



Universidade Federal de Goiás  
**Instituto de Física**

MURILO BENEDITO MARTINS FERREIRA

**Estudo de propriedades estruturais e  
espectroscópicas de nanotubos de  
carbono usando teoria do funcional  
da densidade.**

Goiânia  
2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE FÍSICA

## TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE GRADUAÇÃO NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio do Repositório Institucional (RI/UFG), regulamentado pela Resolução CEPEC no 1240/2014, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei no 9.610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo dos Trabalhos de Conclusão dos Cursos de Graduação disponibilizado no RI/UFG é de responsabilidade exclusiva dos autores. Ao encaminhar(em) o produto final, o(s) autor(a)(es)(as) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

### 1. Identificação do Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação (TCCG)

Nome completo do autor: **Murilo Benedito Martins Ferreira.**

Título do trabalho: **Estudo de propriedades estruturais e espectroscópicas de nanotubos de carbono usando teoria do funcional da densidade.**

### 2. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador) Concorda com a liberação total do documento [ X ] SIM [ ] NÃO<sup>1</sup>

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante: a) consulta ao(à)(s) autor(a)(es)(as) e ao(à) orientador(a); b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo do TCCG. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

#### Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro.

**Obs.: Este termo deve ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.**



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio De Castro, Professor do Magistério Superior**, em 02/02/2024, às 11:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Murilo Benedito Martins Ferreira, Discente**, em 02/02/2024, às 11:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4357671** e o código CRC **AE972F5D**.

---

**Referência:** Processo nº 23070.025227/2023-34

SEI nº 4357671

MURILO BENEDITO MARTINS FERREIRA

# Estudo de propriedades estruturais e espectroscópicas de nanotubos de carbono usando teoria do funcional da densidade.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Física.

**Área de pesquisa:** Física Atômica e Molecular

**Orientador:** Prof. Dr. Marcos Antônio de Castro

Goiânia  
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Ferreira, Murilo Benedito Martins

Estudo de propriedades estruturais e espectroscópicas de nanotubos de carbono usando teoria do funcional da densidade. [manuscrito] / Murilo Benedito Martins Ferreira. - 2024. 57 f.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antônio de Castro.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Física, Goiânia, 2024. Bibliografia.

Inclui tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Nanotubos de carbono. 2. Teoria do Funcional da Densidade. 3. estrutura eletrônica molecular. 4. espectroscopia no infravermelho. I. Castro, Marcos Antônio de, orient. II. Título.

CDU 539



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE FÍSICA

## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 02 dias do mês de fevereiro de 2024, a partir das 9h, no Laboratório de Mídias do Instituto de Física, realizou-se a sessão pública de Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso do estudante do curso de Física, Bacharelado, **Murilo Benedito Martins Ferreira**, matrícula 201607320, para apresentar sua monografia intitulada: “**Estudo de propriedades estruturais e espectroscópicas de nanotubos de carbono usando teoria do funcional da densidade**”. A banca examinadora foi composta pelos professores **Marcos Antônio de Castro** (IF/UFG), **Tertius Lima da Fonseca** (IF/UFG) e **Herbert de Castro Georg** (IF/UFG). A sessão pública de Defesa de TCC foi aberta pelo Presidente da Banca Examinadora, Professor Marcos Antônio de Castro (Orientador), que na sequência passou a palavra para o estudante apresentar sua monografia. Após a exposição, a Banca Examinadora realizou a arguição do estudante. Ao finalizar a arguição, a Banca reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da monografia. A Banca atribuiu ao estudante a nota **9,50**, este foi **APROVADO** na disciplina de TCC. Proclamados os resultados pelo Professor Marcos Antônio de Castro (Presidente), foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos membros da Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio De Castro, Professor do Magistério Superior**, em 02/02/2024, às 10:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tertius Lima Da Fonseca, Professor do Magistério Superior**, em 02/02/2024, às 10:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Herbert De Castro Georg, Professor do Magistério Superior**, em 02/02/2024, às 11:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4349077** e o código CRC **E5EEECF1**.

---

# AGRADECIMENTOS

---

Agradeço a Deus pelo amor e perseverança que me tem concedido. Aos meus pais por todo o apoio e carinho. Aos companheiros de percurso com quem sempre pude aprender mais. Ao LaMCAD/UFG por fornecer os recursos computacionais que possibilitaram este trabalho. E, é claro, ao orientador Prof. Dr. Marcos Antonio de Castro pela paciência e por todo apoio.

*“Porque Deus amou o mundo de tal maneira que deu o seu Filho unigênito, para que todo aquele que nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna. João 3:16”*

– **Jesus Cristo**

---

# RESUMO

---

Nanotubos apresentam propriedades intrigantes e por isso têm sido alvo de muitas investigações, tanto experimentais quanto teóricas. Este trabalho apresentará um estudo sobre propriedades estruturais e espectroscópicas de nanotubos de carbono. O objetivo é investigar como as formas geométricas, frequências vibracionais e outras propriedades que variam com o tamanho e tipo de nanotubo.

**Palavras - chave:** Nanotubos de carbono, Teoria do Funcional da Densidade, estrutura eletrônica molecular, espectroscopia no infravermelho.

---

# ABSTRACT

---

Nanotubes have intriguing properties and therefore have been the target of many investigations, both experimental and theoretical. This work will present a study on the structural and spectroscopic properties of carbon nanotubes. The goal is to investigate how geometric shapes, vibrational frequencies and other properties vary with the size and type of nanotube.

**Key - words:** Carbon nanotubes, Density Functional Theory, Molecular electronic structure, Infrared spectroscopy.

---

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 3.1:</b>	Ilustração do nanotubo CNT53: (a) visão de lado (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de topo (plano ZX). . . . .	32
<b>Figura 3.2:</b>	Ilustração do nanotubo CNT55: (a) visão de lado (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de topo (plano ZX). . . . .	32
<b>Figura 3.3:</b>	Ilustração do nanotubo CNT57: (a) visão de lado (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de topo (plano ZX). . . . .	33
<b>Figura 3.4:</b>	Ilustração do nanotubo CNT54: (a) visão de lado (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de topo (plano ZX). . . . .	34
<b>Figura 3.5:</b>	Ilustração do nanotubo CNT56: (a) visão de lado (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de topo (plano ZX). . . . .	34
<b>Figura 3.6:</b>	Ilustração do nanotubo CNT59: (a) visão de topo (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de lado (plano ZX). . . . .	35
<b>Figura 3.7:</b>	Ilustração do nanotubo CNT58: (a) visão de topo (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de lado (plano ZX). . . . .	36
<b>Figura 3.8:</b>	Ilustração do nanotubo CNT510: (a) visão de topo (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de lado (plano ZX). . . . .	36
<b>Figura 3.9:</b>	Ilustração do nanotubo CNT63: (a) visão de lado (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de topo (plano ZX). . . . .	37
<b>Figura 3.10:</b>	Ilustração do nanotubo CNT65: (a) visão de lado (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de topo (plano ZX). . . . .	38
<b>Figura 3.11:</b>	Ilustração do nanotubo CNT64: (a) visão de topo (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de lado (plano ZX). . . . .	38
<b>Figura 3.12:</b>	Espectro infravermelho do CNT53. . . . .	40
<b>Figura 3.13:</b>	Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT53. . . . .	41
<b>Figura 3.14:</b>	Espectro infravermelho do CNT55. . . . .	41
<b>Figura 3.15:</b>	Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT55. . . . .	42
<b>Figura 3.16:</b>	Espectro infravermelho do CNT57. . . . .	43
<b>Figura 3.17:</b>	Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT57. . . . .	43
<b>Figura 3.18:</b>	Espectro infravermelho do CNT54. . . . .	44
<b>Figura 3.19:</b>	Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT54. . . . .	44

<b>Figura 3.20:</b>	Espectro infravermelho do CNT56. . . . .	45
<b>Figura 3.21:</b>	Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT56. . .	45
<b>Figura 3.22:</b>	Espectro infravermelho do CNT59. . . . .	46
<b>Figura 3.23:</b>	Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT59. . .	46
<b>Figura 3.24:</b>	Espectro infravermelho do CNT58. . . . .	47
<b>Figura 3.25:</b>	Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT58. . .	47
<b>Figura 3.26:</b>	Espectro infravermelho do CNT510. . . . .	48
<b>Figura 3.27:</b>	Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT510. . .	48
<b>Figura 3.28:</b>	Espectro infravermelho do CNT63. . . . .	49
<b>Figura 3.29:</b>	Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT63. . .	49
<b>Figura 3.30:</b>	Espectro infravermelho do CNT65. . . . .	50
<b>Figura 3.31:</b>	Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT65. . .	50
<b>Figura 3.32:</b>	Espectro infravermelho do CNT64. . . . .	51
<b>Figura 3.33:</b>	Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT64. . .	52

---

# LISTA DE TABELAS

---

**Tabela 3.1:** Tabela de caracteres do grupo  $C_{2h}$  . . . . . 39

---

# SUMÁRIO

---

<b>Capítulo 1: Introdução</b>	<b>12</b>
<b>Capítulo 2: Métodos computacionais</b>	<b>14</b>
2.1 Separação de Born-Oppenheimer	15
2.2 Método de Hartree-Fock	16
2.2.1 Princípio variacional	16
2.2.2 Hartree-Fock restrito	20
2.2.3 Equação de Hartree-Fock-Roothaan	21
2.3 Teoria do funcional da densidade	23
2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	24
2.3.2 Método Kohn-Sham (KS)	25
2.3.3 Funcionais de troca-correlação	27
<b>Capítulo 3: Resultados</b>	<b>29</b>
3.1 Propriedades estruturais	29
3.1.1 Grupos pontuais de simetria	30
3.1.2 Nanotubos $C_{2h}$	31
3.1.3 Nanotubos $C_{2v}$	33
3.1.4 Nanotubo $D_{5d}$	33
3.1.5 Nanotubos $D_{5h}$	35
3.1.6 Nanotubos $C_s$	37
3.1.7 Nanotubo $D_{6h}$	37
3.2 Espectroscopia no infravermelho	39
3.2.1 Nanotubos $C_{2h}$	40
3.2.2 Nanotubos $C_{2v}$	42
3.2.3 Nanotubo $D_{5d}$	44
3.2.4 Nanotubos $D_{5h}$	45
3.2.5 Nanotubos $C_s$	48
3.2.6 Nanotubo $D_{6h}$	51
3.2.7 Análises	51
3.3 Conclusão	52

---

# INTRODUÇÃO

---

As nanoestruturas exibem propriedades especiais devido principalmente à relação entre sua área superficial e seu volume. Na nanoescala, as propriedades elétricas e magnéticas, a cor e outros parâmetros podem ser controlados sem alterar as propriedades químicas [1]. As nanoestruturas de carbono são alguns dos principais exemplos. Desde a descoberta do nanoaglomerado de carbono  $C_{60}$  (ou buckyball) em 1985 [2], uma variedade de novas nanoestruturas de carbono foram reveladas [3, 4, 5, 6, 7, 8], como nanotubos de carbono, grafenos de camada única e nanofitas de grafeno [4, 3, 9].

Os nanotubos de carbono (CNTs) são macromoléculas em forma de cilindro com um raio de apenas alguns nanômetros. Eles foram sintetizados experimentalmente pela primeira vez por Iijima [3] em 1991. Eles podem ser categorizados em dois tipos: (1) nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) e (2) nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs).

Na última década, muita atenção tem sido dada aos nanotubos de carbono devido às suas excelentes propriedades eletrônicas [10], mecânicas [11], como resistência à tração e tensão e elasticidade [12, 13], bem como propriedades químicas e térmicas únicas [14].

Devido a essas propriedades, eles foram recentemente aplicados como adsorventes de medicamentos nas indústrias médica e farmacêutica [15, 16, 17]. Além disso, graças às suas propriedades de superfície características e formato semelhante a cápsula e agulha, eles podem encapsular uma variedade de biomoléculas, como drogas e moléculas de DNA. Eles também podem perfurar verticalmente e penetrar na membrana celular através do processo de endocitose [18] e, como transportadores, proteger suas cargas contra riscos ambientais ou impedir a distribuição indesejada de medicamentos anticâncer até atingir o local alvo nos tecidos do corpo.

Os nanotubos com um bandgap na faixa de  $\sim 1,0eV$  emitem luz na faixa do infravermelho próximo [19]. Devido a isso, eles possuem aplicações como dispositivos nanofotônicos e de nanotelecomunicações como LEDs e transistores de efeito de campo [20, 21, 22, 23].

Os nanotubos puros exibem forte capacidade de absorção e dessorção de gases [24, 25]. Assim, eles se tornaram a melhor escolha na fabricação de detectores de gás. Muitos pesquisadores investigaram os nanocompósitos baseados em nanotubos de carbono para detecção de gases com base em diferentes mecanismos de detecção [26].

O objetivo deste trabalho é estudar como as formas geométricas, frequências vibracionais e outras propriedades variam com o tamanho e tipo de nanotubo. Para isso, otimizamos as geometrias de uma série de pequenos nanotubos de carbono do tipo zig-zag com anéis de 10 e 12 átomos. Na sequência, calculamos suas frequências vibracionais. Para este estudo, foram consideradas somente as estruturas em que as frequências calculadas são todas reais. Todos esses passos foram feitos com a ajuda do programa Gaussian 16 [27] e utilizando os recursos computacionais do LaMCAD/UFG.

O trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo 2, fizemos uma revisão teórica do método computacional usado para obter a densidade eletrônica dos nanotubos estudados. Na primeira seção do capítulo, falamos um pouco sobre o método Hartree-Fock e na segunda discutimos sobre o método efetivamente usado neste trabalho, a DFT. Na primeira seção do capítulo 3, após uma revisão de grupos pontuais de simetria, apresentamos as geometrias das estruturas de menor energia dos nanotubos. Na segunda seção discutimos as propriedades do espectro infravermelho dos nanotubos, que são associadas às suas frequências e modos normais de vibração.

CAPÍTULO  
**2**

---

## MÉTODOS COMPUTACIONAIS

---

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades de pequenos nanotubos. De acordo com a mecânica quântica, qualquer informação sobre um sistema pode ser obtida através da sua função de onda [28]. Para encontrar a função de onda de um sistema é preciso resolver a equação de Schrödinger dele. Vamos considerar uma molécula isolada, de forma que o problema se resume a encontrar a solução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$H\Psi = E\Psi. \quad (2.1)$$

O sistema considerado consiste de algumas partículas com carga elétrica positiva (os núcleos dos átomos) e negativa (os elétrons) que interagem através do potencial eletrostático. Com isso, a forma geral para o nosso Hamiltoniano é

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

onde  $m$  é a massa do elétron e  $M_A$  e  $Z_A$  são, respectivamente, a massa e o número atômico do núcleo  $A$ ; por sua vez,  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ ,  $r_{AB}$  é a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$  e  $r_{iA}$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ .

Infelizmente não existe nenhuma técnica para encontrar a solução exata para essa equação. Teremos então que recorrer a um método de cálculo aproximado. O método usado neste trabalho é a DFT que é sigla em inglês para teoria do funcional da densidade (density functional theory). Porém, antes de falarmos da DFT, iremos mostrar um método mais simples e semelhante chamado de Hartree-Fock.

## 2.1 Separação de Born-Oppenheimer

Como discutido anteriormente, resolver a Eq. (2.1) é uma tarefa bastante complicada, pois temos um sistema de partículas, incluindo núcleos e elétrons, que estão todos interagindo uns com os outros.

No entanto, uma simplificação importante é possível devido ao fato de que a massa dos elétrons é muito menor do que a dos núcleos. Isso permite que, em uma primeira aproximação, possamos estudar os movimentos de cada um separadamente. Essa é a chamada *separação de Born-Oppenheimer* [29].

O primeiro passo dela é encontrar a solução da equação eletrônica, dada por

$$H_{\text{elet}} \Phi_{\text{elet}} = E_{\text{elet}} \Phi_{\text{elet}}, \quad (2.3)$$

onde

$$H_{\text{elet}} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.4)$$

é chamado Hamiltoniano eletrônico,  $\Phi_{\text{elet}}$  é uma função de onda que depende somente das coordenadas dos elétrons e  $E_{\text{elet}}$  é a energia eletrônica do sistema.

Usando o fato de que a massa dos elétrons é muito menor que a dos núcleos e que o movimento dos núcleos é muito mais lento do que o dos elétrons podemos escrever uma equação aproximada para os núcleos que tem a forma

$$H_{\text{nuc}} \Phi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Phi_{\text{nuc}}, \quad (2.5)$$

onde

$$H_{\text{nuc}} = - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{\text{elet}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}}. \quad (2.6)$$

O leitor interessado pode encontrar os detalhes da demonstração da *separação de Born-Oppenheimer* no capítulo 3 da referência [30].

Resolvendo a Eq. (2.5) para a função de onda nuclear encontramos os níveis de energia para as vibrações e rotações moleculares, que por sua vez são os fundamentos para muitas formas de espectroscopia, como infravermelho (IR), Raman, microondas, etc.

Por outro lado, a representação dos fenômenos eletrônicos de interesse é geralmente baseada em cálculos realizados na geometria molecular de equilíbrio, isto é, na configuração nuclear que minimiza a energia  $E$ . Isso significa que precisamos resolver a equação eletrônica de Schrödinger para várias configurações nucleares diferentes até encontrar aquela que minimiza a energia.

A partir de agora, nosso foco será encontrar a solução da equação eletrônica de Schrödinger. No entanto, antes de nos aprofundarmos na aproximação de Hartree-Fock em si, vamos simplificar a forma do Hamiltoniano eletrônico usando as coordenadas atômicas. Com isso, suprimindo os subscritos, a equação de Schrödinger eletrônica será

$$\left[ -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] \Phi = E\Phi, \quad (2.7)$$

onde as distâncias são múltiplos do *raio de Bohr*  $a_0$  e a energia é um múltiplo do hartree.

