

**Universidade Estadual de Campinas**

**Instituto de Física ‘Gleb Wataghin’**

Tese de Doutorado

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS CLÁSSICOS  
E QUÂNTICOS EM NANOCIÊNCIA E  
BIOFÍSICA**

**Vitor Rafael Coluci**

Orientador: Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio José Roque da Silva

Prof. Dr. Paulo Monteiro Vieira Braga Barone

Prof. Dr. Alex Antonelli

Prof. Dr. Fernando Cerdeira

Tese apresentada ao Instituto de Física ‘Gleb Wataghin’  
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos  
requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências

**Abril 2004**







*Aos meus pais, Sônia e Sidney,  
meus irmãos, Valmir e Vanderson,  
e à minha avó Santa  
pelo amor, apoio e carinho.  
À Marina pelo amor  
e compreensão  
nas horas mais difíceis.*

“Entramos na primeira sala da mansão e está escuro. Completamente escuro. Caminhamos com cuidado, esbarrando na mobília, mas gradualmente aprendemos a posição de cada móvel. Finalmente, depois de seis meses de exploração, você encontra o interruptor da luz, acende as lâmpadas e tudo é iluminado. Você pode ver exatamente onde está. Então você avança para o aposento seguinte e passa outros seis meses no escuro. Assim cada um desses períodos de iluminação, embora às vezes sejam momentâneos, às vezes durem um período de um dia ou dois, representam o clímax dos esforços e não poderiam existir sem os muitos meses de tropeços na escuridão que os antecedem.”

Andrew Wiles

“Conversation enriches the understanding, but solitude is the school of genius.”

Edward Gibbon

“Tudo o que você fizer, faça bem feito.”

Sidney Coluci

“Roughly speaking all theoreticians can be divided into two groups: one who worries about more exact calculation of some numbers describing known phenomena and others who are mainly interested in discovery of new phenomena. Of course, both groups are important for science.”

Vladimir Agranovich

## Agradecimentos

Gostaria de fazer um agradecimento especial

- ao Prof. Douglas S. Galvão pela orientação, dedicação e confiança apresentados durante todo o período de doutorado;
- aos meus pais, Sônia e Sidney, que sempre me deram o apoio e suporte para seguir em frente;
- à minha avó Santa pelo carinho;
- à Marina, pelo apoio incondicional, compreensão, carinho e amor nos tempos mais difíceis;
- aos meus irmãos Valmir e Vanderson pela ajuda e apoio;
- à Marta e Durval pelo importante apoio durante minha ausência;
- aos Profs. Ray Baughman, Anvar Zakhidov, Vladimir Agranovich, Yuri Gartstein e Natalya Zakharova pela orientação, apoio e exemplo durante a minha estadia em Dallas-TX;
- aos colegas Jaideep Lambda, Kanzan Inoue, Flávia Montezuma e Décio Coutinho, que tanto me auxiliaram nos momentos mais difíceis em Dallas-TX;
- à Profa. Mônica A. Cotta, pela sua orientação sem compromisso.

Agradeço também

- ao pessoal do dia-a-dia: Fernando, Humberto, Karla, Klaus, Roberto, Ronaldo, Rosana, Scheila, e Sérgio;
- à Márcia pela ajuda com os serviços burocráticos;
- ao Centro de Computação J. D. Rogers pela ajuda na resolução dos problemas técnicos;
- ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD) pelo suporte computacional;
- ao pessoal da Biblioteca do Instituto de Física pela simpatia e bom atendimento;
- à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro desse trabalho.

## Resumo

Apresentamos um estudo teórico de alguns problemas nas áreas de Nanociência e Biofísica utilizando métodos clássicos e quânticos. Aplicamos o método *Tight-binding* e *ab initio* baseado na teoria do funcional da densidade para determinar as propriedades eletrônicas de novas formas propostas de nanotubos de carbono baseadas em grafino. O acoplamento eletromecânico nesses tubos foi investigado com uma teoria contínua. Previmos propriedades interessantes e potenciais aplicações tecnológicas. Particularmente, um *gap* que independe do diâmetro e quiralidade do tubo foi previsto para a família dos tubos que apresentam o menor calor de formação, sendo o principal alvo para procedimentos de síntese futuros.

