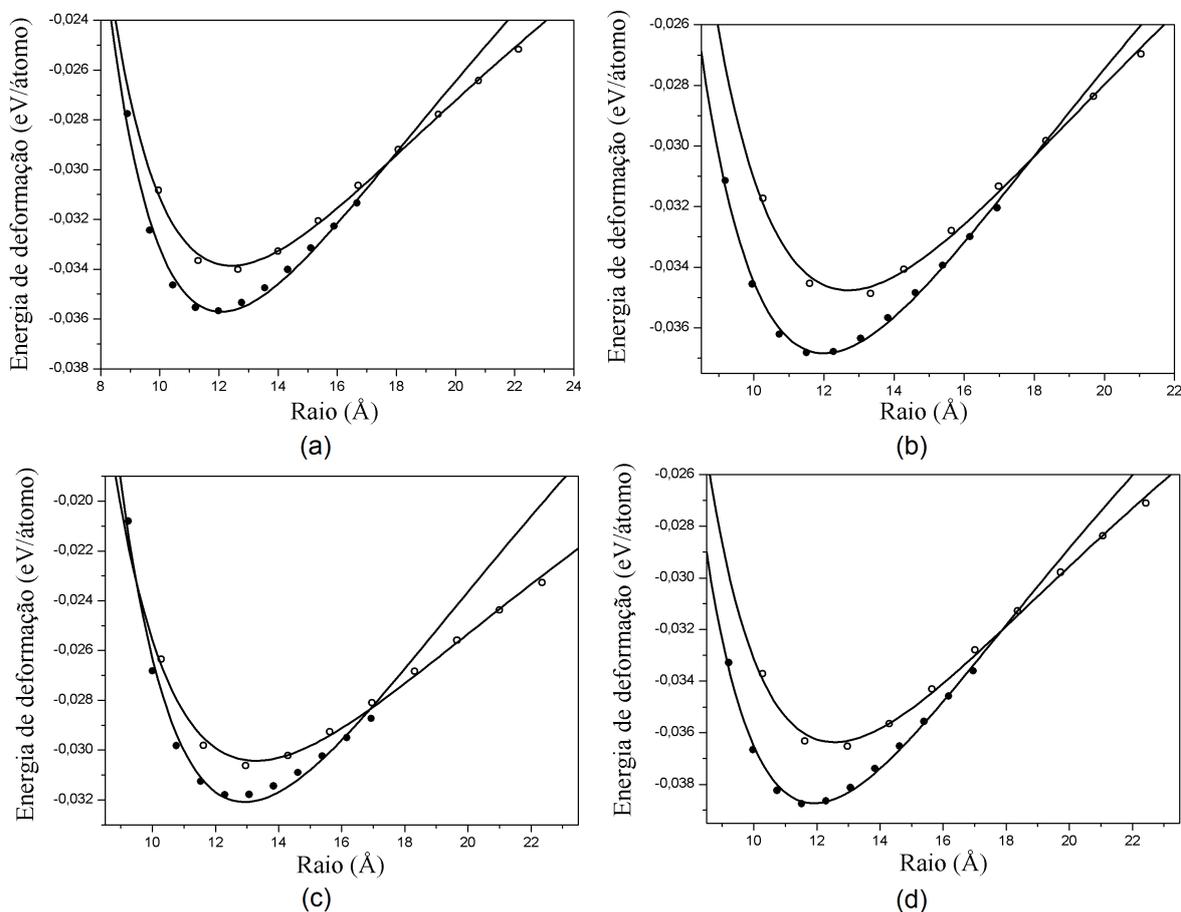


Figura C.3: Energia de deformação por átomo em função do raio externo dos nanotubos (n,0) (círculo fechado) e (n,n) (círculo aberto) de: (a) aluminofosfato (coeficientes ajustados: $a = 8,45$ ($\text{eV}\text{\AA}^2$)/átomo, $b = -1,41$ ($\text{eV}\text{\AA}$)/átomo); (b) aluminofosfito (coeficientes ajustados: $a = 11,27$ ($\text{eV}\text{\AA}^2$)/átomo, $b = -1,74$ ($\text{eV}\text{\AA}$)/átomo); (c) aluminioarsenato (coeficientes ajustados: $a = 8,61$ ($\text{eV}\text{\AA}^2$)/átomo, $b = -1,43$ ($\text{eV}\text{\AA}$)/átomo); (d) aluminioarsenito (coeficientes ajustados: $a = 8,57$ ($\text{eV}\text{\AA}^2$)/átomo, $b = -1,28$ ($\text{eV}\text{\AA}$)/átomo).