## 2.2 Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock é um dos mais populares e também é a base para muitos métodos relevantes na física molecular. A versão original dele foi criada por Douglas Rayner Hartree, um físico e matemático britânico. Com o auxílio de seu pai, ele realizou cálculos para todos os átomos desde o Hidrogênio até o Argônio ( $Z = 18$ )[31][32], aproximadamente em 1927, uma época em que nem mesmo as calculadoras eletrônicas existiam! Posteriormente, em 1930, o método foi refinado por Vladimir Aleksandrovich Fock, um físico da União Soviética [33]. Isso resultou no método que conhecemos atualmente.

### 2.2.1 Princípio variacional

Para encontrar soluções aproximadas da equação de Schrödinger eletrônica empregaremos o princípio variacional, que afirma que qualquer função de onda tentativa possui uma energia superior ou igual à energia exata (ver seção 5.4 da referência [34] para uma prova). A igualdade só é válida se a função de onda for a função exata.

A energia de uma função de onda normalizada pode ser calculada a partir do valor esperado do operador hamiltoniano

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle . \quad (2.8)$$

A função de onda eletrônica total deve ser antissimétrica, ou seja, deve mudar de sinal quando as coordenadas de dois elétrons são trocadas. Isso ocorre porque os elétrons são férmions com spin  $1/2$ .

Para construir uma função de onda antissimétrica, usamos o determinante de Slater, que é uma matriz cujas colunas são os *spin-orbitais moleculares* e as linhas são as coordenadas dos elétrons. Para o caso geral de  $n$  elétrons e  $n$  *spin-orbitais*, o determinante de Slater é dado na Eq. (2.9).

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_n) & \chi_2(\mathbf{x}_n) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}. \quad (2.9)$$

Os *spin-orbitais moleculares* são funções ortonormais formadas pelo produto de um orbital espacial e uma função de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ). O fato da função de onda Hartree-Fock consistir em um único determinante de Slater implica que a repulsão elétron-elétron é incluída apenas como um efeito médio.

Para derivar as equações de Hartree-Fock é conveniente escrever a função de onda como um operador atuando no produto de spin-orbitais moleculares, assim

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{i=1}^{n!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i \{ \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \chi_3(\mathbf{x}_3) \dots \}, \quad (2.10)$$

onde  $\mathcal{P}_i$  é o operador que gera a  $i$ -ésima permutação dos índices de  $\mathbf{x}$  e  $p_i$  é o número de trocas necessárias para que a  $i$ -ésima permutação volte à forma original  $1, 2, 3, \dots, n$ .

Considere agora que o operador hamiltoniano eletrônico pode ser separado em uma parte onde só aparecem operadores de um elétron e outra de dois elétrons, dadas por

$$H = O_1 + O_2 \quad (2.11)$$

onde a parte de 1 elétron é

$$O_1 = \sum_{i=1}^n h(i), \quad (2.12)$$

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.13)$$

e a parte de 2 elétrons é dada por

$$O_2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.14)$$

Com isso, podemos obter o valor esperado do operador hamiltoniano

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle + \langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle. \quad (2.15)$$

Para o operador de um elétron, o valor médio de  $O_1$  será a soma dos valores médios de  $h(i)$ . Como os elétrons são indistinguíveis todas as parcelas do somatório são iguais, então podemos escrever

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle &= n \int \dots \int \Phi^* h(1) \Phi d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_n \\
&= \frac{n}{n!} \sum_{i=1}^{n!} \sum_{j=1}^{n!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \int \dots \int \mathcal{P}_i \{ \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \dots \} \\
&\quad \times h(1) \mathcal{P}_j \{ \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_n.
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Quando a permutação  $\mathcal{P}_i$  for diferente da  $\mathcal{P}_j$ , elas não irão contribuir para soma por conta da ortogonalidade dos  $\chi$ 's, então

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle &= \frac{1}{(n-1)!} \sum_{i=1}^{n!} \int \dots \int \mathcal{P}_i \{ \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \dots \} \\
&\quad \times h(1) \mathcal{P}_i \{ \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_n.
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Como o operador  $h(1)$  só vai atuar na coordenada  $\mathbf{x}_1$ , então todas as  $(n-1)!$  permutações com o orbital  $\chi_a$  na posição  $\mathbf{x}_1$  serão iguais, assim

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle &= (n-1)! \times \frac{1}{(n-1)!} \sum_{a=1}^n \int \chi_a^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_a(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \\
&= \sum_{a=1}^n \int \chi_a^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_a(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \\
&= \sum_{a=1}^n \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle.
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Para o operador de dois elétrons, devido à indistinguibilidade dos elétrons, o valor médio das  $n(n-1)/2$  parcelas  $ij$  também serão iguais.

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle &= \frac{n(n-1)}{2} \int \dots \int \Phi^* \frac{1}{r_{12}} \Phi d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_n \\
&= \frac{n(n-1)}{2} \times \frac{1}{n!} \sum_{i=1}^{n!} \sum_{j=1}^{n!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \int \dots \int \mathcal{P}_i \{ \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \dots \} \\
&\quad \times \frac{1}{r_{12}} \mathcal{P}_j \{ \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_n.
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Para  $O_1$ , só podíamos ter  $\mathcal{P}_i = \mathcal{P}_j$ . Para operador de dois elétrons, além desse caso podemos ter  $\mathcal{P}_i \neq \mathcal{P}_j$  quando  $\mathcal{P}_j$  troca apenas a coordenada 1 com a 2 da permutação

gerada por  $\mathcal{P}_i$ , podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle &= (n-2)! \times \frac{n(n-1)}{2 \times n!} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \int \int \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \\ &\quad \times \frac{1}{r_{12}} \{ \chi_a(\mathbf{x}_1) \chi_b(\mathbf{x}_2) - \chi_b(\mathbf{x}_1) \chi_a(\mathbf{x}_2) \} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Definindo a notação

$$\langle ij | kl \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \int \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (2.21)$$

podemos escrever

$$\langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \{ \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \}. \quad (2.22)$$

Finalmente, obtemos o valor esperado da energia eletrônica

$$E = \sum_{a=1}^n \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \{ \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \}. \quad (2.23)$$

Agora que sabemos como calcular o valor médio da energia, podemos, enfim, usar o princípio variacional. Nosso objetivo, agora, é encontrar a função de onda que minimiza o funcional:

$$E[\chi] = \sum_{a=1}^n \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \{ \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \}. \quad (2.24)$$

Para isso vamos utilizar a técnica dos multiplicadores de Lagrange com a condição que os spin-orbitais precisam ser ortonormais, ou seja,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0. \quad (2.25)$$

Como resultado, obtemos que os  $\chi_a$  que minimizam esse funcional satisfazem a seguinte equação:

$$\left\{ h(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^n [\mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)] \right\} \chi_a(\mathbf{x}_1) - \sum_{b=1}^n \epsilon_{ba} \chi_b(\mathbf{x}_1) = 0, \quad (2.26)$$

onde os  $\epsilon_{ba}$  são os multiplicadores de Lagrange e  $\mathcal{J}_b$  e  $\mathcal{K}_b$  são respectivamente os operadores de Coulomb e de troca, que são definidos por meio das expressões:

$$\mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1) \chi_a(\mathbf{x}_1) = \left[ \int \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) \quad (2.27)$$

$$\mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \left[ \int \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_b(\mathbf{x}_1) . \quad (2.28)$$

A quantidade entre chaves na Eq. (2.26),

$$f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^n [\mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)] , \quad (2.29)$$

é chamada *operador de Fock*. Em termos desse operador, podemos escrever

$$f(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \sum_{b=1}^n \epsilon_{ba} \chi_b(\mathbf{x}_1) . \quad (2.30)$$

Essa equação pode ser simplificada escolhendo uma transformação unitária que torna a matriz dos multiplicadores de Lagrange diagonal, ou seja,  $\epsilon_{ba} = 0$  para  $b \neq a$  e  $\epsilon_{aa} = \epsilon_a$ . Esta transformação cria um conjunto especial de spin-orbitais moleculares que é chamado de *spin-orbitais moleculares canônicos*. Um fato importante é que soma dos operadores de Coulomb e troca, e conseqüentemente o operador de Fock, são invariantes sob transformação unitária. Com isso a Eq. (2.30) se torna

$$f(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a \chi_a(\mathbf{x}_1) . \quad (2.31)$$

Esta é a chamada *Equação de Hartree-Fock*. Um ponto importante para destacar é que o operador de Fock,  $f(\mathbf{x}_1)$ , e conseqüentemente a equação para um orbital  $\chi_a$  depende de todos os outros orbitais. Portanto, essas equações devem ser solucionadas de forma acoplada e iterativa, utilizando aproximações progressivas. Isso leva à caracterização do método de Hartree-Fock como *autoconsistente*, pois os resultados obtidos, os  $\chi$ 's, devem ser *consistentes* com os  $\chi$ 's que foram usados para derivar o operador  $f(\mathbf{x}_1)$ .

### 2.2.2 Hartree-Fock restrito

Nesta seção, vamos obter um grupo de funções que sejam exclusivamente dependentes da componente espacial dos spin-orbitais moleculares. Elas são conhecidas como *orbitais moleculares*. Para isso, integremos as equações de Hartree-Fock em  $\omega$ .

As moléculas estudadas aqui são de camadas fechadas, ou seja, possuem um número par de elétrons e cada orbital molecular está ocupado por dois elétrons: um com spin  $\alpha(\omega)$  e outro com spin  $\beta(\omega)$ . Dessa forma

$$\begin{aligned} \chi_1(\mathbf{x}_1) &= \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) &= \phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1), \\ \chi_3(\mathbf{x}_1) &= \phi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \chi_4(\mathbf{x}_1) &= \phi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1), \\ &\dots & &\dots, \end{aligned} \quad (2.32)$$

e assim por diante. Definimos uma variável de spin fictícia  $\omega_1$  para permitir a integração.

Definindo o *operador de Fock de camadas fechadas* como

$$f(\mathbf{r}_1) = \int \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1, \quad (2.33)$$

fazendo a substituição das Eqs. (2.32) na equação acima e resolvendo as integrais, temos

$$f(\mathbf{r}_1) = h(r_1) + \sum_{q=1}^{n/2} 2J_q(\mathbf{r}_1) - K_q(\mathbf{r}_1), \quad (2.34)$$

onde os *operadores de Coulomb* e de *troca* para camadas fechadas são definidos através das expressões

$$J_q(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \int \phi_q^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_q(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \phi_p(\mathbf{r}_1) \quad (2.35)$$

e

$$K_q(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \int \phi_q^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_p(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \phi_q(\mathbf{r}_1). \quad (2.36)$$

Para obter o outro lado da equação, multiplicamos a Eq. (2.31) à esquerda por  $\alpha^*(\omega_1)$  e integramos em  $\omega_1$ , assim obtemos

$$\begin{aligned} \int \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 \phi_p(\mathbf{r}_1) &= \epsilon_p \phi_p(\mathbf{r}_1) \int \alpha^*(\omega_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 \\ &= \epsilon_p \phi_p(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (2.37)$$

De acordo com a Eq. (2.33), esta equação pode ser reescrita como

$$f(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \epsilon_p \phi_p(\mathbf{r}_1), \quad (2.38)$$

que é chamada equação de *Hartree-Fock espacial para camadas fechadas*.

### 2.2.3 Equação de Hartree-Fock-Roothaan

A equação de Hartree-Fock pode ser resolvida numericamente para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, mas para sistemas maiores este tipo de solução é inviável. Nesse caso, precisamos expandir as soluções desconhecidas em um conjunto de funções base conhecidas.

Qualquer tipo de função base pode, em princípio, ser usada. Assumiremos que um conjunto de funções de base de tamanho  $k$  foi escolhido. Com isso, o *orbital molecular* pode ser escrito como

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} g_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (2.39)$$

Expandindo a equação de Hartree-Fock no conjunto de funções base  $\{g_\nu(\mathbf{r})\}$ , temos a *Equação de Hartree-Fock-Roothaan*, que pode ser escrita em forma matricial como

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (2.40)$$

onde  $\mathbf{C}$  é a matriz formada pelos elementos  $C_{\nu p}$  a serem encontrados.  $\mathbf{S}$ , por sua vez, é a *matriz de superposição* formada pelos elementos

$$S_{\mu\nu} = \int g_\mu^*(\mathbf{r}_1)g_\nu(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 \quad (2.41)$$

e  $\mathbf{F}$  é a *matriz de Fock* formada pelos elementos

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}, \quad (2.42)$$

onde  $H_{\mu\nu}$  é a *Matriz Hamiltoniana de Carço* definida como

$$H_{\mu\nu} = \int g_\mu^*(\mathbf{r}_1)h(\mathbf{r}_1)g_\nu(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1. \quad (2.43)$$

Definindo a *Matriz Densidade*  $\mathbf{P}$ , através de seus elementos

$$P_{\sigma\lambda} = 2 \sum_{q=1}^{n/2} C_{\sigma q} C_{\lambda q}^*, \quad (2.44)$$

a matriz  $\mathbf{G}$  pode ser escrita como

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k P_{\sigma\lambda} \left[ \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \right]. \quad (2.45)$$

Uma vez que a matriz  $\mathbf{S}$  é Hermiteana (igual à sua transposta conjugada) é possível encontrar uma transformação  $\mathbf{X}$ , tal que  $\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X}$  seja uma matriz diagonal. Aplicando essa transformação na Eq. 2.40, a equação de Hartree-Fock-Roothaan toma a forma simples

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\epsilon. \quad (2.46)$$

Essa equação tem a forma de uma equação de autovalor matricial canônica que pode ser resolvida com relativa facilidade.

Por último, para verificar a convergência do método autoconsistente é preciso ter uma variável de controle. Usaremos a energia que deve ser escrita em função das matrizes obtidas nessa seção. Partindo da Eq. (2.23) é possível mostrar que

$$E = \frac{1}{2} \text{tra} [\mathbf{P} (\mathbf{H} + \mathbf{F})]. \quad (2.47)$$

Agora podemos resumir o processo de iteração para encontrar as soluções da equação de Hartree-Fock-Roothaan. As etapas são:

1. Escolhe-se o conjunto de funções base.
2. A partir das funções base do item 1 calcula-se as matrizes  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{H}$  e as integrais de quatro índices  $\langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle$ .
3. Com a matriz  $\mathbf{S}$ , calcula-se a matriz  $\mathbf{X}$ .
4. Estima-se a matriz  $\mathbf{C}$  e a partir dela obtém-se a matriz densidade  $\mathbf{P}$ .
5. Com a matriz  $\mathbf{P}$  e as integrais de quatro índices, calcula-se a matriz  $\mathbf{G}$ .
6. Com as matrizes  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{G}$  obtém-se a matriz de Fock,  $\mathbf{F}$ .
7. Tendo as matrizes  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{P}$ , calcula-se a energia a partir da Eq. (2.47).
8. Utilizando-se a matriz  $\mathbf{X}$  obtém-se a matriz de Fock transformada,  $\mathbf{F}'$ .
9. Resolve-se a equação matricial de Hartree-Fock-Roothaan para se obter  $\mathbf{C}'$  e  $\epsilon$ .
10. Calcula-se  $\mathbf{C}$  a partir de  $\mathbf{C}'$ .
11. Calcula-se  $\mathbf{P}$  a partir de  $\mathbf{C}$ .
12. Com a matriz  $\mathbf{P}$  e as integrais do item 2 calcula-se a matriz  $\mathbf{G}$ .
13. Com as matrizes  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{G}$  obtém-se a matriz de Fock,  $\mathbf{F}$ .
14. Tendo as matrizes  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{P}$ , calcula-se a energia a partir da Eq. (2.47).
15. Verifica-se se a diferença entre os dois últimos valores obtidos para a energia eletrônica é menor que um certo número estabelecido como critério de convergência. Em caso afirmativo pode-se utilizar a última energia e as últimas matrizes  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{F}$  para se calcular as propriedades de interesse. Em caso negativo, volta-se ao passo 8.

## 2.3 Teoria do funcional da densidade

Feita a revisão do método de Hartree-Fock na seção anterior, vamos agora entrar no método usado neste trabalho, a teoria do funcional da densidade (DFT).

### 2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A primeira diferença entre a DFT e o método de Hartree-Fock reside no fato de que, na DFT, buscamos a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0$  em vez da função de onda eletrônica do estado fundamental  $\Phi_0$ . A vantagem da densidade eletrônica é que ela é função apenas de  $x$ ,  $y$  e  $z$ , enquanto a função de onda depende das coordenadas de todos os elétrons.

A densidade eletrônica pode ser obtida através da função de onda por meio da equação

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int \dots \int |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n, \omega_1 \dots \omega_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n d\omega_1 \dots d\omega_n . \quad (2.48)$$

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, chamado de teorema de existência e unicidade, garante que essa troca de  $\Phi_0$  por  $\rho_0$  é possível [35]. No ano de 1964, os físicos Pierre Hohenberg e Walter Kohn demonstraram que, no caso de moléculas cujo estado fundamental é não degenerado, as características moleculares — incluindo o estado fundamental e a energia desse estado — são determinadas unicamente pela densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . A prova deste teorema pode ser encontrada na seção 16.5 da referência [36].