As condições de funcionamento de nano-osciladores propostos formados por nanotubos de carbono foram estudadas com simulação de dinâmica molecular clássica. As simulações mostraram uma frequência de oscilação de 38 GHz para um nano-oscilador otimizado e vedado. Simulações de dinâmica molecular também foram utilizadas para a análise da formação e evolução de estruturas de carbono tipo espiral. Essas estruturas tipo-espiral foram previstas serem estáveis e evoluírem de uma folha de grafite isolada quando existe uma sobreposição crítica entre os cantos da folha inicial.

O método semi-empírico *Parametric Method 3* foi aplicado para determinar a estrutura eletrônica de 120 estruturas baseadas em hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Essa informação foi utilizada para testar a aplicabilidade da Metodologia dos Índices Eletrônicos dentro do processo de ativação carcinogênica apresentado pelos hidrocarbonetos investigados. Desenvolvemos também um modelo para a relação entre os principais descritores da Metodologia dos Índices Eletrônicos,  $\Delta$  e  $\eta$ , e o ambiente biológico/químico.

## Abstract

We present a theoretical study of some problems in Nanoscience and Biophysics through classical and quantum methods. We have applied Tight-binding and ab initio density functional quantum methods to determine the electronic properties of new proposed forms of carbon nanotubes based on graphyne motifs. The electromechanical coupling in these nanotubes was investigated with continuum theory. These tubes were predicted to have interesting properties and potential technological applications. Particularly, a bandgap which does not depend on diameter and chirality was predicted for graphyne based nanotubes which present the lowest heat of formation, being the main target for future synthetic procedures.

The working conditions of proposed nano-oscillators formed by carbon nanotubes were studied by classical molecular dynamics simulations. The simulations have shown an oscillation frequency of 38 GHz for an optimized, sealed carbon nanotube nano-oscillator. Molecular dynamics simulations were also used for the analysis of formation and evolution of carbon nanoscrolls. These spiral-like structures were predicted to be stable and evolve from an isolated graphite sheet when there is a critical overlap between the edges of the initial sheet.

The semi-empirical quantum method Parametric Method 3 was applied to determine the electronic structure of 120 polycyclic aromatic hydrocarbon based structures. This information was used for testing the applicability of the Electronic Indices Methodology within the carcinogenic activation process presented by the investigated hydrocarbons. We have also developed a model for a relation between the major descriptors of the Electronic Indices Methodology,  $\Delta$  and  $\eta$ , and the biological/chemical environment.