Propriedades eletrônicas dos nanotubos do tipo imogolita

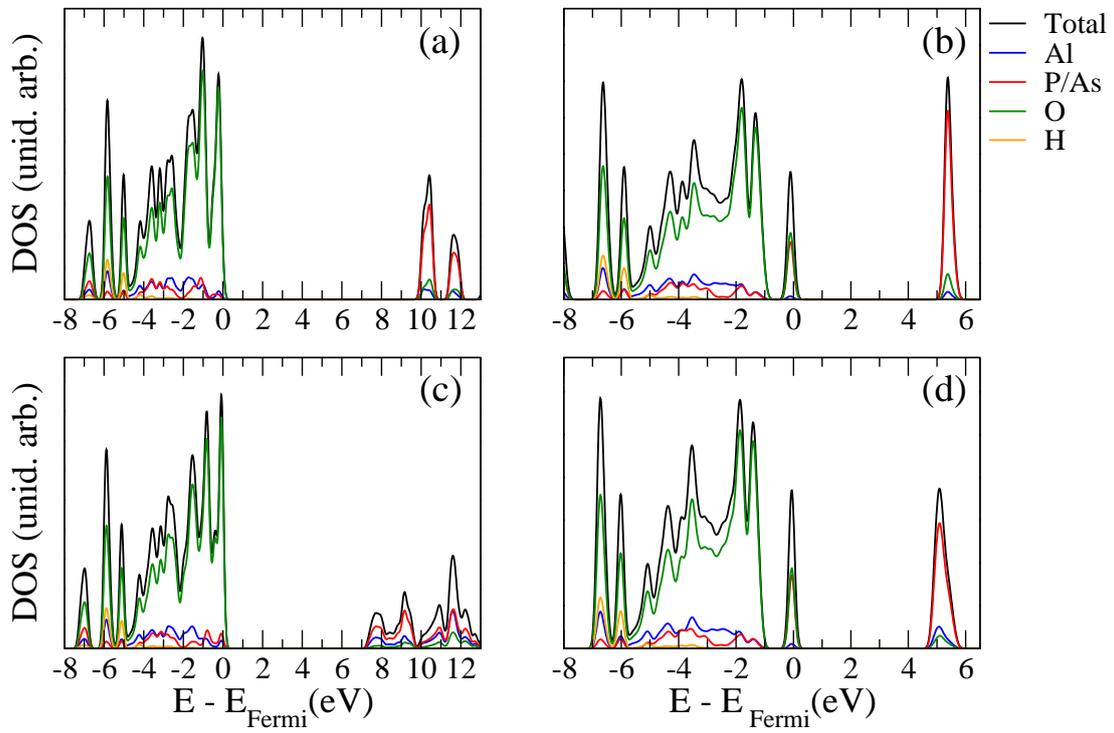


Figura C.4: Densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) dos nanotubos *zigzag* de: aluminofosfato (a); aluminofosfito (b); aluminoarsenato (c); aluminoarsenito (d). Cor das linhas: preto, DOS total; azul, PDOS do Al; vermelho, PDOS do P ou As; verde, PDOS do O; laranjado, PDOS do H. O valor σ da gaussiana usado para calcular o DOS e o PDOS foi 0,1 eV.