Este teorema permite que a energia eletrônica do estado fundamental  $E_0$  possa ser vista como o valor do funcional  $E[\rho]$  para a densidade  $\rho_0$ , onde escrevemos

$$E_0 = E[\rho_0] .$$

Para determinar  $E[\rho_0]$  partimos do hamiltoniano eletrônico da Eq. (2.7). O termo de interação elétron-núcleo será chamado de potencial externo  $v(\mathbf{r}_i)$ , pois ele é devido a cargas externas. Como as coordenadas dos núcleos são fixas,  $v(\mathbf{r}_i)$  será uma função que depende apenas das coordenadas de um elétron, ou seja,

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} . \quad (2.49)$$

O valor médio desse termo no estado fundamental pode ser obtido com ajuda da Eq. (2.48). Assim

$$\bar{V}_{Ne} = \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \right| \Phi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (2.50)$$

Com isso, o valor médio da energia no estado fundamental é

$$E_0 = E[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] . \quad (2.51)$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn, conhecido como teorema variacional,

garante que podemos determinar  $\rho_0$ , da mesma maneira que fizemos no método de Hartree-Fock, ou seja, procurando a função que minimiza o funcional  $E[\rho]$ . Hohenberg e Kohn provaram que para cada função de densidade tentativa  $\rho_{tr}(\mathbf{r})$  que satisfaz

$$\int \rho_{tr}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \quad (2.52)$$

e  $\rho_{tr}(\mathbf{r}) \geq 0$  para todo  $\mathbf{r}$ , a seguinte desigualdade é válida:

$$E_0 \leq E[\rho_{tr}] \quad (2.53)$$

onde  $E[\rho_0]$  é o funcional energia na Eq. (2.51). Como  $E_0 = E[\rho_0]$ , onde  $\rho_0$  é a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental, então a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental minimiza o funcional de energia  $E[\rho_{tr}]$  (assim como a verdadeira função de onda normalizada do estado fundamental minimiza a integral variacional).

### 2.3.2 Método Kohn-Sham (KS)

Os teoremas da subseção anterior afirmam que através de  $\rho_0$  é possível calcular qualquer propriedade do sistema e que minimizando o funcional  $E[\rho_0]$  conseguimos encontrar  $\rho_0$ . Porém ainda não sabemos como são os funcionais  $\bar{T}[\rho_0]$  e  $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ . Para resolver esse problema utilizaremos o método de Kohn-Sham [37].

O método considera um sistema fictício (denotado pelo subscrito  $s$ ) de  $n$  elétrons não interagentes, cada um experimentando a mesma energia potencial externa  $v_s(\mathbf{r}_i)$ , onde  $v_s(\mathbf{r}_i)$  é tal que torna a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_s(\mathbf{r}_i)$  do sistema fictício igual à densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r}_i)$  da molécula na qual estamos interessados. Pelo primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, o  $v_s(\mathbf{r}_i)$  que satisfaz essa condição é único.

O hamiltoniano do sistema fictício é

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (2.54)$$

onde  $h_i^{KS}$  é o hamiltoniano de Kohn-Sham de um elétron. Como o sistema fictício consiste de partículas não interagentes então a função de onda do estado fundamental desse sistema é um determinante de Slater

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1^{KS}(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_n^{KS}(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \chi_1^{KS}(\mathbf{x}_n) & \cdots & \chi_n^{KS}(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}, \quad (2.55)$$

onde os  $\chi_i^{KS}$  são spin-orbitais de Kohn-Sham do sistema fictício, em que sua parte espacial  $\phi_i^{KS}(\mathbf{r}_i)$  é uma autofunção do operador  $h_i^{KS}$ .

$$h_i^{KS} \phi_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \phi_i^{KS} \quad (2.56)$$

onde os  $\epsilon_i^{KS}$  são energias orbitais de Kohn-Sham. É facilmente provado (ver problema 16.28 da referência [36]) que a densidade eletrônica de um sistema de  $n$  partículas cuja função de onda é um determinante de Slater dos spin-orbitais é dada por

$$\rho_0 = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\phi_i^{KS}|^2 . \quad (2.57)$$

Com o objetivo de reescrever a energia de Hohenberg-Kohn, Eq. (2.51), vamos introduzir a diferença entre a energia cinética eletrônica média do estado fundamental da molécula e do sistema fictício,  $\Delta\bar{T}$ , que é definida por

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (2.58)$$

onde, por conveniência, o subscrito zero em  $\rho$  é omitido. Vamos definir também a diferença de energia de interação elétron-elétron média como

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.59)$$

onde  $r_{12}$  é a distância entre  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ . A integral é a energia de repulsão eletrostática intereletrônica em unidades atômicas.

Substituindo os resultados anteriores na Eq. (2.51) temos

$$E[\rho] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.60)$$

onde os funcionais  $\Delta\bar{T}$  e  $\Delta\bar{V}_{ee}$  são desconhecidos. Definindo o *funcional de energia de troca-correlação*  $E_{xc}[\rho]$  por

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] , \quad (2.61)$$

temos

$$E[\rho] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] . \quad (2.62)$$

A Eq. (2.51) escrita na forma da Eq. (2.62) apresenta os três primeiros termos do lado direito que são fáceis de calcular a partir de  $\rho$  e que incluem as principais contribuições para a energia do estado fundamental, mais uma quarta quantidade  $E_{xc}$ , que, embora não possua uma forma exata conhecida, em geral, será um termo relativamente pequeno.

O termo  $\bar{T}_s$  na Eq. (2.62) é a energia cinética do sistema de elétrons não

interagentes cuja função de onda, dada pela Eq. (2.55), é igual a um determinante de Slater de spin-orbitais de Kohn-Sham. Ele tem a mesma forma que o operador  $O_1$  de um elétron e pode ser resolvido de forma semelhante. Analogamente à Eq. (2.18) temos

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int (\phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1))^* \nabla_1^2 \phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \quad (2.63)$$

Substituindo as Eqs. (2.49) e (2.63) na Eq. (2.62) temos

$$\begin{aligned} E[\rho] = & - \sum_{A=1}^N Z_A \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int (\phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1))^* \nabla_1^2 \phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho]. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Agora podemos aplicar o teorema variacional de Hohenberg-Kohn para encontrar os orbitais de Kohn-Sham  $\phi_i^{KS}$  e a energia do estado fundamental  $E_0$  variando  $\rho$  (sujeito à restrição  $\int \rho d\mathbf{r} = n$ ) de modo a minimizar o funcional  $E[\rho_0]$ . Equivalentemente, em vez de variar  $\rho$ , podemos variar os orbitais Kohn-Sham  $\phi_i^{KS}$ , que determinam  $\rho$  por meio da Eq. (2.57). Ao fazer isso, devemos restringir os  $\phi_i^{KS}$  a serem ortonormais, uma vez que a ortonormalidade foi assumida quando calculamos  $\bar{T}_s$ .

Assim pode-se mostrar que os orbitais de Kohn-Sham que minimizam a Eq. (2.64) para a energia molecular do estado fundamental satisfazem

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(\mathbf{r}_1) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1) \quad (2.65)$$

onde  $v_{xc}$  é o *potencial de troca-correlação* que pode ser calculado através da equação abaixo

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.66)$$

Para uma prova, veja a referência [38], Seção 7.2.

### 2.3.3 Funcionais de troca-correlação

Na Eq. (2.64), ainda restou um último termo a ser especificado. Esse é o funcional de troca-correlação  $E_{xc}$ . Ninguém sabe qual é sua forma exata, mas várias aproximações foram feitas ao longo do tempo.

Uma das primeiras formas de estimar  $E_{xc}$  foi a *aproximação da densidade local* (LDA). Ela é baseada no modelo de nuvem de elétrons para representação da densidade eletrônica de um sistema. Ela é eficiente para sistemas em que  $\rho$  varia lentamente. Nessa

aproximação o  $E_{xc}[\rho]$  é obtido através da expressão

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.67)$$

onde a integração é feita sobre todo o espaço e  $\epsilon_{xc}(\rho)$  é a energia de troca-correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo com densidade de elétrons  $\rho$  [39].

Uma evolução da LDA é a *aproximação de densidade spin-local (LSDA)*. Nela, os elétrons com spins diferentes têm partes espaciais de Kohn-Sham diferentes. Os passos seguintes são semelhantes ao LDA, mas com adaptações que permitem considerar duas densidades distintas, uma para os elétrons com spin para cima e outra para os elétrons com spin para baixo.

Funcionais que vão além dos locais visam corrigir a variação da densidade eletrônica com a posição. Uma maneira comum de fazer isso é incluir os gradientes de  $\rho$  no integrando. As aproximações desse tipo são as *Generalized Gradient approximation (GGA)*. Nessa aproximação o  $E_{xc}[\rho]$  é obtido através da expressão

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.68)$$

onde  $f$  é alguma função da densidade e do seu gradiente. Comparado aos funcionais locais, os GGA apresentam um desvio de apenas 1% para o termo de troca-correlação de um sistema, uma vez que a distribuição da densidade eletrônica é tratada de maneira real e não aproximada por meio de um gás de elétron. Por esse motivo, a maioria dos estudos teóricos baseados na DFT usam funcionais baseados em uma aproximação GGA para descrição do  $E_{xc}$  [40].

Existem também funcionais do tipo híbrido. Eles são amplamente utilizados. Nestes funcionais, a energia de troca-correlação é expressa como uma combinação da energia de troca  $E_x$  fornecida por Hartree-Fock com expressões para  $E_x$  e  $E_c$  fornecidas por funcionais GGA. Um exemplo importante é o B3LYP (ou Becke3LYP) que é definido por

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{VWN} \quad (2.69)$$

onde  $E_x^{LSDA}$  se refere à energia de troca dada pela aproximação de densidade spin-local (LSDA),  $E_x^{HF}$  o funcional de troca Hartree-Fock,  $E_x^{B88}$  o funcional de troca de Becke [41],  $E_c^{LYP}$  o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [42], e  $E_c^{VWN}$ , o funcional de correlação de Vosko, Wilk e Nusair [43]. Os coeficientes  $a = 0,20$ ,  $b = 0,72$  e  $c = 0,81$  [44]. são parâmetros que foram otimizados visando minimizar o erro quando comparado com resultados experimentais. Neste trabalho, vamos usar o CAM-B3LYP que é o B3LYP com uma correção de longo alcance [45].

---

## RESULTADOS

---

Neste trabalho, otimizamos as geometrias de uma série de pequenos nanotubos de carbono do tipo zig-zag com anéis de 10 e 12 átomos. Para saturar as ligações dos átomos das extremidades, introduzimos átomos de hidrogênio. Depois de otimizar as geometrias, calculamos as frequências vibracionais. Foram consideradas somente as estruturas em que as frequências calculadas são todas reais, o que garante que a geometria de fato corresponde a um mínimo e não um ponto de sela. Todos os cálculos foram executados por meio do programa Gaussian 16 [27], instalado no Laboratório Multiusuário de Computação de Alto Desempenho da Universidade Federal de Goiás (LaMCAD/UFG), usando o funcional CAM-B3LYP [45] e o conjunto de funções base 6-31+G(d). O funcional B3LYP gera bons resultados para a geometria, mas foi usado CAM-B3LYP que adiciona uma correção de longo alcance que vai permitir resultados melhores para nanotubos longos.

As estruturas de menor energia dos nanotubos possuem simetrias diferentes, e nas próximas seções veremos cada uma delas. Vamos apresentar e discutir os resultados obtidos agrupando os nanotubos de acordo com as simetrias das suas geometrias de equilíbrio.

Nas seções subsequentes, vamos discutir as propriedades do espectro infravermelho dos nanotubos, que são associadas às suas frequências e modos normais de vibração.

Vamos usar a seguinte nomenclatura para as moléculas estudadas: os nanotubos com  $m$  anéis de  $2n$  átomos serão chamados de CNT $nm$ . Assim, por exemplo, o nanotubo com 7 anéis de 10 átomos será chamado no texto de CNT57.

### 3.1 Propriedades estruturais

Nesta seção, vamos classificar as simetrias das estruturas de menor energia dos nanotubos. Para facilitar a discussão, vamos começar com uma breve introdução sobre operações de simetria e teoria de grupos pontuais de simetria.

### 3.1.1 Grupos pontuais de simetria

Dizer qual é a simetria de uma molécula é a mesma coisa que especificar quais operações de simetria que ela possui. Uma operação de simetria é uma transformação, após a qual, cada átomo da molécula coincide com um átomo equivalente no seu estado original.

Existem 4 tipos de operações de simetria. São elas: rotação própria, rotação imprópria, reflexão e inversão. Associado a cada uma delas temos também o chamado elemento de simetria que é uma entidade geométrica (ponto, linha ou plano) em relação ao qual uma operação de simetria é realizada [36].

O primeiro tipo de operação de simetria é a rotação própria. Associado a ela, nós temos um elemento de simetria que é o eixo de rotação  $C_n$ . O que essa operação faz é rotacionar a molécula em torno desse eixo. O valor  $n$  está relacionado ao ângulo de rotação da seguinte forma: o ângulo de rotação é igual a  $360^\circ/n$ .

O segundo tipo de operação de simetria é a rotação imprópria. Associado a ela, nós temos um elemento de simetria que é o eixo de rotação impróprio  $S_n$ . Essa operação faz uma rotação em torno desse eixo, seguida por uma reflexão através do plano perpendicular ao eixo. O valor  $n$  está relacionado ao ângulo de rotação da mesma forma que no caso anterior.

O terceiro tipo de operação de simetria é a reflexão. Associado a ela, nós temos um elemento de simetria que é o plano de reflexão. Uma molécula tem um plano de simetria se a reflexão de todos os átomos através desse plano gera uma configuração fisicamente indistinguível da original.

O quarto tipo de operação de simetria é a inversão. Associado a ela, nós temos um elemento de simetria que é o ponto  $i$ . Se imaginarmos um sistema de coordenadas cartesiano com a origem em  $i$ , essa operação vai levar um átomo da molécula situado na coordenada  $(x, y, z)$  em outro átomo equivalente na posição  $(-x, -y, -z)$ .

Uma molécula pode ter mais de uma operação de simetria. O conjunto das operações de simetria que essa molécula possui é chamado de grupo pontual de simetria. Cada um deles corresponde à simetria de uma molécula. São eles:

- Grupo  $C_1$ : Não tem elemento de simetria;
- Grupo  $C_s$ : O único elemento de simetria é um plano de reflexão;
- Grupo  $C_i$ : O único elemento de simetria é um ponto de inversão  $i$ ;
- Grupo  $C_n$ : O único elemento de simetria é um eixo  $C_n$ ;
- Grupo  $S_{2n}$ : Os únicos elementos de simetria são um eixo impróprio  $S_{2n}$  e um eixo próprio  $C_n$ ;

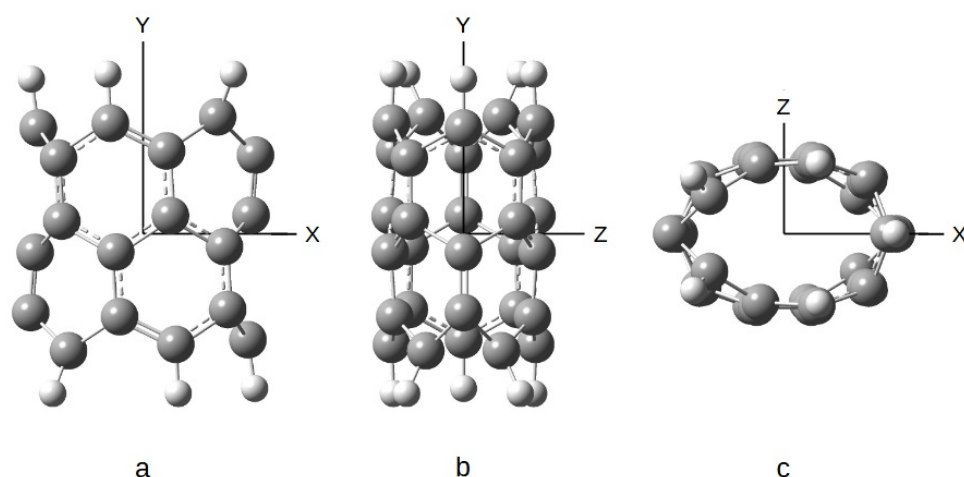
- Grupo  $C_{nh}$ : Possui um eixo  $C_n$  e um plano de reflexão perpendicular a este eixo (chamado de plano horizontal);
- Grupo  $C_{nv}$ : Possui um eixo  $C_n$  e  $n$  planos que contêm esse eixo (chamados de planos verticais);
- Grupo  $D_{nh}$ : Possui um eixo principal  $C_n$  (que é o eixo de maior ordem),  $n$  eixos  $C_2$  perpendiculares a ele,  $n$  planos verticais e um plano horizontal;
- Grupo  $D_{nd}$ : Possui um eixo principal  $C_n$ ,  $n$  eixos  $C_2$  perpendiculares a ele e  $n$  planos verticais;
- Grupo  $D_n$ : Possui um eixo principal  $C_n$  e  $n$  eixos  $C_2$  perpendiculares a ele
- Grupo  $C_{\infty v}$ : Possui um eixo  $C_{\infty}$  de rotação (molécula linear assimétrica).
- Grupo  $D_{\infty h}$ : Possui um eixo  $C_{\infty}$  de rotação e um plano horizontal (molécula linear simétrica).
- Grupos especiais  $T_d$ ,  $T_h$ ,  $T$ ,  $O_h$ ,  $O$ ,  $I_h$  e  $I$ : Possuem mais de um eixo de ordem maior que 2.

O leitor interessado pode encontrar bons textos sobre grupos pontuais de simetria das moléculas nos capítulos de teoria de grupos das referências [36, 46, 47]. Após essa revisão teórica, podemos classificar os nanotubos estudados aqui com base nas simetrias de suas estruturas de equilíbrio. Vamos começar pelos nanotubos com anéis contendo 10 átomos de carbono.