# Índice

|   |           |
|---|-----------|
| Resumo  | vii       |
| Abstract  | viii      |
| <br>  |           |
| <b>1 Introdução</b>   | <b>1</b>  |
| <br>  |           |
| <b>I Nanociência</b>  | <b>4</b>  |
| <br>  |           |
| <b>2 Nanotubos de carbono baseados na família dos Grafinos</b>    | <b>5</b>  |
| 2.1 Grafinos . . . . .  | 5         |
| 2.2 Geração estrutural dos nanotubos . . . . .                    | 7         |
| 2.3 Metodologia para o cálculo de estrutura eletrônica . . . . .  | 8         |
| 2.4 Tubos $\gamma$ -grafino . . . . .                             | 9         |
| 2.4.1 Aspectos geométricos . . . . .                              | 9         |
| 2.4.2 Estrutura de bandas - Plano . . . . .                       | 11        |
| 2.4.3 Regras de Quantização . . . . .                             | 12        |
| 2.4.4 Estrutura de bandas - tubos . . . . .                       | 15        |
| 2.4.5 Modulação do <i>gap</i> por deformações mecânicas . . . . . | 20        |
| 2.4.6 Deformações mecânicas induzidas por carga . . . . .         | 25        |
| 2.5 Tubos $\alpha$ -grafino . . . . .                             | 33        |
| 2.6 Tubos $\beta$ -grafino . . . . .                              | 36        |
| 2.7 Conclusões . . . . .  | 37        |
| <br>  |           |
| <b>3 Nano-osciladores baseados em nanotubos de carbono</b>        | <b>39</b> |
| 3.1 A Física dos nano-osciladores . . . . .                       | 39        |
| 3.2 Método de simulação computacional . . . . .                   | 41        |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 3.3       | Regimes de funcionamento . . . . .   | 42         |
| 3.4       | Nano-osciladores vedados . . . . .   | 46         |
| 3.5       | Conclusões . . . . .   | 49         |
| <b>4</b>  | <b>Formação e propriedades de nano-espírais de carbono</b>   | <b>51</b>  |
| 4.1       | Motivação Experimental . . . . .   | 52         |
| 4.2       | Processo de formação . . . . .   | 52         |
| 4.3       | Propriedades Eletrônicas . . . . .   | 59         |
| 4.4       | Perspectivas . . . . .   | 61         |
| 4.5       | Conclusões . . . . .   | 62         |
| <b>II</b> | <b>Biofísica</b>   | <b>64</b>  |
| <b>5</b>  | <b>Metodologia dos Índices Eletrônicos - Origens e Aplicação</b>   | <b>65</b>  |
| 5.1       | Câncer . . . . .   | 66         |
| 5.2       | Carcinogênese Química . . . . .  | 70         |
| 5.3       | Aplicação em Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos . . . . .   | 75         |
| 5.3.1     | Metodologia dos Índices Eletrônicos . . . . .  | 75         |
| 5.3.2     | Metodologia . . . . .  | 78         |
| 5.3.3     | Resultados . . . . .   | 83         |
| 5.4       | Estudo da influência dos índices $\Delta$ e $\eta$ nos níveis de energia moleculares . . . . .                                     | 95         |
| 5.5       | Conclusões . . . . .   | 101        |
| <b>6</b>  | <b>Conclusões</b>  | <b>103</b> |
|           | <b>Apêndices</b>   |            |
| <b>A</b>  | <b>Cálculo das Bandas <math>\pi</math> para o plano de <math>\gamma</math>-grafino baseado na aproximação <i>Tight-Binding</i></b> | <b>106</b> |
| <b>B</b>  | <b>Métodos Quânticos: Teoria do Funcional da Densidade</b>   | <b>113</b> |
| <b>C</b>  | <b>Análise de soluções simétricas e assimétricas em sistemas unidimensionais</b>   | <b>117</b> |
| C.1       | Análise para $T = 0$ . . . . .   | 118        |
| C.1.1     | Soluções estáveis . . . . .  | 118        |
| C.1.2     | Dependência do diâmetro do tubo . . . . .  | 120        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| C.2      | Análise para $T \neq 0$ . . . . .   | 121        |
| C.2.1    | Caso de uma cadeia . . . . .  | 121        |
| C.2.2    | Caso de duas cadeias . . . . .  | 124        |
| <b>D</b> | <b>Métodos Clássicos: Dinâmica Molecular</b>  | <b>127</b> |
| <b>E</b> | <b>Métodos Quânticos: Semi-empíricos</b>  | <b>130</b> |
| E.1      | Teoria de Campo Auto-Consistente . . . . .  | 130        |
| E.2      | Métodos Semi-empíricos . . . . .  | 137        |
| <b>F</b> | <b>Análise da posição do <i>gap</i> em nanotubos de carbono baseados em <math>\gamma</math>-grafino</b> | <b>140</b> |
| <b>G</b> | <b>Lista de Publicações</b>   | <b>145</b> |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b>   | <b>147</b> |
|          | <b>Lista de Figuras</b>   | <b>157</b> |

# Capítulo 1

## Introdução

Nos últimos anos vem se tornando clara a crescente expansão da área de Nanociência. Essa área, que engloba a investigação de materiais e fenômenos associados à escala nanométrica, se apresenta como sendo a área que ditará as tendências tecnológicas do futuro. Considerada como a substituta da tecnologia do Silício em eletrônica, inúmeras aplicações tecnológicas já se apresentam possíveis e muitas outras estão em desenvolvimento crescente.

No entanto, ao mesmo tempo que novas aplicações e novos fenômenos surgem dentro da Nanociência, imensos problemas, desafios e necessidades também participam da evolução dessa área emergente.

Dentre essas necessidades está a investigação e desenvolvimento de materiais novos e alternativos que exibam propriedades interessantes em escalas nanométricas. A utilização inteligente de tais materiais, isolados ou acoplados com outros materiais, poderia levar à novas aplicações. Um exemplo típico e, de sucesso, disso foi a descoberta dos nanotubos de carbono em 1991, que representou um marco em Nanociência sendo um de seus principais impulsionadores. Dentre as importantes características dos nanotubos de carbono está a propriedade deles apresentarem comportamento metálico ou semicondutor dependendo da geometria do tubo. Outras propriedades como emissão de campo [1], condutância quântica como em fios quânticos [2], e supercondutividade [3], também foram observadas.

Dentre os desafios em Nanociência está a transformação de materiais ou de arranjo de materiais em dispositivos. Esses *nano*-dispositivos viriam a formar os blocos constituintes de uma nanoeletrônica e nanomecânica. Um exemplo é o trabalho de Bachtold *et al.* [4] onde eles combinaram transistores de efeito de campo baseados em nanotubos para construir elementos lógicos como inversores, portas NOR, FLIP-FLOPs e osciladores.