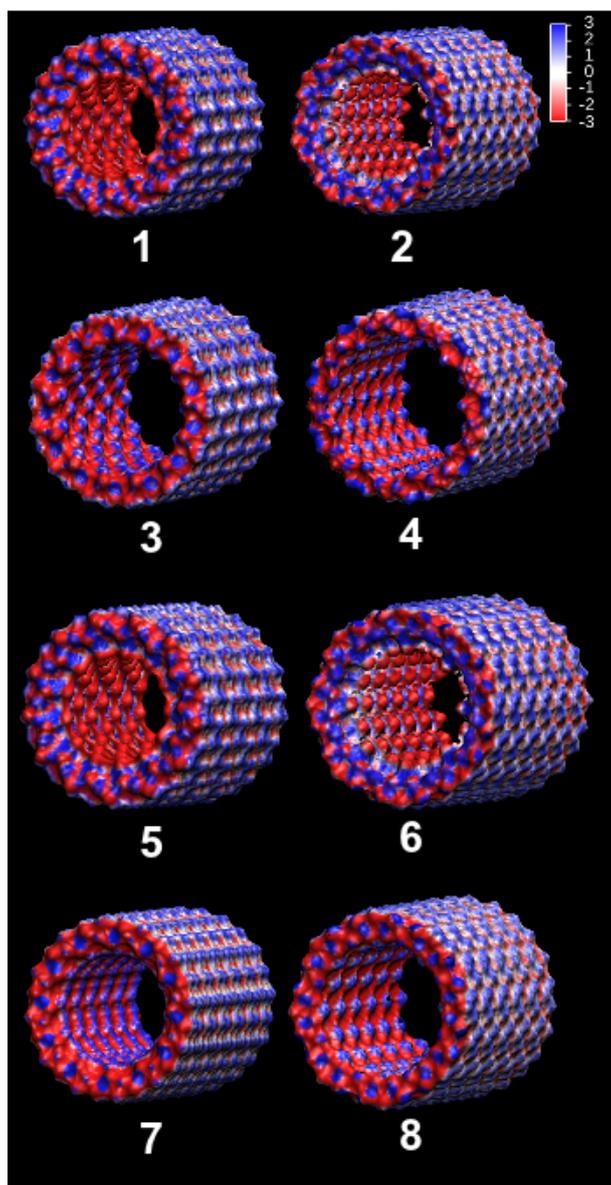


Figura C.5: Mapa de potencial eletrostático dos diferentes nanotubos *zigzag* e *armchair* do tipo imogolita: aluminofosfato (13,0) (1) e (8,8) (2); aluminofosfito (12,0) (3) e (8,8) (4); aluminoarsenato (14,0) (5) e (8,8) (6); aluminoarsenito (12,0) (7) e (8,8) (8). As diferentes cores das superfícies indicam: 3,0, 2,0, 1,0, -1,0, -2,0, -3,0 (25,7 mV).

Apêndice D

Curriculum

D.1 Formação acadêmica

- 1) Graduação em Licenciatura Química pela Universidade de Itaúna. 2003-2006.
- 2) Mestrado em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Área: Físico-química. Orientador: Amary Cesar. Órgão Financiador: CNPQ. 2007-2009.
- 3) Candidato a Doutorado em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Área: Química Inorgânica. Orientador: Hélio Anderson Duarte. Órgão Financiador: CNPQ. 2009-20012.

D.2 Doutorado Sanduíche na Universidade de Jacobs, Bremen, Alemanha

O doutorado Sanduíche na Universidade de Jacobs, financiado pela CAPES (projeto PROBRAL), ocorreu no período de maio a setembro de 2011 (4 meses) sob a orientação do professor Thomas Heine. Nesse período eu trabalhei com o novo processo de parametrização DFTB/SCC-DFTB que eles estão desenvolvendo em parceria com a SCM (projeto QUASINANO). Além disso, eu participei de reuniões de grupo e de palestras e discussões sobre programação orientada a objetos ministradas pelo programador da SCM envolvido no projeto QUASINANO, Stefano Borini. Além disso, eu ainda participei de workshops (deMon development workshop), escola de verão na Universidade de Jacobs (Computer Simulations on Nanotechnology for Environment) e seminários na Noruega (15th Euro-

pean Seminar on Computational Methods in Quantum Chemistry). Essa experiência foi de fundamental importância para a minha formação acadêmica e cultural.

D.3 Artigos publicados, aceitos ou submetidos

1) Maicon P. Lourenço; Claudio de Oliveira; Augusto F. Oliveira; Luciana Guimarães; Hélio A. Duarte. Structural, Electronic, and Mechanical Properties of Single-Walled Chrysotile Nanotube Models. *Journal of physical chemistry C*, 116:9405-9411, 2012.

2) Mauricio Chagas da Silva; Egon C. dos Santos; Maicon Pierre Lourenço; Hélio A. Duarte. Structural, mechanical and electronic properties of nano-fibriform silica and its organic functionalization by dimethyl silane: a SCC-DFTB approach. *Journal of Molecular Modeling*, 1610:1, 2012.

3) Luciana Guimarães, Yuri Nunes Pinto, Maicon P. Lourenço, Hélio A. Duarte. Imogolite-like Nanotubes: Structure, Stability, Electronic and Mechanical Properties of the Phosphorous and Arsenic Derivatives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15:4303-4309, 2013.

D.4 Capítulo de livro publicado

1) Hélio A. Duarte ; Maicon P. Lourenço; Thomas Heine ; Luciana Guimarães. Clay Mineral Nanotubes: Stability, Structure and Properties. Editor: Alessio Innocenti; Norlida Kamarulzaman. *Stoichiometry and Materials Science - When Numbers Matter*. InTech, 2012.

D.5 Trabalhos apresentados em congresso

D.5.1 Apresentações na forma de pôster

1) Maicon P. Lourenço; Amary Cesar. Estruturas eletrônicas das espécies heterobimetálicas LaGa e LaZn. 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia, Congresso.

2) Maicon P. Lourenço; Amary Cesar. Cálculos de Propriedades Espectroscópicas e Eletrônicas das Espécies Heterobimetálicas LnGa (Ln=La, Ce, Eu, Yb). XXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Belo Horizonte, UFMG, Congresso.