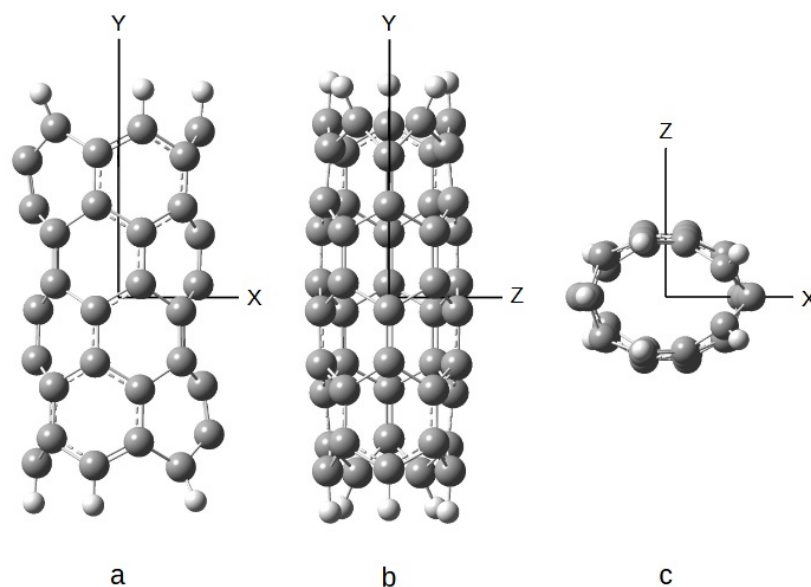
### 3.1.2 Nanotubos $C_{2h}$

Os nanotubos mais curtos com números ímpares de anéis de 10 átomos (CNT53, CNT55 e CNT57) possuem simetria  $C_{2h}$  em suas configurações de energias mais baixas. Eles serão analisados nesta subseção com a ajuda de figuras, que foram geradas no GaussView 6 [27]. Será indicado onde está cada elemento de simetria na figura. Para facilitar, iremos usar um sistema cartesiano dextrógiro com a origem no centro do nanotubo. Os eixos estão desenhados nas figuras que possuem 3 pontos de vista diferentes dos nanotubos.

Como vimos na subseção 3.1.1, o grupo  $C_{2h}$  possui um eixo  $C_2$  e um plano horizontal. Nas figuras 3.1, 3.2, 3.3 são mostrados os nanotubos CNT53, CNT55 e CNT57 respectivamente. Na parte (a) dessas figuras, o plano da página é o XY. Desse ponto de vista é fácil notar que se fizermos uma rotação em um ângulo de  $180^\circ$  em torno do eixo Z, o nanotubo parece inalterado. Logo esse é um eixo de rotação  $C_2$ .

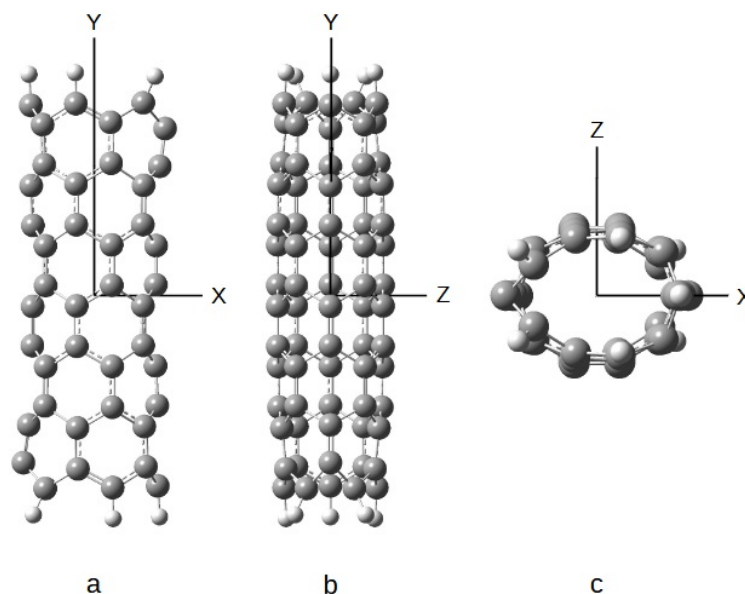


**Figura 3.1:** Ilustração do nanotubo CNT53: (a) visão de lado (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de topo (plano ZX).



**Figura 3.2:** Ilustração do nanotubo CNT55: (a) visão de lado (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de topo (plano ZX).

Na parte (b) das figuras 3.1, 3.2, 3.3, perpendicular ao eixo  $C_2$  (eixo Z), temos o plano XY que passa pelo centro da figura e divide o nanotubo em porções equivalentes esquerda e direita. É fácil perceber que este é um plano horizontal de simetria. Basta notar que cada átomo do lado esquerdo possui um correspondente do lado direito com a mesma altura e profundidade.



**Figura 3.3:** Ilustração do nanotubo CNT57: (a) visão de lado (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de topo (plano ZX).

### 3.1.3 Nanotubos $C_{2v}$

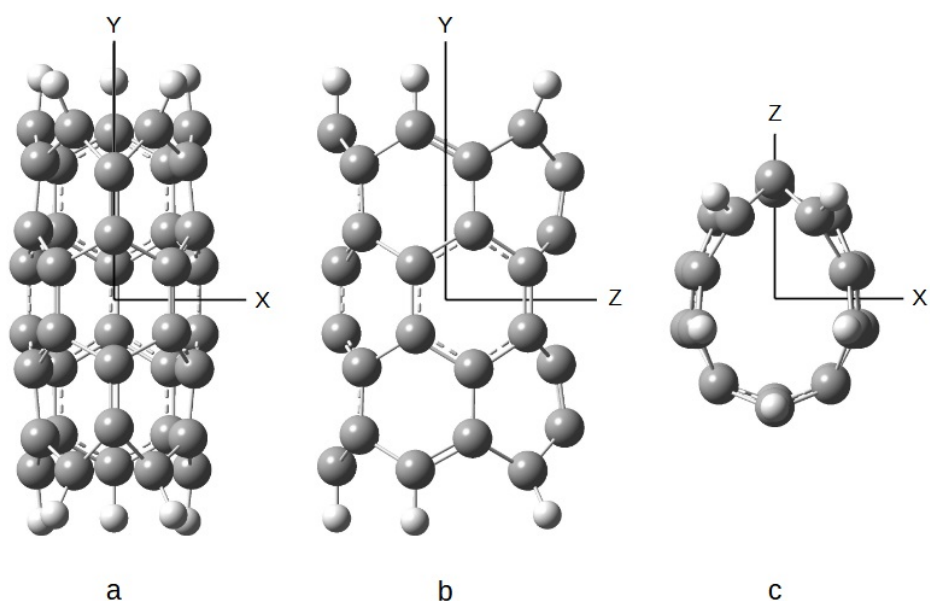
Os nanotubos mais curtos com números pares de anéis de 10 átomos (CNT54 e CNT56) possuem simetria  $C_{2v}$ . Isso significa que eles possuem um eixo  $C_2$  e 2 planos verticais de simetria.

Podemos identificar o eixo  $C_2$  (eixo Z) com ajuda das figuras 3.4 (a) e 3.5 (a) da mesma forma que fizemos na subseção 3.1.2. Nessas figuras, o eixo  $C_2$  é perpendicular ao plano da folha e passa pelo centro do nanotubo. Na parte (a) das figuras, também é possível identificar que YZ é um plano vertical de simetria. Ele é perpendicular ao plano da folha e passa pelo centro do nanotubo dividindo a molécula em porções equivalentes esquerda e direita. Note que cada átomo à esquerda do plano tem um correspondente à direita. Além desse, ZX também é plano vertical de simetria. Ele é perpendicular ao plano da folha e passa pelo centro da figura. Esse plano divide o nanotubo em porções equivalentes acima e abaixo dele. Note que cada átomo abaixo do plano tem um correspondente acima.

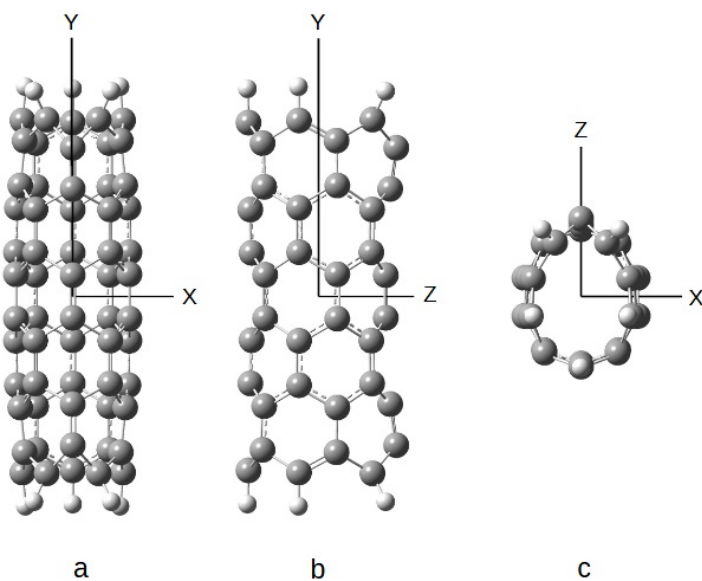
### 3.1.4 Nanotubo $D_{5d}$

Os nanotubos mais longos possuem um eixo  $C_5$  de rotação. O nanotubo CNT59 possui simetria  $D_{5d}$  e os nanotubos com números pares de anéis (CNT58 e CNT510) possuem simetria  $D_{5h}$ . Nesta subseção vamos analisar o CNT59 e na próxima o CNT58 e CNT510.

O grupo  $D_{5d}$  possui, além do eixo principal  $C_5$ , 5 eixos  $C_2$  perpendiculares a ele



**Figura 3.4:** Ilustração do nanotubo CNT54: (a) visão de lado (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de topo (plano ZX).



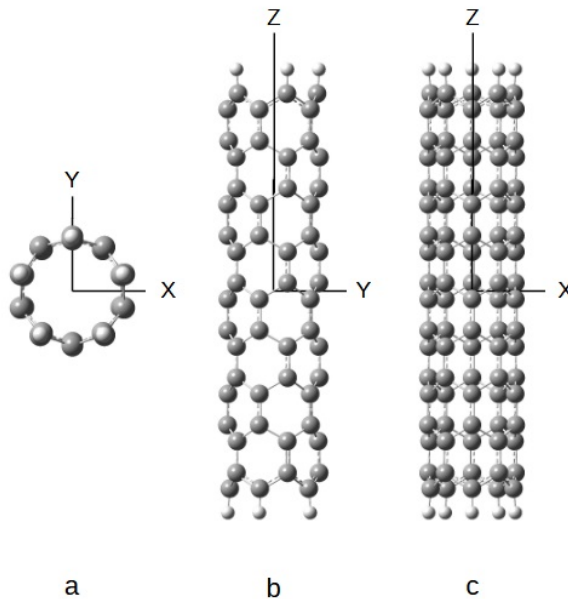
**Figura 3.5:** Ilustração do nanotubo CNT56: (a) visão de lado (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de topo (plano ZX).

e 5 planos verticais de simetria. Ter um eixo  $C_5$  significa que após rotações sucessivas de  $72^\circ$ , a configuração do nanotubo permanecerá inalterada. Se olharmos para a figura 3.6 (a), podemos ver que o eixo Z é um  $C_5$ .

Fazendo a mesma análise das subseções anteriores e com a ajuda da figura 3.6 (b), é fácil perceber que um dos eixos  $C_2$  é o eixo X. Nessa figura, ele é perpendicular ao plano da folha e passa pelo centro do nanotubo. Além disso, note que se girarmos o

nanotubo em um ângulo de  $72^\circ$  em torno de  $C_5$  (eixo Z) ele vai ter a mesma forma, isso significa que existem mais outros 4 eixos  $C_2$ .

Um dos planos verticais de simetria é o YZ que é perpendicular ao plano da folha na figura 3.6 (c) e também passa pelo centro da imagem. Ele divide o nanotubo em porções equivalentes direita e esquerda. Existem outros 4 planos que podem ser obtidos a partir desse por rotação de  $72^\circ$  em torno de  $C_5$  (eixo Z).



**Figura 3.6:** Ilustração do nanotubo CNT59: (a) visão de topo (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de lado (plano ZX).

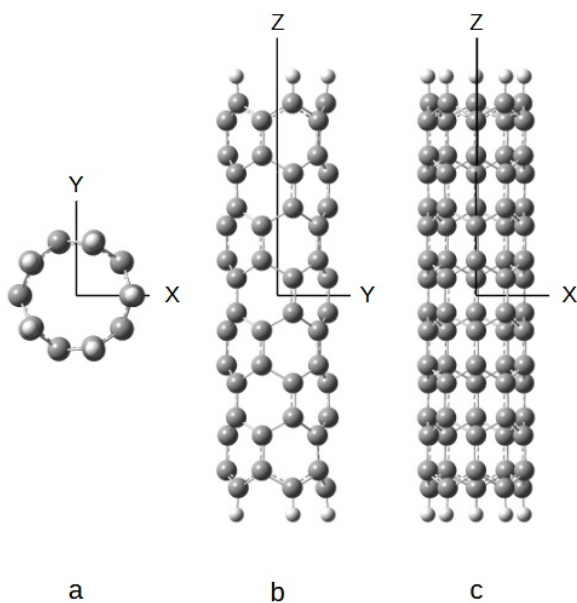
### 3.1.5 Nanotubos $D_{5h}$

Os nanotubos CNT58 e CNT510 possuem simetria  $D_{5h}$ . Como vimos na subseção 3.1.1, esse grupo possui um eixo principal  $C_5$ , 5 eixos  $C_2$  perpendiculares a ele, 5 planos verticais de simetria e um plano horizontal. A diferença dele com o  $D_{5d}$  da subseção anterior é que ele tem 1 plano horizontal a mais.

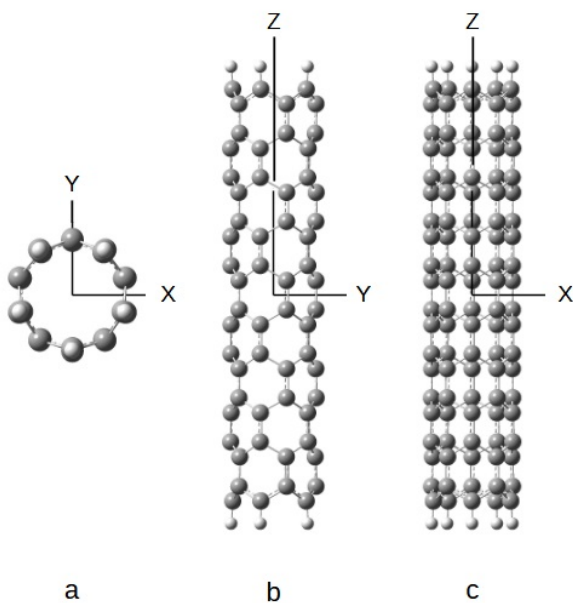
Nas figuras 3.7 (a) e 3.8 (a), temos a visão de topo dos nanotubos CNT58 e CNT510 respectivamente. O eixo Z que passa pelo centro de cada imagem e é perpendicular ao plano XY é  $C_5$ .

As figuras 3.7 (c) e 3.8 (c) mostram os nanotubos CNT58 e CNT510 vistos do plano ZX. Podemos notar que no centro do nanotubo e perpendicular a folha, passa um dos eixos  $C_2$  (eixo Y). Existem mais outros 4 eixos  $C_2$  nesse nanotubo. Note que se girarmos o nanotubo em um ângulo de  $72^\circ$  em torno de  $C_5$  ele vai ter a mesma forma.

Um dos planos verticais de simetria é o YZ que é perpendicular ao plano da folha nas figuras 3.7 (c) e 3.8 (c). Ele passa pelo centro de cada imagem e divide o nanotubo em



**Figura 3.7:** Ilustração do nanotubo CNT58: (a) visão de topo (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de lado (plano ZX).



**Figura 3.8:** Ilustração do nanotubo CNT510: (a) visão de topo (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de lado (plano ZX).

porções equivalentes direita e esquerda. Existem outros 4 planos que podem ser obtidos a partir desse por rotação de  $72^\circ$  em torno de  $C_5$  (eixo Z).

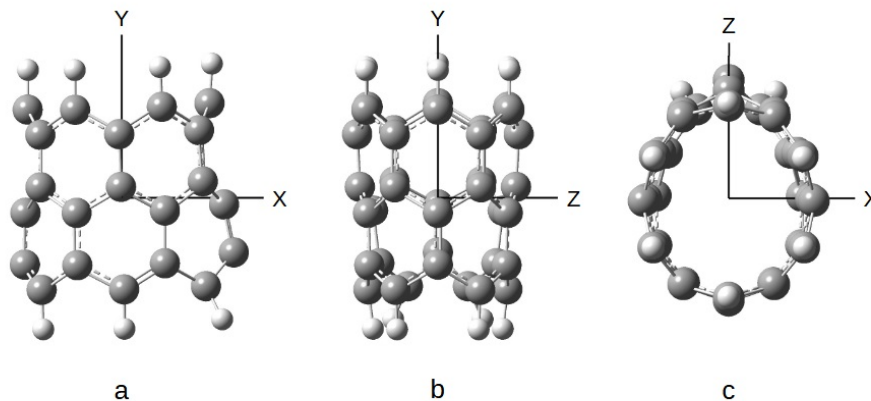
Por último, podemos identificar que XY é o plano horizontal de simetria. Ele é perpendicular ao plano da folha nas figuras 3.7 (b), 3.7 (c), 3.8 (b) e 3.8 (c) e passa pelo centro de cada imagem. Ele divide o nanotubo em porções equivalentes acima e abaixo

dele.

Até aqui classificamos os nanotubos formados por anéis de 10 átomos de carbono. Nas próximas subseções, vamos classificar os nanotubos com anéis contendo 12 átomos de carbono.

### 3.1.6 Nanotubos $C_s$

Os nanotubos mais curtos com números ímpares de anéis de 12 átomos (CNT63 e CNT65) possuem simetria  $C_s$  em suas configurações de energias mais baixas. Isso significa que eles possuem apenas um plano de reflexão. Esse plano é o XY que nas figuras 3.9 (b) e 3.10 (b) divide o nanotubo em porções equivalentes direita e esquerda que são refletidas.



**Figura 3.9:** Ilustração do nanotubo CNT63: (a) visão de lado (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de topo (plano ZX).