Em Nanociência, além do desenvolvimento de aplicações tecnológicas, a investigação de proces-

soos básicos (formação, estabilidade, auto-arranjo) de nanoestruturas também desempenha um papel crucial. Essa investigação permitiria entender os mecanismos que ditam os processos nanométricos de maneira a estabelecer o conhecimento necessário para o avanço nessa e nas demais áreas da ciência.

Com o intuito de estudar problemas envolvidos nos três tópicos mencionados anteriormente: proposição e estudo de novos materiais, desenvolvimento de nanodispositivos e investigação de processos básicos envolvidos na formação de nanoestruturas, os capítulos 2, 3 e 4 foram elaborados.

No capítulo 2, apresentamos o estudo de novas formas de nanotubos de carbono baseados em famílias de uma fase de carbono chamada *grafino*. Essa fase é formada pelo arranjo planar de carbonos  $sp$  e  $sp^2$  interconectados com grupos acetilênicos. Aspectos estruturais, propriedades eletrônicas e eletro-mecânicas foram determinadas e previstas possuem características muito interessantes. Dentre elas, está a independência do valor do *gap* com a geometria de tubos de uma família investigada. Essas e outras propriedades poderiam vir a ser alternativas às propriedades apresentadas pelos nanotubos de carbono convencionais. Esses estudos também podem ser vistos em [5, 6, 7].

A possibilidade de se construir um nanodispositivo baseado em nanotubos de carbono, dispostos estruturalmente de tal forma a funcionar como nano-oscilador, foi investigada no capítulo 3. Para isso, estudamos os mecanismos físicos envolvidos no funcionamento do nano-oscilador, regimes de funcionamento e disposições ótimas dos nanotubos. Mostrou-se através de simulação computacional que o funcionamento de tais dispositivos pode levar à frequências de oscilação da ordem de gigahertz. Mais detalhes desse capítulo podem ser encontrados em [8, 9].

No capítulo 4, os processos de formação e evolução de nanoestruturas tipo espiral (*scrolls*) são apresentados. Essas estruturas, também feitas de carbono, foram sintetizadas recentemente e possuem o formato de uma espiral. Elas são geradas através de um processo de intercalação de compostos (potássio, por exemplo) em grafite ultra puro. Esse processo é seguido pela esfoliação do grafite permitindo a formação de folhas de grafite isoladas. Finalmente, essas folhas são convertidas em espirais através do processo de sonificação [10]. Aplicações para essas estruturas são previstas principalmente na área de armazenamento de hidrogênio. Isso porque a estrutura dos nano-espirais permite um acesso maior, comparado aos nanotubos de carbono convencionais, de materiais em seus interiores. Nesse trabalho, investigamos particularmente o processo de enrolamento de folhas isoladas de grafite. Detalhes desses estudos também podem ser vistos em [11].

Juntamente com Nanociência, a Biofísica também se mostra uma área em constante crescimento. A aplicação de métodos físicos e químicos em biologia tem levado à grandes avanços nessa área. Atualmente, um dos grandes problemas em biologia e medicina é o câncer. O câncer pode ser iniciado por diversos fatores e um dos mais importantes é o fator químico, ou seja, compostos

químicos presentes no ambiente (alimentação, ar) podem levar ao surgimento do câncer.

Dentre os vários métodos para classificar a atividade carcinogênica de compostos está a Metodologia dos Índices Eletrônicos. Essa metodologia foi proposta por Barone, Camilo e Galvão [12] em 1996 com o objetivo principal de distinguir qualitativamente (ativos ou inativos) Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HAPs) com relação à atividade carcinogênica. Ela está baseada em índices puramente eletrônicos para a classificação dos compostos.

A Metodologia dos Índices Eletrônicos vem sendo aplicada ao estudo de diferentes classes de compostos orgânicos com atividades biológicas distintas. Entre elas estão inibidores da protease do HIV [13], hormônios [14], talidomidas (anti-inflamatório) [15], taxóides [16] e algumas famílias de esteróides [17]. Apesar dessa larga aplicabilidade da metodologia, pouco se tem feito para o entendimento da abrangência dos índices utilizados para a descrição das atividades. O capítulo 5 vem assim para apresentar estudos nessa direção: testar a aplicabilidade da metodologia e estudar possíveis papéis que podem estar por trás dos índices que descrevem as atividades biológicas.