3) Maicon P. Lourenço; Amary Cesar. Cálculos Relativísticos da Espécie Heterobimetálica LaGa Utilizando Pseudopotencial Relativístico e o Método de Douglas-Kroll. XXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-MG, 2008, Belo Horizonte, UFMG, Congresso.

4) Mateus Gouvea; Maicon P. Lourenço; Luciana Guimarães; Hélio A. Duarte. Mecanismo de formação da Imogolita e da Gibbsita - Um estudo SCC-DFTB. XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2009, Poços de Caldas, Congresso.

5) Maicon P. Lourenço; Claudio de Oliveira; Augusto F. Oliveira; Luciana Guimarães; Hélio A. Duarte. Stability, Electronic and Mechanical Properties of Chrysotile - a SCC-DFTB Study. Wilhelm and Else Heraeus Summer School on Computer Simulations on Nanotechnology for the Environment, 2011, Bremen, Escola de verão.

6) Maicon P. Lourenço; Claudio de Oliveira; Augusto F. Oliveira; Luciana Guimarães; Hélio A. Duarte. A SCC-DFTB Study of Chrysotile Nanotube. 15th European Seminar on Computational Methods in Quantum Chemistry, 2011, Oscarborg Fortress, Drobak, Workshop.

7) Egon C. dos Santos; Maicon P. Lourenço; Mauricio Chagas da Silva; Hélio A. Duarte. Stability and electronic, structural and mechanical properties of functionalized silica nanotubs. A SCC-DFTB study. XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2011, Ouro Preto, Congresso.

8) Maicon P. Lourenço; Hélio A. Duarte. A SCC-DFTB parameterization of Ni-X (X = Ni, O, Si, H) atomic pairs for crystals and related systems. XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2011, Ouro Preto, Congresso.

9) Maicon P. Lourenço; Claudio de Oliveira; Hélio A. Duarte. FASP – A Scripting Framework for Automatization of Slater-Koster File Parameterization. 12th Sostrup Summer School in Quantum Chemistry and Molecular Properties, 2012, Ry, Aarhus University, Escola de verão.

D.5.2 Apresentações orais

1) Maicon P. Lourenço; Stability Electronic and Mechanical Properties of Kaolinite: A Density Functional Tight-Binding (DFTB) Study. Computational Chemistry and Physics at the Nanoscale (CCPN09), 2009, Ouro Preto, Technische Universität Dresden, Escola de inverso.

2) M. P. Lourenço; L. Guimarães, A. F. Oliveira, C. de Oliveira, M. Gouvea, H. A. Duarte. SCC-DFTB Study of Chrysotile Nanotubes. IX Encontro da SBPMat, 2010, Ouro Preto, Congresso.

3) Maicon P. Lourenço; Claudio de Oliveira; Augusto F. Oliveira; Luciana Guimarães; Hélio A. Duarte; Stability, Electronic and Mechanical Properties of Chrysotile – a SCC-DFTB Study. XI deMon developers workshop, 2011, Bremen, Jacobs University, Workshop.

D.6 Participação de escolas e cursos

1) Computational Chemistry and Physics at Nanoscale (CCPN09), 2009; Ouro Preto, MG, Brasil. Carga horária: 120h. Technische Universität Dresden.

2) Computer Simulations on Nanotechnology for Environment, 2011; Bremen, Alemanha. Carga horária: 64h. Jacobs University Bremen.

3) Sostrup Summer School in Quantum Chemistry, 2012; Himmelbjerget, Dinamarca. Carga horária: 60h. Aarhus University.

D.7 Alguns *softwares* desenvolvidos

1) Maicon P. Lourenço, Guilherme F. Lima, Júlio C. S. da Silva, Helio A. Duarte. GPQIT-HF/DFT/Xalfa: esse é um programa educacional escrito em Fortran 90 que resolve as equações Hartree-Fock-Roothaan, Kohn-Sham (funcional de XC: VWN) e o método $X\alpha$ para qualquer núcleo atômico contendo 2 elétrons e orbitais esféricos; 2009.

2) Maicon P. Lourenço, Claudio de Oliveira, Helio A. Duarte. FASP – *Framework for Automatization of SLAKO Parameterization*: esse programa foi escrito em Python usando o paradigma de programação orientado a objetos. O objetivo é a automatização do processo de parametrização da energia de repulsão E_{rep} do método DFTB/SCC-DFTB; 2011.

3) Maicon P. Lourenço, Helio A. Duarte. PyDFTB: esse é um programa educacional escrito em Python usando o paradigma de programação orientado a objetos que faz cálculos DFTB/SCC-DFTB. Esse programa pode ser usado para aqueles interessados em entender o método DFTB/SCC-DFTB em termos numéricos e, também, como funciona um programa de estrutura eletrônica usando apenas um determinante de Slater de um modo geral; 2012.