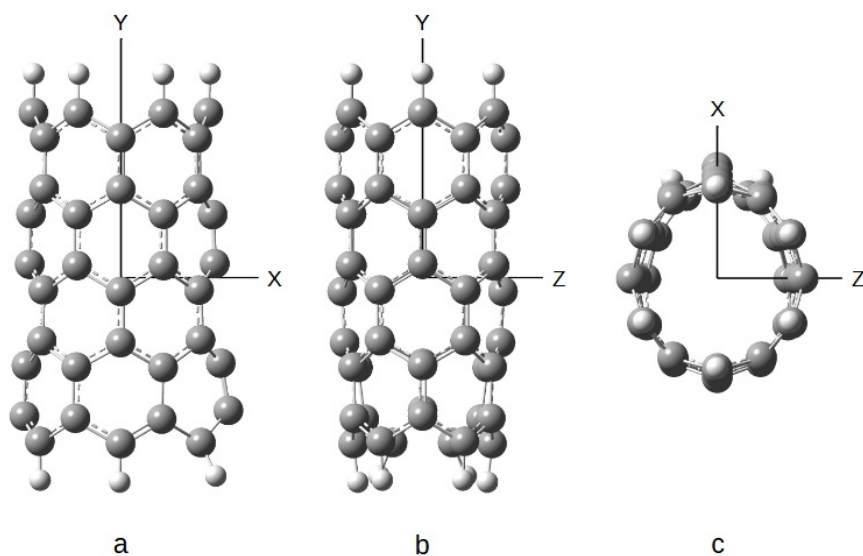
### 3.1.7 Nanotubo $D_{6h}$

O nanotubo com 4 anéis de 12 átomos (CNT64) possui simetria  $D_{6h}$ . Como vimos na subseção 3.1.1, esse grupo possui um eixo principal  $C_6$ , 6 eixos  $C_2$  perpendiculares a ele, 6 planos verticais de simetria e um plano horizontal. A diferença dele com o  $D_{5h}$  da subseção 3.1.5 é que no lugar do eixo principal  $C_5$  temos um eixo  $C_6$ .

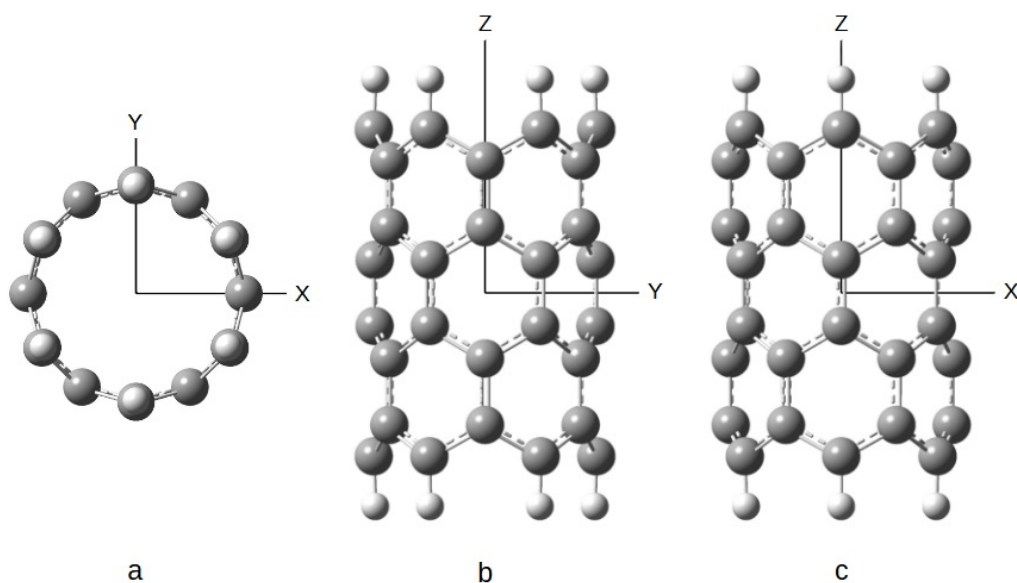
Na figura 3.11 (a), temos a visão de topo do nanotubo CNT64. O eixo Z que passa pelo centro da imagem e é perpendicular ao plano XY é  $C_6$ .

A figura 3.11 (c) mostra o nanotubo CNT64 visto do plano ZX. Podemos notar que no centro do nanotubo e perpendicular à folha, passa um dos eixos  $C_2$  (eixo Y). Existem mais outros 5 eixos  $C_2$  nesse nanotubo e um deles é o eixo X. Como o eixo principal é  $C_6$  (eixo Z), se girarmos o nanotubo em um ângulo de  $60^\circ$  em torno de  $C_6$  ele vai ter a mesma forma.

Também temos os planos YZ e ZX que são planos verticais, podemos notar isso através das figuras 3.11 (b) e (c). Nelas, os planos dividem o nanotubo em porções



**Figura 3.10:** Ilustração do nanotubo CNT65: (a) visão de lado (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de topo (plano ZX).



**Figura 3.11:** Ilustração do nanotubo CNT64: (a) visão de topo (plano XY), (b) visão de lado (plano YZ) e (c) visão de lado (plano ZX).

equivalentes direita e esquerda que são espelhadas. Além desses, existem mais 5 outros planos verticais, pois o eixo  $Z$  é  $C_6$ .

Por último, podemos identificar que  $XY$  é o plano horizontal de simetria. Ele é perpendicular ao plano da folha nas figuras 3.11 (b) e (c) e passa pelo centro de cada imagem. Ele divide o nanotubo em porções equivalentes acima e abaixo dele.

## 3.2 Espectroscopia no infravermelho

Depois de discutirmos as propriedades estruturais dos nanotubos, vamos analisar agora suas propriedades espectroscópicas no infravermelho. Para facilitar a discussão, vamos começar com uma breve revisão sobre espectroscopia.

A espectroscopia é uma técnica usada para a identificação de substâncias. O composto interage com a radiação eletromagnética em um comprimento de onda específico. A radiação pode ser absorvida ou emitida pelos elementos da amostra que podem ser átomos ou íons livres. É feita a medição de quanto é absorvido ou emitido pela amostra em várias frequências. Através dessa medida é possível identificar átomos ou ligações químicas específicas.

O efeito causado pela interação da radiação com a matéria vai depender do comprimento de onda. Por exemplo, a luz visível provoca uma mudança dos níveis eletrônicos. Já a radiação no infravermelho causa alteração nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas. Neste trabalho vamos focar nos modos vibracionais dos nanotubos.

As vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: estiramentos e deformações. O estiramento é uma vibração que altera o comprimento da ligação entre dois átomos, enquanto a deformação é uma vibração que altera o ângulo da ligação entre três ou mais átomos.

Uma molécula não linear com  $N$  átomos possui  $3N - 6$  modos de vibração diferentes. Cada um desses corresponde a uma das representações irredutíveis do grupo pontual de simetria da molécula. Algumas dessas simetrias podem ou não permitir a interação do modo com a radiação no infravermelho. Isso vai depender de como o modo de vibração altera o vetor de momento de dipolo. Para saber quais são os modos permitidos precisamos consultar a tabela de caracteres daquela simetria. Os modos permitidos serão aqueles que na coluna de funções lineares aparecem  $x$ ,  $y$  ou  $z$ . Na tabela 3.1, por exemplo, os modos permitidos serão  $A_u$  e  $B_u$ .

	$E$	$C_2 (Z)$	$i$	$\sigma_h$	linear, rotação	quadrático
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	$xz, yz$
$A_u$	1	1	-1	-1	$z$	
$B_u$	1	-1	-1	1	$x, y$	

**Tabela 3.1:** Tabela de caracteres do grupo  $C_{2h}$

As tabelas de caracteres para outras simetrias podem ser encontradas no apêndice I da referência [48]. Com isso, podemos analisar como os nanotubos absorvem radiação na

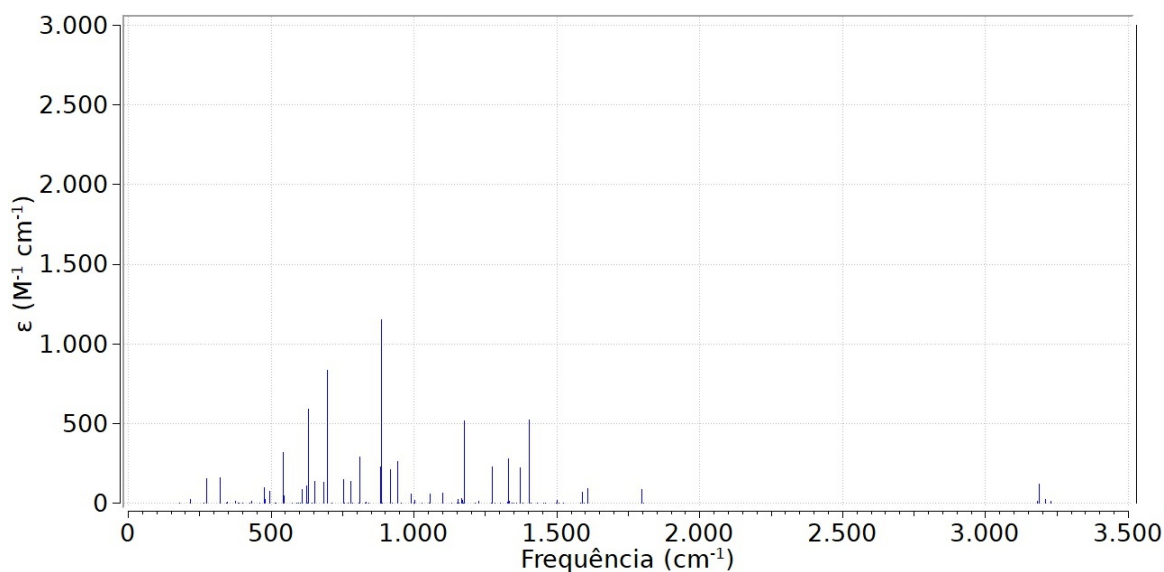
região do infravermelho. Vamos começar pelos nanotubos com anéis contendo 10 átomos de carbono.

### 3.2.1 Nanotubos $C_{2h}$

Vamos começar nossa discussão com os nanotubos CNT53, CNT55 e CNT57, que são formados por anéis de 10 átomos e possuem geometria  $C_{2h}$ . Esses nanotubos possuem 3, 5 e 7 anéis respectivamente.

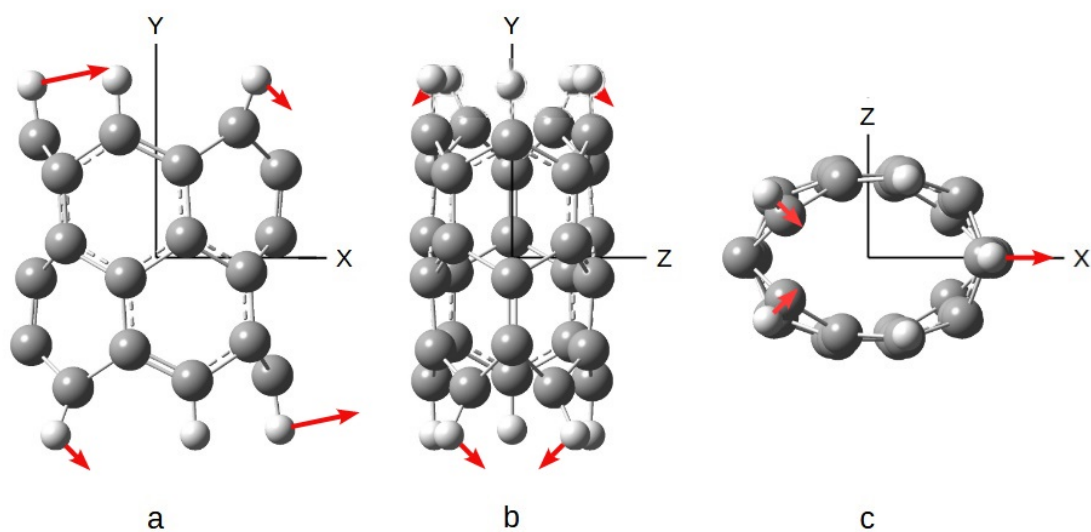
O nanotubo CNT53 possui 40 átomos e portanto tem 114 modos normais de vibração, sendo que 104 deles com frequência abaixo de  $2000\text{ cm}^{-1}$  e 10 acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Para todos os nanotubos com anéis de 10 átomos existem 10 modos de vibração acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , o restante está abaixo de  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

Dos 114 modos do CNT53, 57 não são permitidos no espectro infravermelho e não aparecem no gráfico da figura 3.12. Eles possuem simetrias  $A_g$  e  $B_g$ . A tabela de caracteres do grupo  $C_{2h}$  mostra que absorções no infravermelho são proibidas para modos com essas simetrias. Dos 57 modos restantes, 27 possuem simetria  $A_u$  e 30 possuem simetria  $B_u$ .



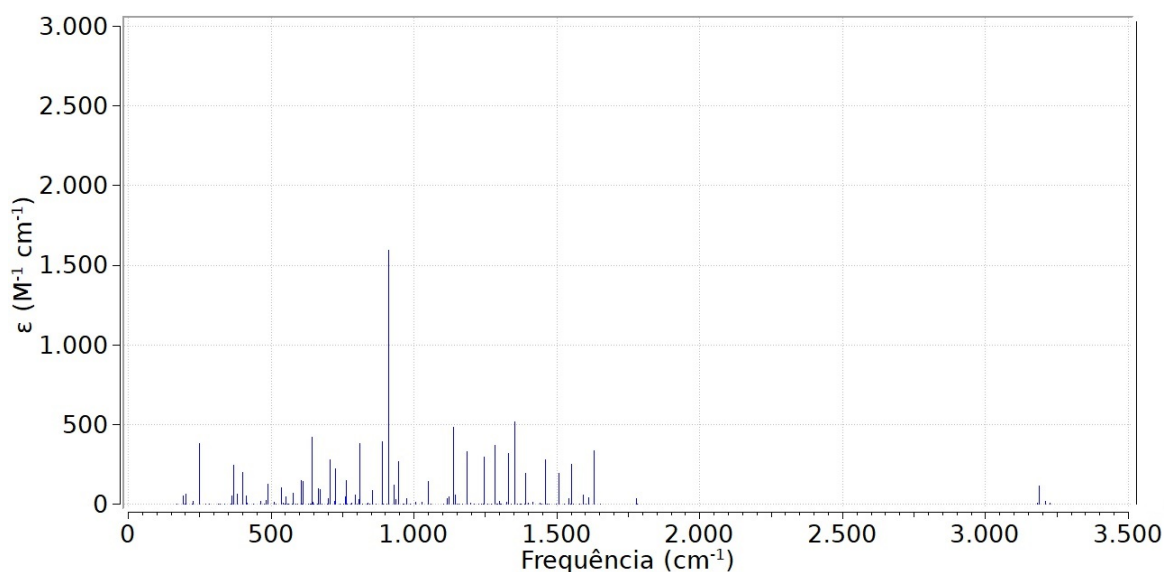
**Figura 3.12:** Espectro infravermelho do CNT53.

Apenas o modo com frequência igual a  $885\text{ cm}^{-1}$  e simetria  $B_u$  apresenta coeficiente de absorção maior que  $1000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Ele corresponde predominantemente aos movimentos de torção dos dois átomos de hidrogênio que estão no plano de simetria do nanotubo. Na figura 3.13 (a), um deles é o átomo mais à esquerda na parte superior e o outro é o mais à direita na parte inferior do nanotubo. Existem outros dois pares de hidrogênios que também se movem mas com amplitude menor. Um desses pares são os dois átomos mais à esquerda na figura 3.13 (c). Todos esses átomos oscilam na direção das setas durante o mesmo intervalo de tempo.



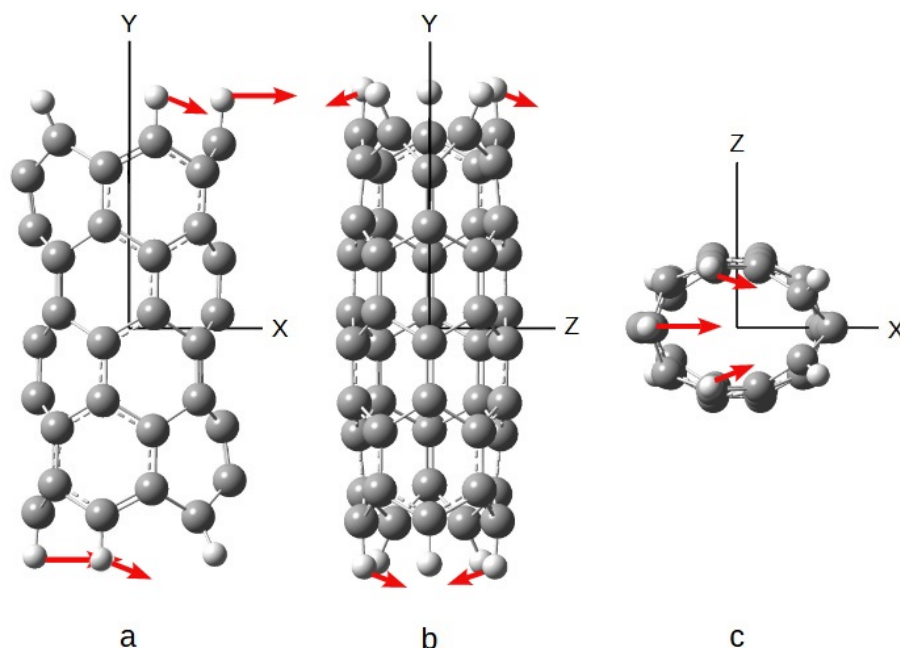
**Figura 3.13:** Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT53.

O CNT55 tem 174 modos normais de vibração, pois possui 60 átomos. Não aparecem no gráfico da figura 3.14, os 87 modos com simetrias  $A_g$  e  $B_g$ . Dos restantes, 41 possuem simetria  $A_u$  e 46 possuem simetria  $B_u$ .



**Figura 3.14:** Espectro infravermelho do CNT55.

Apenas o modo com simetria  $B_u$  e frequência  $911\text{ cm}^{-1}$ , possui coeficiente de absorção maior que  $1000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Assim como no nanotubo anterior, os dois átomos de hidrogênio que estão no plano de simetria oscilam com a maior amplitude. Na figura 3.15 (a), um deles é o átomo mais à direita na parte superior e o outro é o mais à esquerda na parte inferior do nanotubo. Porém, os hidrogênios que oscilam com amplitude menor agora são os pares superior e inferior que estão mais próximos do hidrogênio de maior amplitude. Novamente, todos oscilam no mesmo sentido ao mesmo tempo.