Todos esses estudos foram realizados através da aplicação de métodos baseados na física clássica e na mecânica quântica. Da parte clássica, utilizamos dinâmica e mecânica molecular, particularmente para realizar as simulações do funcionamento dos nano-osciladores e do processo de formação das nano-espírais de carbono. Da parte quântica, aplicamos os métodos *Tight-binding* e *ab initio* baseado na teoria do funcional de densidade para o cálculo de bandas de energia e determinação de propriedades eletrônicas. O método quântico semi-empírico *Parametric Method 3* foi utilizado para determinar a estrutura eletrônica de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos, de onde se extraiu as informações para a descrição da atividade carcinogênica. Esses métodos são descritos brevemente nos apêndices da tese.

**Parte I**

**Nanociência**

## Capítulo 2

# Nanotubos de carbono baseados na família dos Grafinos

### 2.1 Grafinos

A fase de carbono analisada foi a fase dos grafinos, prevista por Baughman, Eckhardt e Kertesz [18]. Essa fase é formada pelo arranjo planar de carbonos  $sp$  e  $sp^2$  interconectados com grupos acetilênicos. Grafino é o nome genérico para essa fase de carbono sendo esta constituída de várias famílias. Exemplos dessas famílias estão apresentados na Figura 2.1.

Essas fases apresentam uma moderada densidade, energias de formação razoavelmente baixas e propriedades eletrônicas interessantes. Os calores de formação para essas fases foram previstos estarem entre 26.3 a 14.9 kcal/mol [18]. A estrutura com menor calor de formação (denominada  $\gamma$ -grafino, canto superior esquerdo da Fig. 2.1) apresenta uma energia de formação do estado cristalino de 12.4 kcal/mol, o que é muito menor que qualquer fase de carbono que contenha grupos acetilênicos como o maior componente estrutural. Uma estabilidade térmica alta foi prevista para o  $\gamma$ -grafino baseando-se na reorganização estrutural necessária para a grafitização e na alta estabilidade de compostos modelos conhecidos [18].

Enquanto o  $\gamma$ -grafino teria propriedades mecânicas similares ao grafite, Baughman, Eckhardt e Kertesz previram, utilizando o método semi-empírico MNDO, que ele seria um semicondutor com um *gap* grande (1.2 eV), em vez de um metal ou semicondutor de *gap* zero como o grafite. Baseando-se nesse valor e nos comportamentos conhecidos de polímeros conjugados com estruturas lineares, propriedades óticas não-lineares são esperadas para essa estrutura.

Investigamos aqui a possibilidade de formação de nanotubos baseados nessas fases, visando prever os aspectos eletrônicos e mecânicos que estes apresentariam.

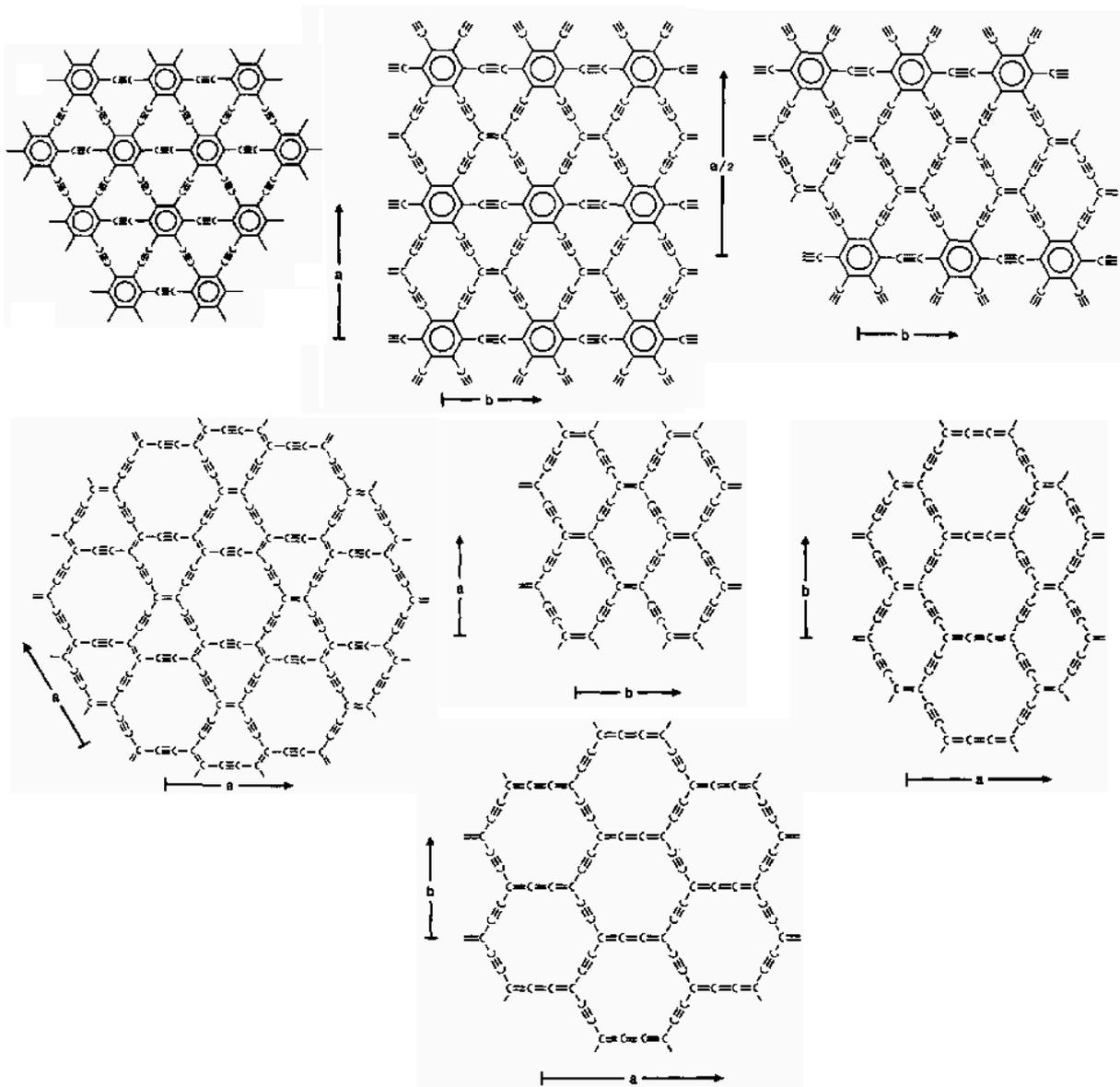


Figura 2.1: Ejemplos de fases de carbono basadas nos grafinos [18].

## 2.2 Geração estrutural dos nanotubos

Um nanotubo de carbono convencional formado por uma única camada (CNT) pode ser considerado como um cilindro formado pelo enrolamento de uma única folha de grafite (grafeno) [19]. Da mesma maneira, podemos imaginar um tubo baseado na família dos grafinos (GNT) gerado enrolando-se uma folha de uma dessas famílias. A idéia central dessa geração pode ser resumida na Figura 2.2. Em (a) vemos a formação de um nanotubo convencional a partir do grafeno. Em (b) e (c) vemos exemplos da formação de tubos baseados em duas fases de grafino.

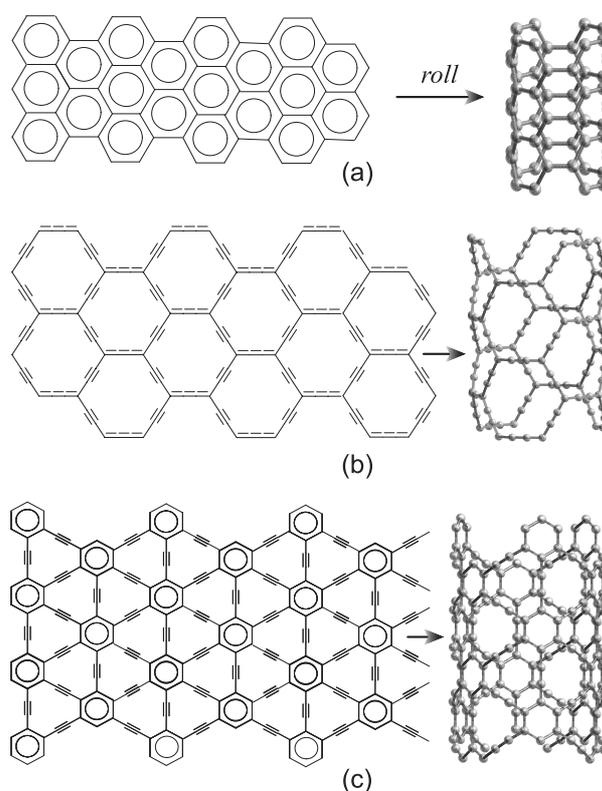


Figura 2.2: Relações estruturais entre planos de carbono e os correspondentes nanotubos formados para o (a) grafeno, (b)  $\alpha$ -grafino e (c)  $\gamma$ -grafino.