**Figura 3.15:** Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT55.

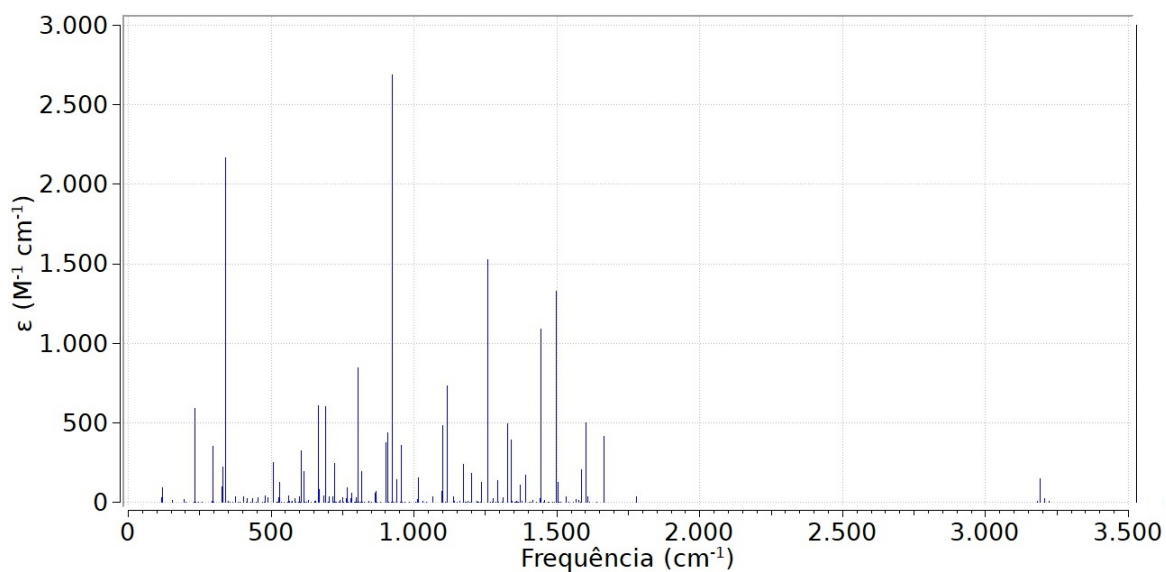
Com 80 átomos, o CNT57 tem 234 modos normais de vibração, sendo 117 com simetrias, proibidas no infravermelho,  $A_g$  ou  $B_g$ . Os modos com simetria  $A_u$  somam-se 55 e os com  $B_u$ , 62. Diferente dos nanotubos anteriores o CNT 57 possui mais de um modo de vibração com coeficiente de absorção maior que  $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , todos com simetria  $B_u$ . O maior deles com frequência  $922 \text{ cm}^{-1}$ , também possui simetria  $B_u$  e o movimento dos átomos equivalentes são os mesmos que os do nanotubo anterior. Na figura 3.17 (a), um dos hidrogênios com a maior amplitude está localizado no canto superior esquerdo e o outro no canto inferior direito. As setas da 3.17 (c) apontam ao contrário do que as da figura 3.15 (c), porém o movimento é o mesmo pois os átomos oscilam nessa direção.

### 3.2.2 Nanotubos $C_{2v}$

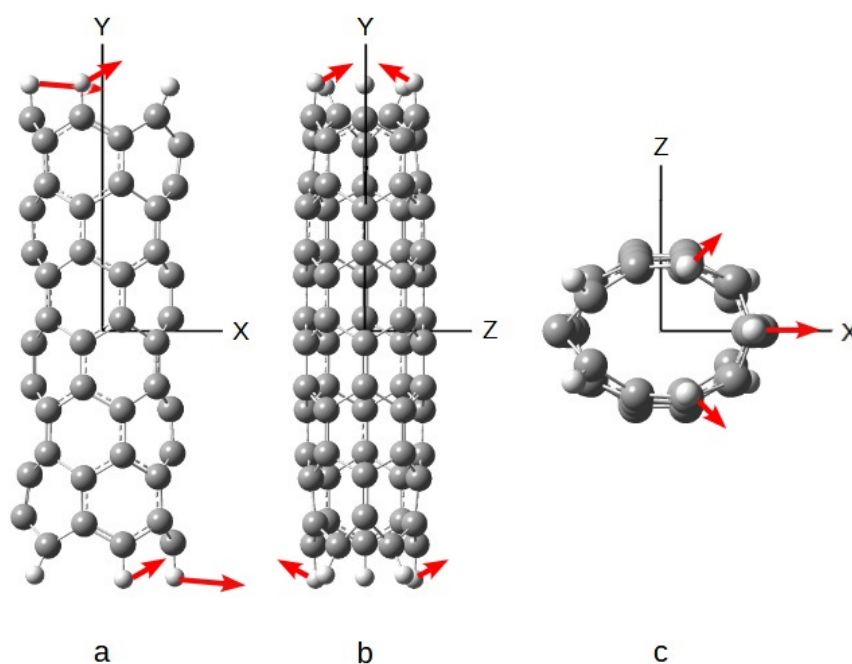
Agora veremos os menores nanotubos com números pares de anéis, o CNT54 e CNT56. Eles possuem geometria  $C_{2v}$ , que contém como representações irredutíveis  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  e  $B_2$ . Apenas os modos com simetria  $A_2$  são proibidos no infravermelho.

O nanotubo CNT54 possui 144 modos de vibração, sendo 39 com simetria  $A_1$ , 34 com  $A_2$ , 33 com  $B_1$ , 38 com  $B_2$ . O modo com a maior coeficiente de absorção tem simetria  $B_2$  e frequência  $946 \text{ cm}^{-1}$ . Esse modo é semelhante ao do CNT53, porém os átomos da porção superior e inferior estão do mesmo lado o que pode ser visto na figura 3.19 (b). Além disso, os átomos equivalentes da porção superior e inferior vão se mover em direções opostas .

O nanotubo CNT56 possui 70 átomos e portanto tem 204 modos de vibração,



**Figura 3.16:** Espectro infravermelho do CNT57.



**Figura 3.17:** Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT57.

sendo 55 com simetria  $A_1$ , 48 com  $A_2$ , 47 com  $B_1$ , 54 com  $B_2$ . Temos dois modos com coeficiente de absorção maior que  $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . O modo com a maior coeficiente de absorção tem frequência  $938 \text{ cm}^{-1}$  e também possui simetria  $B_2$ . O movimento desse modo é semelhante ao do nanotubo anterior.

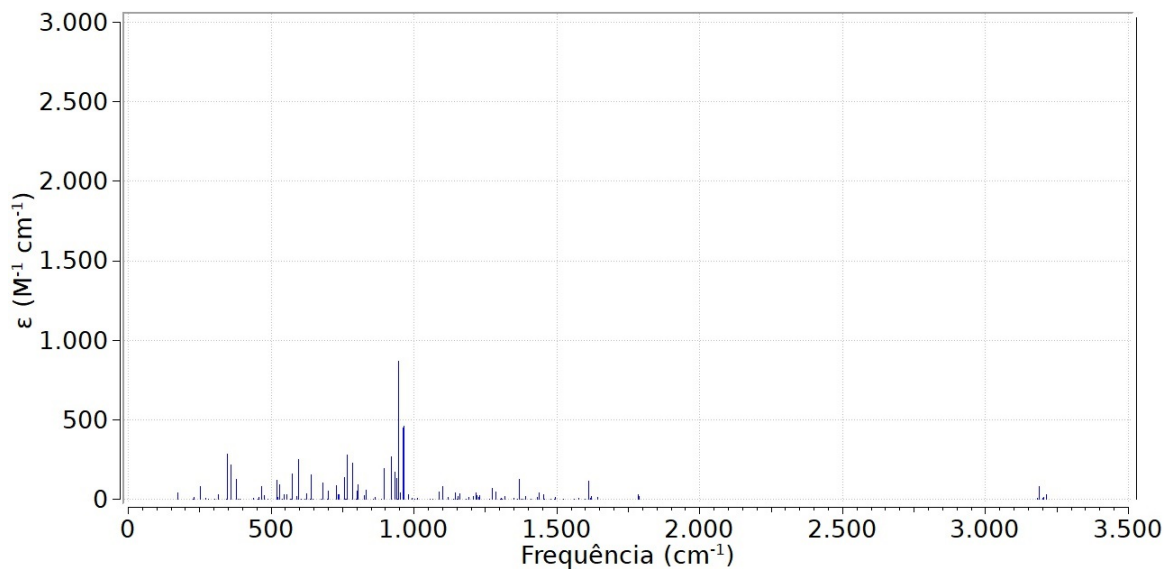


Figura 3.18: Espectro infravermelho do CNT54.

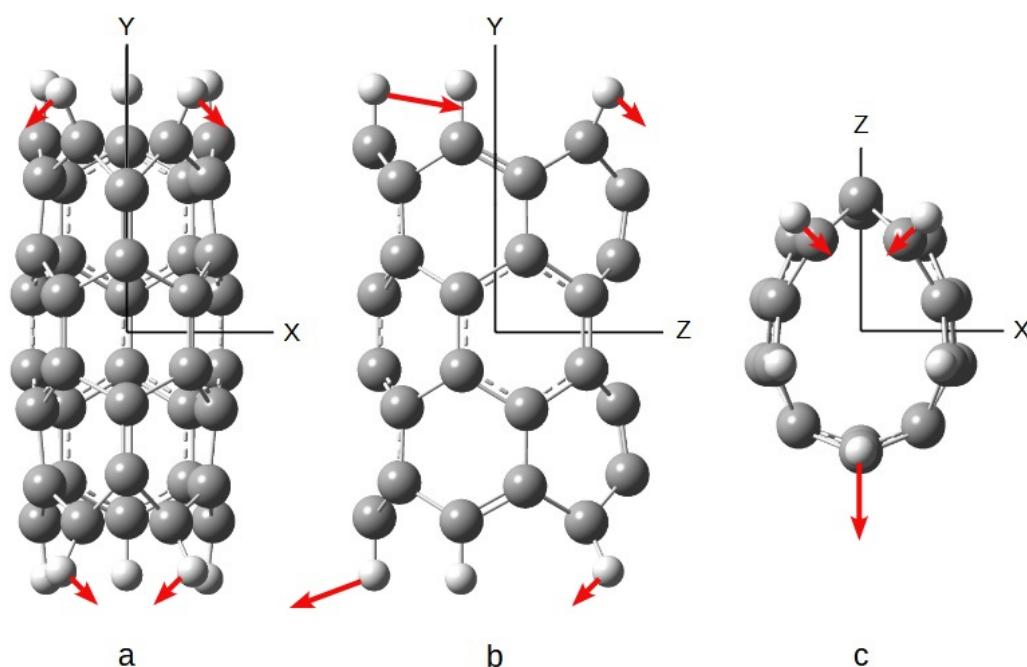


Figura 3.19: Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT54.

### 3.2.3 Nanotubo $D_{5d}$

O nanotubo CNT59 é o único dentre os estudados aqui que possui geometria  $D_{5d}$ . Dos 294 modos normais de vibração, 213 têm as simetrias não permitidas no espectro infravermelho,  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}$ ,  $A_{1u}$  e  $E_{2u}$ . Os 81 que aparecem no gráfico da figura 3.22, possuem simetria  $E_{1u}$  ou  $A_{2u}$ . O modo com a maior coeficiente de absorção tem frequência  $1645 \text{ cm}^{-1}$  e possui simetria  $A_{2u}$ . Nesse modo, os átomos na parte superior do zigue-zague do anel se movem para cima, enquanto os átomos na parte inferior do

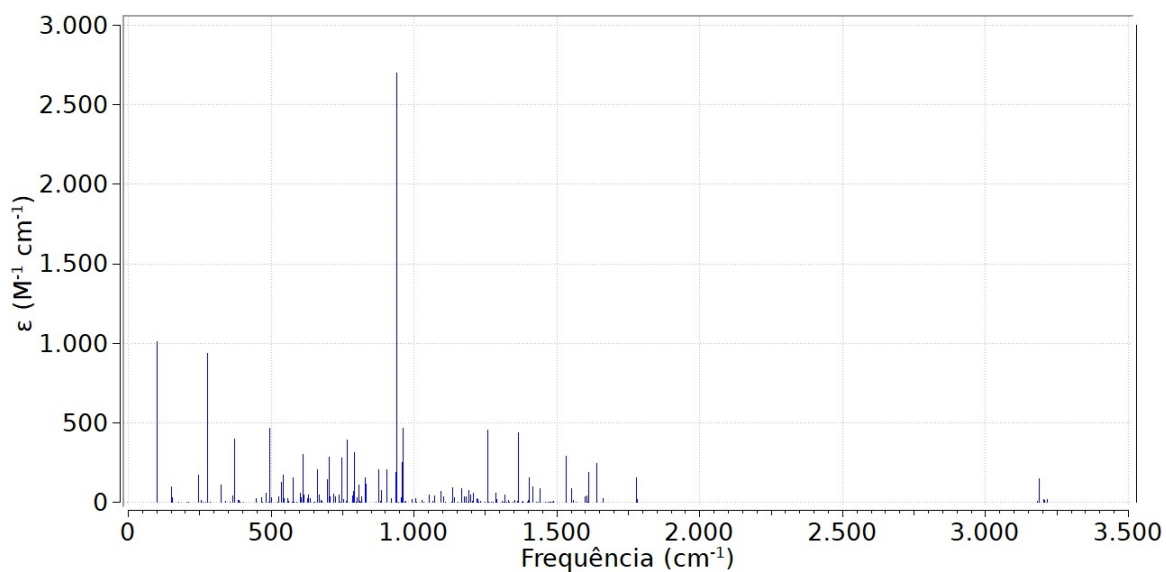


Figura 3.20: Espectro infravermelho do CNT56.

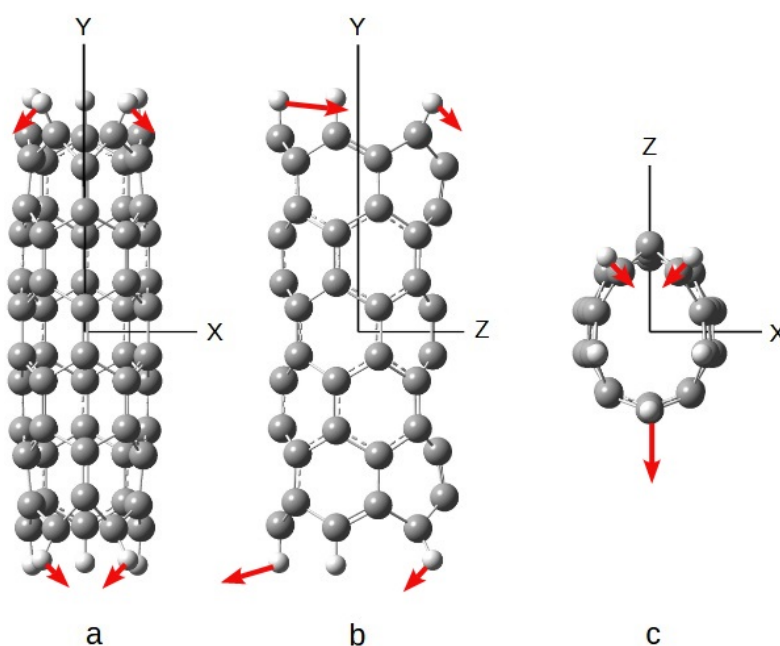
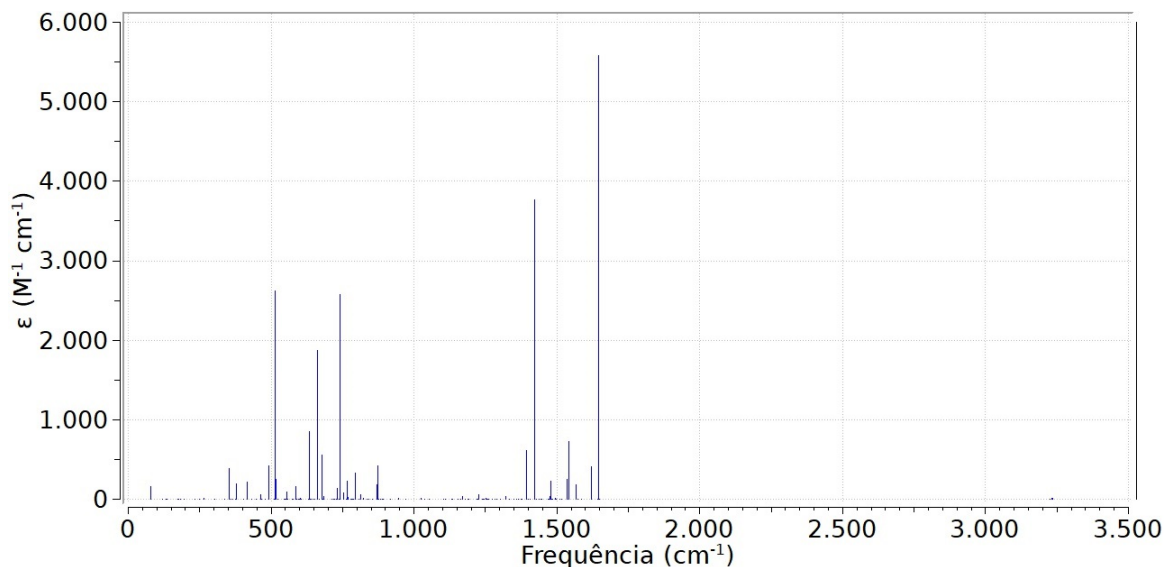


Figura 3.21: Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT56.