Uma visão tridimensional dos tubos mostrados na Figura 2.2 é apresentada na Figura 2.3. Essa figura ilustra uma das primeiras características desses novos tubos: poros de maiores dimensões que os encontrados nos nanotubos convencionais. Esse é um aspecto interessante pois tal porosidade deve facilitar o transporte através das paredes desses nanotubos, sendo importante para o armazenamento de materiais como o hidrogênio e em processos eletroquímicos. Na verdade, dopantes específicos poderiam residir dentro dos poros das paredes desses nanotubos.

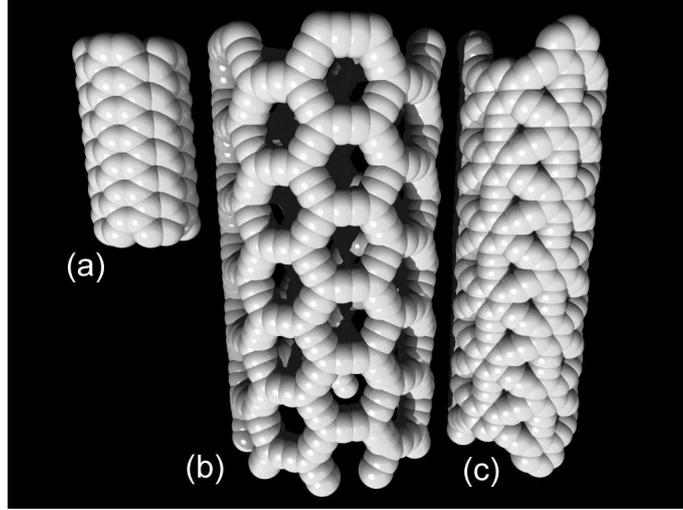


Figura 2.3: Visão tridimensional de um (a) nanotubo convencional, (b)  $\alpha$ -GNT e (c) de um  $\gamma$ -GNT. O mesmo raio de van der Waals foi utilizado para as três estruturas.

Três tipos de famílias de grafino com o mesmo grupo de simetria espacial do grafeno ( $p6m$ ) foram considerados nesse trabalho. A primeira família investigada,  $\gamma$ -grafino, foi escolhida pois possui o menor calor de formação sendo a mais provável de ser sintetizada. Para essa família, além das propriedades eletrônicas, investigamos detalhadamente também as propriedade eletromecânicas. A segunda, o qual nomeamos de  $\alpha$ -grafino, foi escolhida pela sua semelhança estrutural com o grafeno. O terceiro tipo de grafino analisado,  $\beta$ -grafino, é uma modificação do  $\alpha$ -grafino onde os hexágonos são covalentemente conectados por ligações duplas.

### 2.3 Metodologia para o cálculo de estrutura eletrônica

Para determinarmos a estrutura de bandas dos planos e dos nanotubos baseados em grafino e conseqüentemente as propriedades eletrônicas utilizamos duas abordagens. Cálculos *tight-binding* (TB) foram realizados seguindo a metodologia utilizada por Saito *et al.* [20, 21] e Wallace [22]. Seguindo a metodologia de Wallace [22] para cálculos TB, cada átomo de carbono é descrito por um orbital  $2p_z$  com interações entre primeiros vizinhos. Os valores da energia do orbital molecular e das integrais de *hopping* foram calculados dentro da estrutura da teoria de Hückel Estendida [23], utilizando a parametrização proposta por Clementi e Raimondi [24]. As integrais de *overlap* foram calculadas utilizando a abordagem de Mülliken *et al.* [25]. Os detalhes da metodologia considerada aqui podem ser vistos no Apêndice A através de sua aplicação ao cálculo da estrutura de bandas do plano de  $\gamma$ -grafino. A abordagem TB super-estima as energias (valores de *gap*, por exemplo)

mas uma boa concordância qualitativa com cálculos *ab initio* foi obtida, como pode ser visto no Apêndice A.

Realizamos também cálculos *ab initio* para os planos de grafino utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) implementada no pacote computacional SIESTA [26]. Uma breve introdução à essa teoria é apresentada no Apêndice B. Utilizamos a aproximação da densidade local (LDA) com o funcional de troca e correlação de Ceperley-Alder [27] e também a aproximação do gradiente generalizado com o funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof [28]. A interação entre os elétrons de valência e os caroços iônicos foram descritos através de pseudo-potenciais não locais de Troullier-Martins [29]. Um conjunto de bases dupla-zeta com orbitais de polarização foi utilizado com raios de caroço de 2.2 e 2.6 Å para os orbitais 2s e 2p, respectivamente.