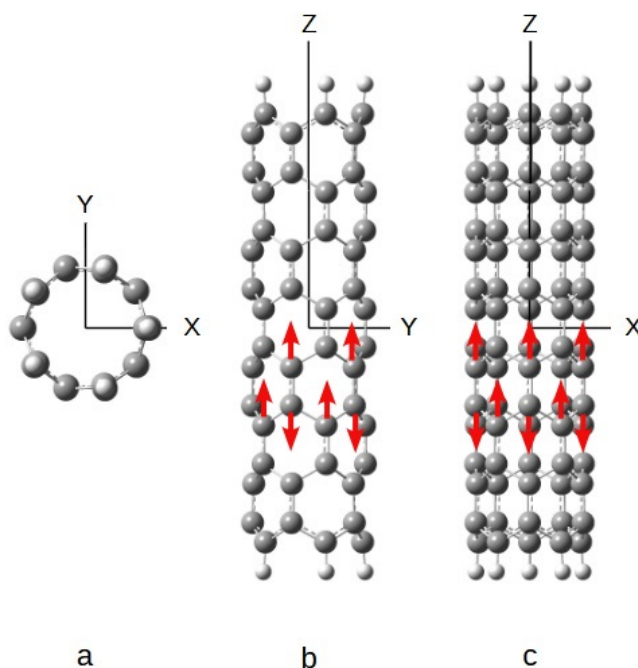
zigue-zague se movem para baixo. No entanto, no anel abaixo, o movimento dos átomos é o oposto.

### 3.2.4 Nanotubos $D_{5h}$

Os nanotubos mais longos com números pares de anéis, CNT58 e CNT510, são formados por anéis de 10 átomos e possuem geometria  $D_{5h}$ . Esses nanotubos possuem 8 e 10 anéis respectivamente.

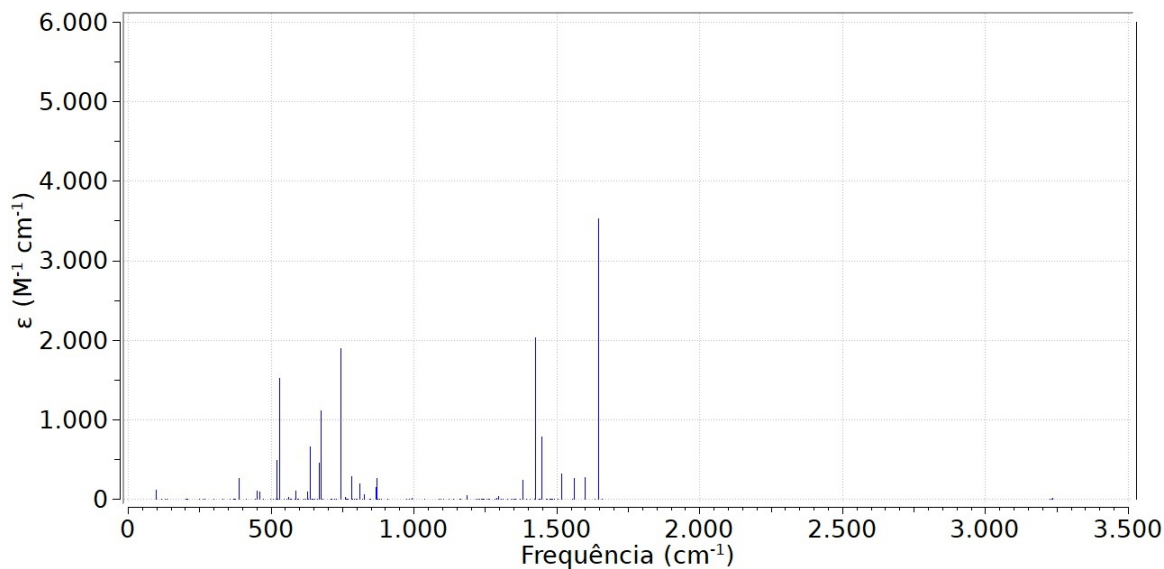


**Figura 3.22:** Espectro infravermelho do CNT59.

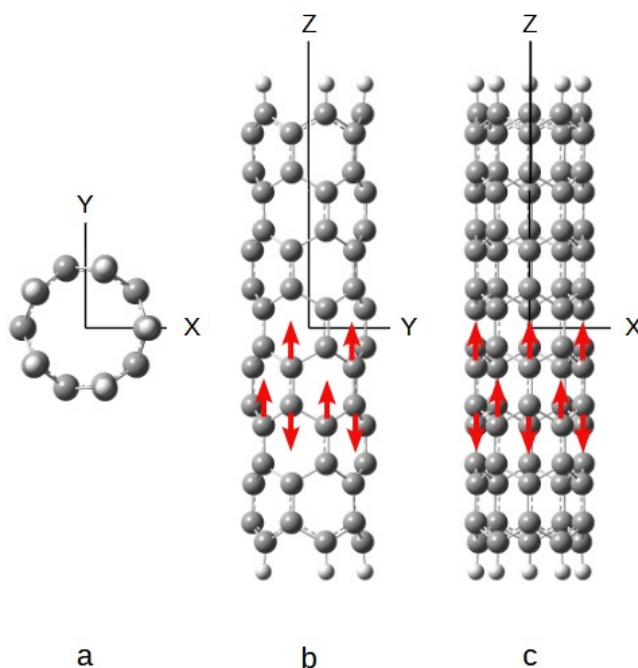


**Figura 3.23:** Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT59.

O nanotubo CNT58 possui 90 átomos e portanto tem 264 modos normais de vibração. Desses, 165 não são permitidos no espectro infravermelho e não aparecem no gráfico da figura 3.24. Eles possuem simetrias  $A_1''$ ,  $A_1'$ ,  $A_2'$ ,  $E_1''$ ,  $E_2''$  e  $E_2'$ . Os 99 restantes possuem simetria  $E_1'$  ou  $A_2''$ . Esse nanotubo apresenta mais de um modo com coeficiente de absorção maior que  $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . O modo com a maior coeficiente de absorção possui frequência  $1647 \text{ cm}^{-1}$  e simetria  $A_2''$ , e tem o movimento semelhante ao do modo equivalente do nanotubo CNT59.



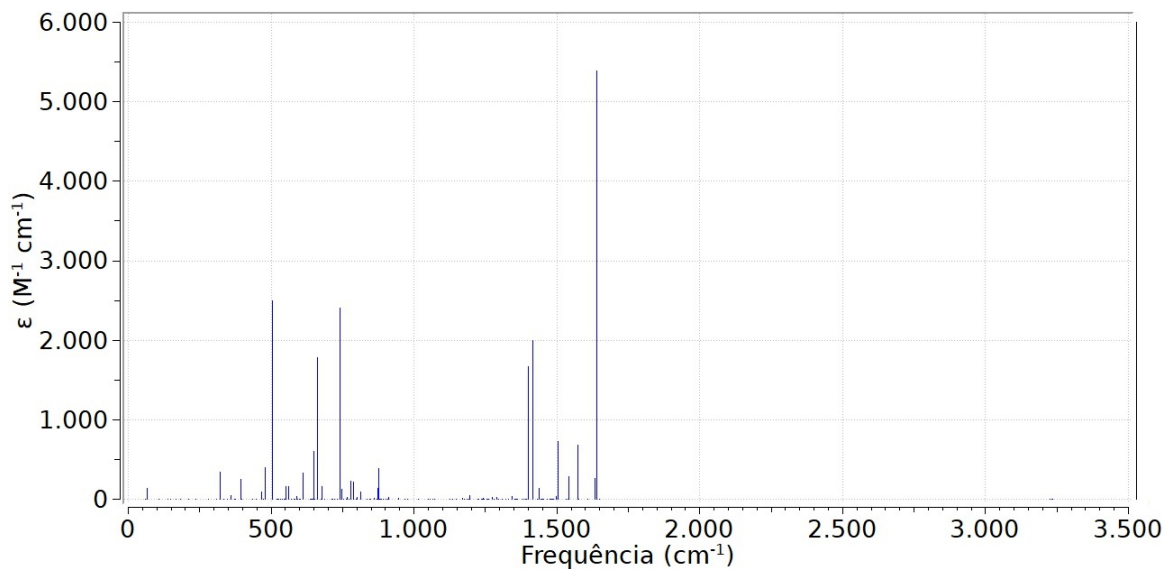
**Figura 3.24:** Espectro infravermelho do CNT58.



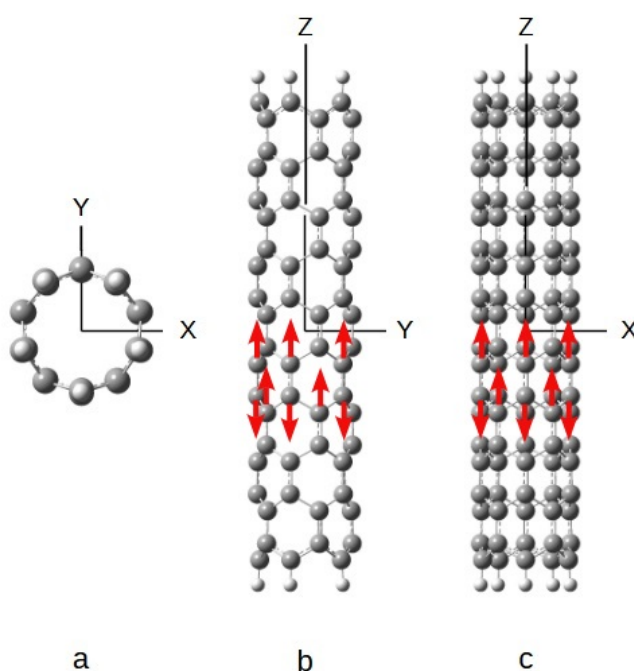
**Figura 3.25:** Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT58.

Com 110 átomos, o CNT510 tem 324 modos normais de vibração. Como sua geometria é a mesma do CNT58, os 221 modos não permitidos no espectro do infravermelho possuem as mesmas simetrias que as do CNT58. Os 103 restantes possuem simetria  $E'_1$  ou  $A''_2$ . O modo com maior coeficiente de absorção do infravermelho com frequência  $1640 \text{ cm}^{-1}$  e simetria  $A''_2$  possui movimento semelhante ao do modo equivalente do nanotubo CNT59.

Até aqui vimos os nanotubos formados por anéis de 10 átomos de carbono. Nas



**Figura 3.26:** Espectro infravermelho do CNT510.



**Figura 3.27:** Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT510.

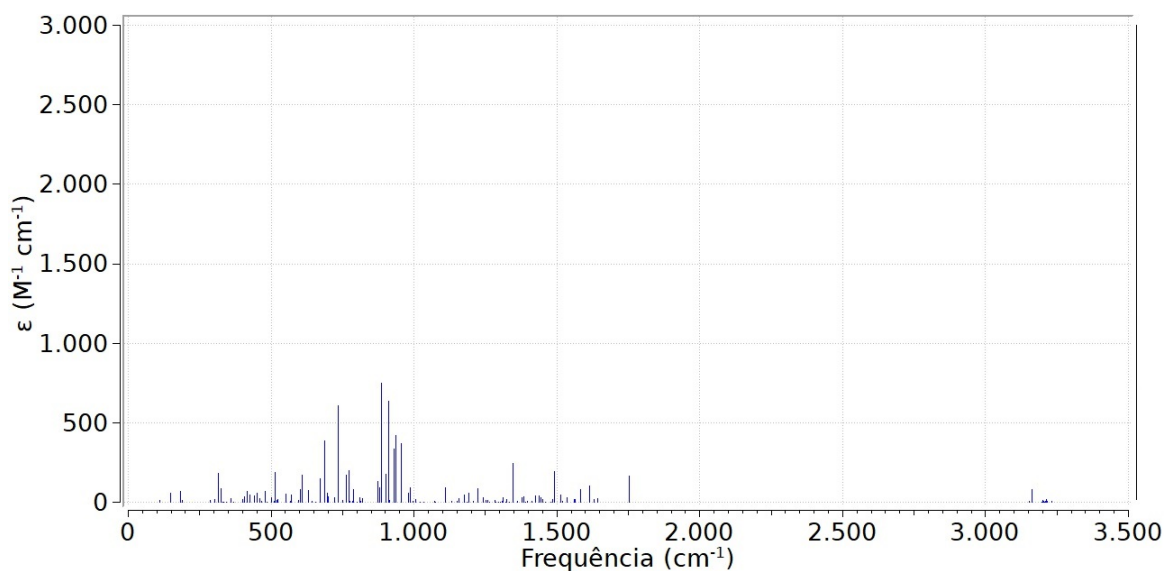
próximas subseções, vamos analisar o espectro infravermelho dos nanotubos com anéis contendo 12 átomos de carbono.

### 3.2.5 Nanotubos $C_s$

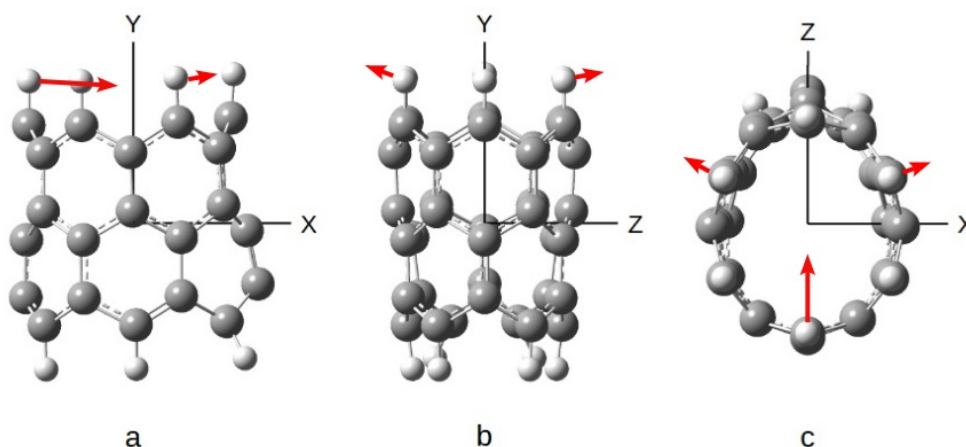
Os nanotubos mais curtos com números ímpares de anéis de 12 átomos (CNT63 e CNT65) possuem geometria  $C_s$ . Essa geometria contém como representações irredutíveis  $A'$ ,  $A''$ . Nenhuma delas é proibida no espectro no infravermelho. Para todos os nanotubos

com anéis de 12 átomos existem 12 modos de vibração acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , o restante está abaixo de  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

O nanotubo CNT63 possui 48 átomos e portanto tem 138 modos normais de vibração, sendo que 65 possuem simetria  $A''$  e 73 possuem simetria  $A'$ . Nenhum deles possui coeficiente de absorção maior que  $1000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . O modo com maior coeficiente de absorção do infravermelho possui frequência  $886\text{ cm}^{-1}$  e simetria  $A'$ . Nesse modo, temos apenas um átomo de hidrogênio se movendo com uma grande amplitude. Ele é um dos hidrogênios que estão no plano de simetria. Na figura 3.29 (a) ele se encontra no canto superior esquerdo temos também mais dois átomos se movendo com uma amplitude menor, eles estão indicados pelas setas na figura 3.29 (c). Observe que os átomos da parte inferior não se movem.



**Figura 3.28:** Espectro infravermelho do CNT63.



**Figura 3.29:** Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT63.

O nanotubo CNT65 tem 210 modos normais de vibração e assim como CNT63, todos eles são permitidos no espectro infravermelho e aparecem no gráfico da figura 3.30. 3 modos apresentam coeficiente de absorção maior que  $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . O modo com a maior coeficiente de absorção tem frequência  $1630 \text{ cm}^{-1}$  e simetria  $A'$ . Esse modo também é semelhante ao do CNT59, porém aqui alguns átomos se movem na diagonal. Veja a figura 3.31.

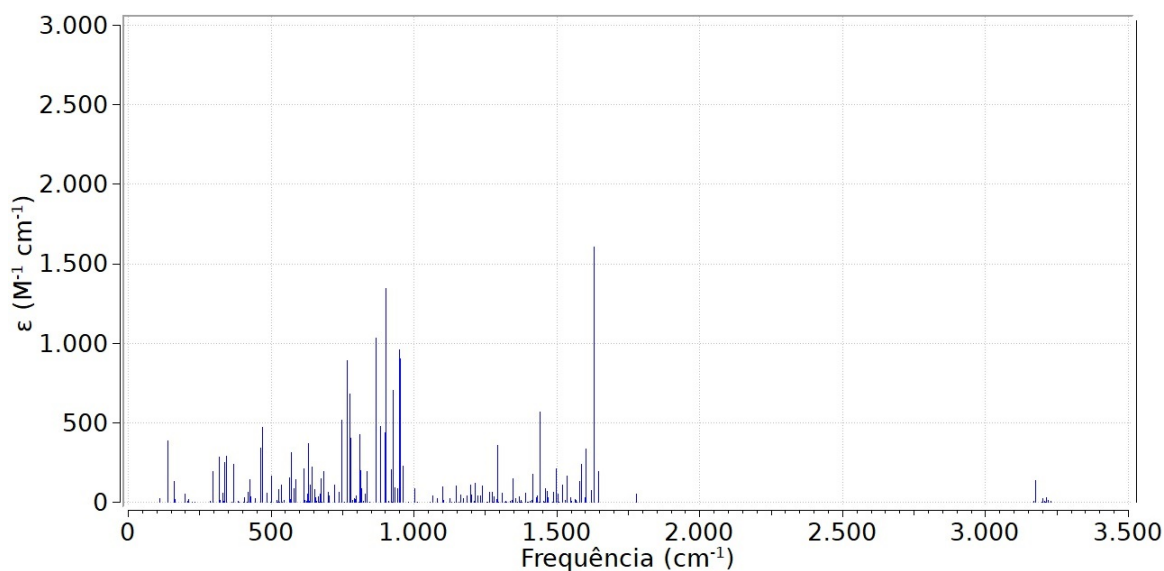


Figura 3.30: Espectro infravermelho do CNT65.

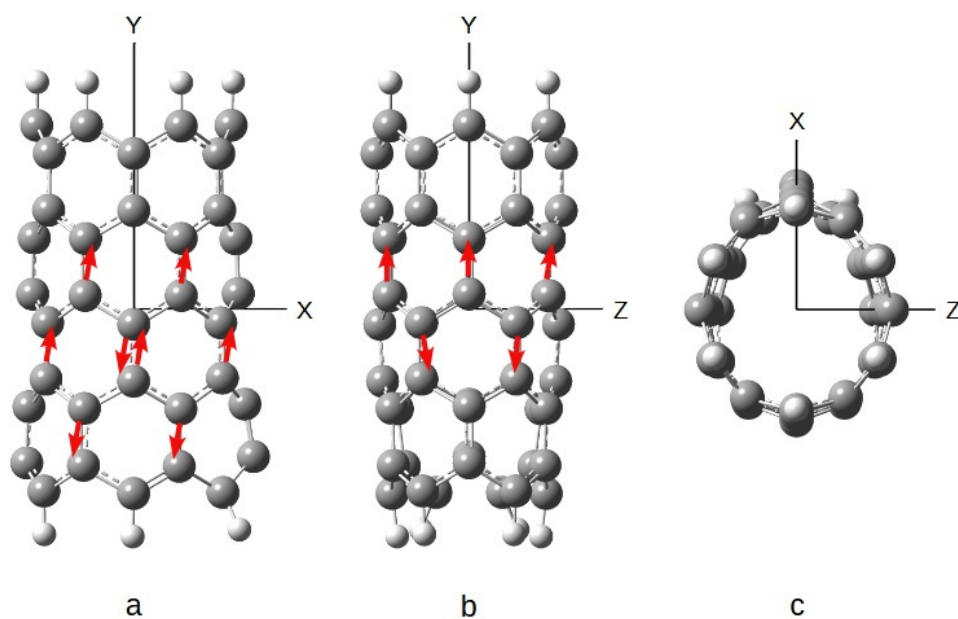
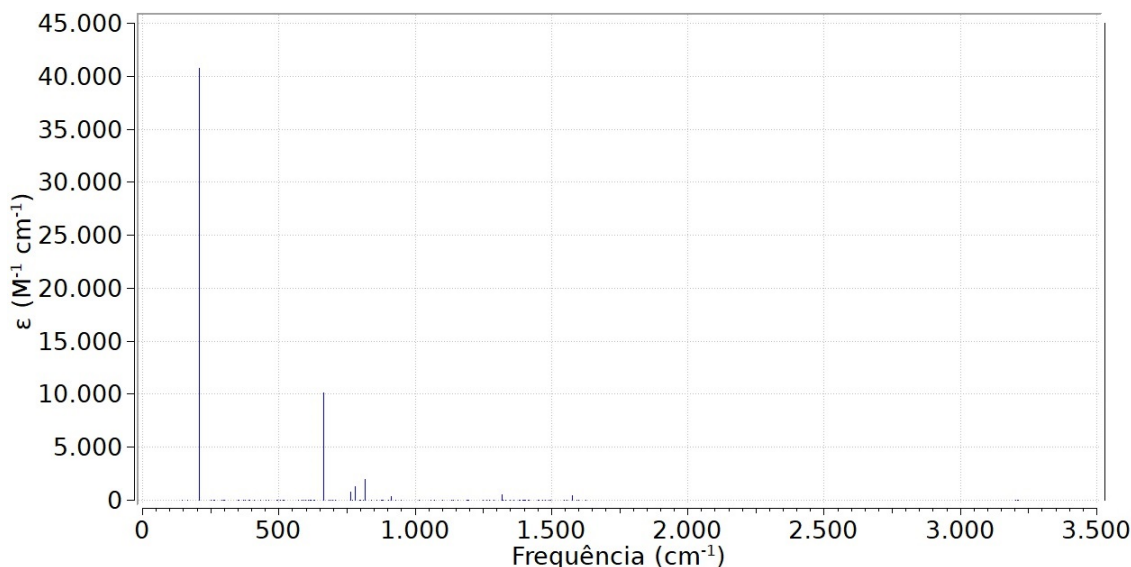


Figura 3.31: Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT65.

### 3.2.6 Nanotubo $D_{6h}$

O nanotubo CNT64 é o único que possui geometria  $D_{6h}$ . Dos 174 modos normais de vibração, 131 tem as simetrias não permitidas no espectro infravermelho,  $A_{1g}$ ,  $A_{1u}$ ,  $A_{2g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{2u}$ ,  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}$  e  $E_{2u}$ . Os 43 que aparecem no gráfico da figura 3.32, possuem simetria  $E_{1u}$  ou  $A_{2u}$ . O modo com a maior coeficiente de absorção tem frequência  $207\text{ cm}^{-1}$  e possui simetria  $A_{2u}$ . Nesse modo, os átomos dos anéis da parte superior do nanotubo se afastam mutuamente enquanto os da parte inferior se aproximam e depois o movimento se inverte, figura 3.33.



**Figura 3.32:** Espectro infravermelho do CNT64.

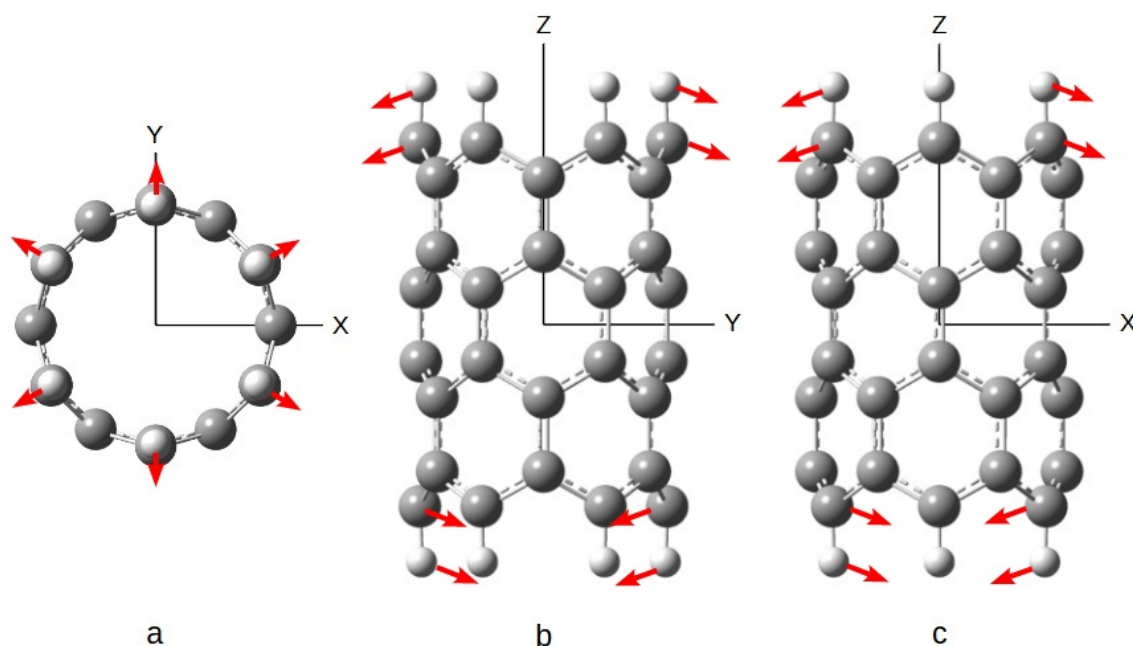
### 3.2.7 Análises

Depois de analisar o espectro infravermelho de cada nanotubo individualmente, estamos prontos para compará-los e identificar suas semelhanças e diferenças. Vamos iniciar nossa análise destacando as características comuns a todos os nanotubos.

Podemos observar que todos os modos de vibração se encontram em duas faixas de frequência. A primeira faixa vai de  $0\text{ cm}^{-1}$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  e contém a maior parte dos modos. A segunda faixa vai de  $3000\text{ cm}^{-1}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  e contém apenas 10 ou 12 modos de vibração, dependendo do número de átomos nos anéis dos nanotubos. Essas duas faixas são comuns a todos os nanotubos, independentemente de sua geometria ou tamanho.

Os modos da segunda faixa são atribuídos aos movimentos de estiramento dos átomos de hidrogênio que estão ligados às pontas dos nanotubos. O movimento sempre ocorre em grupos de 3 ou 2 átomos da porção superior do nanotubo e a mesma quantidade na parte inferior.

Os modos da primeira faixa apresentam duas situações distintas. Para nanotubos menores, o pico de absorção está localizado próximo ao centro da faixa entre as frequências



**Figura 3.33:** Modo de vibração com maior coeficiente de absorção do CNT64.

885  $\text{cm}^{-1}$  a 940 $\text{cm}^{-1}$ . Para os maiores, a faixa do pico é 1630  $\text{cm}^{-1}$  a 1650  $\text{cm}^{-1}$ , porém na região em torno de 1000  $\text{cm}^{-1}$  se concentra uma grande quantidade de modos com baixa intensidade criando uma espécie de divisão nessa primeira faixa. A única exceção é o CNT64 que tem um pico de absorção muito maior que os demais em uma frequência de 207  $\text{cm}^{-1}$ .

Observamos que a tabela de caracteres estabelece certas limitações na absorção no infravermelho de alguns modos. No entanto, um aspecto notável é que, embora a tabela de caracteres não imponha nenhuma restrição específica ao modo de maior coeficiente de absorção, todos os modos de maior intensidade em uma determinada geometria compartilham a mesma simetria. Outra característica importante é que a coeficiente de absorção tende a aumentar com o número de anéis do nanotubo.

### 3.3 Conclusão

Neste trabalho, estudamos as propriedades de pequenos nanotubos de carbono. Para isso, utilizamos a teoria do funcional da densidade com funcional de troca-correlação CAM-B3LYP e base 6-31+G(d). Olhando para as propriedades estruturais, podemos notar que os nanotubos menores possuem um achatamento. À medida que o número de anéis vai aumentando, esse achatamento deixa de existir e os nanotubos passam a ter um formato próximo ao de um cilindro circular reto. Isso acontece para os nanotubos com anéis 10 e 12 átomos.

Também fizemos a simulação de como é absorção do espectro infravermelho desses nanotubos. Observamos que, mesmo com o aumento do número de modos de vibração, a maioria deles está concentrada na faixa de zero a  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Não conseguimos identificar um padrão claro de como esses modos se distribuem dentro dessa faixa. Existem alguns poucos modos que se encontram fora dessa faixa, aproximadamente em  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Nos nossos resultados, essa quantidade sempre foi igual ao número de átomos por anel. Por último, notamos que para os nanotubos maiores, a intensidade de absorção é maior do que para os nanotubos menores.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908–931, 2019. ISSN 1878-5352. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535217300990>>.
- [2] KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, Nov 1985. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/318162a0>>.
- [3] IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, Nov 1991. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/354056a0>>.
- [4] BETHUNE, D. S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 605–607, Jun 1993. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/363605a0>>.
- [5] LOUIE, S. G. Electronic properties, junctions, and defects of carbon nanotubes. In: \_\_\_\_\_. **Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001. p. 113–145. ISBN 978-3-540-39947-6. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/3-540-39947-X\\_6](https://doi.org/10.1007/3-540-39947-X_6)>.
- [6] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, Mar 2007. ISSN 1476-4660. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat1849>>.
- [7] TIAN, B. et al. Single-crystalline kinked semiconductor nanowire superstructures. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 12, p. 824–829, Dec 2009. ISSN 1748-3395. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nnano.2009.304>>.
- [8] CHUN, H. et al. Engineering low-aspect ratio carbon nanostructures: Nanocups, nanorings, and nanocontainers. **ACS Nano**, American Chemical Society, v. 3, n. 5, p. 1274–1278, May 2009. ISSN 1936-0851. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn9001903>>.
- [9] WU, X. et al. Density-functional theory studies of step-kinked carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society, v. 115, n. 10, p. 4235–4239, Mar 2011. ISSN 1932-7447. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp110717k>>.
- [10] FISCHER, J. E.; JOHNSON, A. T. Electronic properties of carbon nanotubes. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 4, n. 1, p. 28–33, 1999. ISSN 1359-0286. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359028699800072>>.

- [11] HU, Z. et al. Mechanical property characterization of carbon nanotube modified polymeric nanocomposites by computer modeling. **Composites Part B: Engineering**, v. 56, p. 100–108, 2014. ISSN 1359-8368. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836813004605>>.
- [12] SAFAEI, B.; NASERADINMOUSAVI, P.; RAHMANI, A. Development of an accurate molecular mechanics model for buckling behavior of multi-walled carbon nanotubes under axial compression. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 65, p. 43–60, 2016. ISSN 1093-3263. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1093326316300122>>.
- [13] XIE, S. et al. Mechanical and physical properties on carbon nanotube. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 7, p. 1153–1158, 2000. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369799003765>>.
- [14] VELASCO-SANTOS, C. et al. Improvement of thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through chemical functionalization. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 23, p. 4470–4475, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm034243c>>.
- [15] ZHANG, W.; ZHANG, Z.; ZHANG, Y. The application of carbon nanotubes in target drug delivery systems for cancer therapies. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 555, Oct 2011. ISSN 1556-276X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-555>>.
- [16] VASHIST, S. K. et al. Delivery of drugs and biomolecules using carbon nanotubes. **Carbon**, v. 49, n. 13, p. 4077–4097, 2011. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622311004258>>.
- [17] HEISTER, E. et al. Are carbon nanotubes a natural solution? applications in biology and medicine. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 6, p. 1870–1891, 2013. PMID: 23427832. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/am302902d>>.
- [18] RAFFA, V. et al. Physicochemical properties affecting cellular uptake of carbon nanotubes. **Nanomedicine**, v. 5, n. 1, p. 89–97, 2010. PMID: 20025467. Disponível em: <<https://doi.org/10.2217/nnm.09.95>>.
- [19] CHEN, J. et al. Bright infrared emission from electrically induced excitons in carbon nanotubes. **Science**, v. 310, n. 5751, p. 1171–1174, 2005. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1119177>>.
- [20] JAVEY, A. et al. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. **Nature**, v. 424, n. 6949, p. 654–657, Aug 2003. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nature01797>>.
- [21] ZHANG, X. et al. Mechanism and application of carbon nanotube sensors in sf6 decomposed production detection: a review. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, p. 177, Mar 2017. ISSN 1556-276X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s11671-017-1945-8>>.
- [22] ZAPOROTSKOVA, I. V. et al. Carbon nanotubes: Sensor properties. a review. **Modern Electronic Materials**, v. 2, n. 4, p. 95–105, 2016. ISSN 2452-1779. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452177917300178>>.

- [23] WANG, S. et al. High-performance carbon nanotube light-emitting diodes with asymmetric contacts. **Nano Letters**, v. 11, n. 1, p. 23–29, 2011. PMID: 21117697. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl101513z>>.
- [24] KONG, J. et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors. **Science**, v. 287, n. 5453, p. 622–625, 2000. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.287.5453.622>>.
- [25] DURGUN, E. et al. Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 67, p. 201401, May 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.201401>>.
- [26] ABDELHALIM, A. et al. Metallic nanoparticles functionalizing carbon nanotube networks for gas sensing applications. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 25, n. 5, p. 055208, jan 2014. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/25/5/055208>>.
- [27] FRISCH, M. J. et al. **Gaussian~16 Revision C.01**. 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [28] COHEN-TANNOUJDI, C.; DIU, B.; LALOË, F. **Quantum Mechanics, Volume 1: Basic Concepts, Tools, and Applications**. Wiley, 2019. ISBN 9783527345533. Disponível em: <[https://books.google.com.br/books?id=tVI\\_EAAAQBAJ](https://books.google.com.br/books?id=tVI_EAAAQBAJ)>.
- [29] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19273892002>>.
- [30] JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. Wiley, 2007. ISBN 9780470058046. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=RDIG48UcZfYC>>.
- [31] S, D. R. H. F. R. The calculation of atomic structures. **Reports on Progress in Physics**, v. 11, n. 1, p. 113, jan 1947. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/11/1/305>>.
- [32] DARWIN, C. G. Douglas rayner hartree, 1897-1958. **Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society**, v. 4, p. 102–116, 1958. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsbm.1958.0010>>.
- [33] FOCK, V. Zur theorie des wasserstoffatoms. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 98, n. 3-4, p. 145–154, 1935.
- [34] SAKURAI, J.; NAPOLITANO, J. **Modern Quantum Mechanics**. Cambridge University Press, 2017. ISBN 9781108422413. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=010yDwAAQBAJ>>.
- [35] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>.
- [36] LEVINE, I. **Quantum Chemistry**. Pearson, 2014. (Pearson advanced chemistry series). ISBN 9780321890603. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ht6jMQEACAAJ>>.

- [37] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>.
- [38] PARR, R.; WEITAO, Y. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. Oxford University Press, 1994. (International Series of Monographs on Chemistry). ISBN 9780195357738. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=mGOpScSIwU4C>>.
- [39] SAHNI, V.; BOHNEN, K. P.; HARBOLA, M. K. Analysis of the local-density approximation of density-functional theory. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 37, p. 1895–1907, Mar 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.37.1895>>.
- [40] PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 33, p. 8800–8802, Jun 1986. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8800>>.
- [41] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 38, p. 3098–3100, Sep 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>>.
- [42] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 37, p. 785–789, Jan 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>>.
- [43] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1139/p80-159>>.
- [44] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 04 1993. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.464913>>.
- [45] YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp). **Chemical Physics Letters**, v. 393, p. 51–57, 2004. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:97399746>>.
- [46] LOWE, J.; PETERSON, K. **Quantum Chemistry**. Elsevier Science, 2006. ISBN 9780124575516. Disponível em: <[https://books.google.com.br/books?id=ikA8m-W\\_rNcC](https://books.google.com.br/books?id=ikA8m-W_rNcC)>.
- [47] RAJ, G. et al. **Group theory and Symmetry in Chemistry**. Krishna Prakashan. ISBN 9788185842998. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=mTe07xK9f5gC>>.
- [48] BISHOP, D. **Group Theory and Chemistry**. Dover Publications, 1993. (Dover Books on Chemistry Series). ISBN 9780486673554. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=l4zv4dukBT0C>>.