Apesar da abordagem TB ser muito simples, comparações entre resultados TB e DFT mostram que os principais aspectos eletrônicos das estruturas de grafino (planos e tubos) concordam razoavelmente bem. Além disso, a abordagem TB tem a maior vantagem de que a transformação do plano em cilindros (tubos) pode ser facilmente simulada utilizando o processo de ‘cortes’, possibilitando o estudo de uma grande quantidade de tubos de uma forma rápida. Com esse processo determina-se a estrutura de bandas de um nanotubo através da aplicação de regras de quantização na estrutura de bandas do plano. Esse procedimento é computacionalmente mais custoso com métodos DFT, assim, a estrutura de bandas dos nanotubos foi obtida utilizando o método TB a partir da banda correspondente do plano associado.

## 2.4 Tubos $\gamma$ -grafino

### 2.4.1 Aspectos geométricos

O plano de  $\gamma$ -grafino possui o mesmo grupo espacial ( $p6m$ ) do plano de grafeno [18]. Esse aspecto nos permitiu seguir o mesmo procedimento utilizado para os estudos dos CNTs [30].

A célula unitária da folha de  $\gamma$ -grafino contém 12 átomos e sua rede de Bravais pode ser descrita pelos vetores  $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$  e  $\mathbf{a}_2 = a(-\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y})/2$  ( $a = 6.86\text{Å}$  [18, 31]). Para as coordenadas dos átomos utilizamos os valores obtidos com DFT-LDA por Narita *et. al.*[31]. Um  $\gamma$ -GNT pode ser construído através do vetor quiral  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 - m\mathbf{a}_2$  ( $|\mathbf{C}_h| = ac_h$ ,  $c_h \equiv (n^2 + m^2 + nm)^{1/2}$ ), onde o diâmetro do tubo é dado por  $d_t = ac_h/\pi$ . O ângulo quiral  $\theta$  é definido através de:

$$\cos \theta = \frac{(2n + m)}{2c_h}, \quad \sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2c_h}, \quad (2.1)$$

onde  $0 \leq \theta \leq \pi/6$ . A Figura 2.4 apresenta a estrutura da folha do  $\gamma$ -grafino e exemplos de vetores quirais. Similarmente aos CNTs, a nomenclatura  $(n, m)$  pode ser utilizada aqui.  $\gamma$ -GNTs tipo armchair ( $\theta = 0$ ) são representados por  $(n, 0)$  enquanto que os zigzags ( $\theta = \pi/6$ ) por  $(n, n)$ .

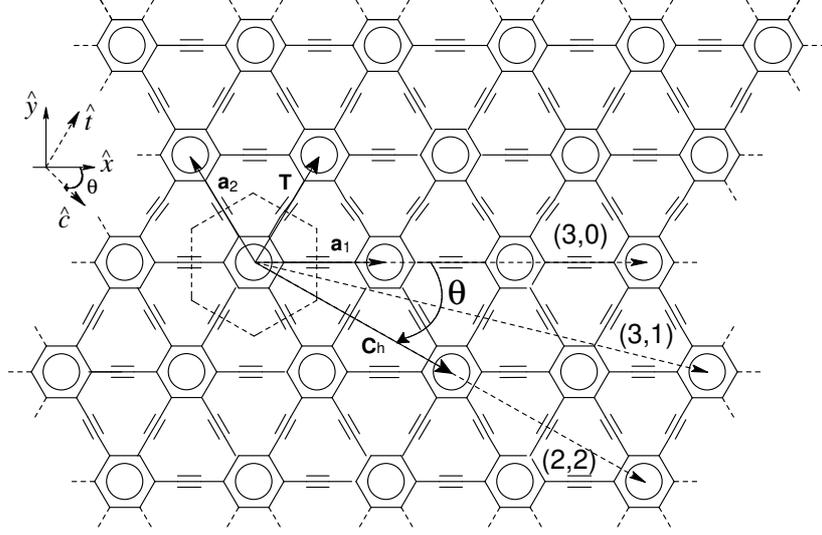


Figura 2.4: Plano de  $\gamma$ -grafino e sua relação com os  $\gamma$ -GNTs apresentada através dos vetores quirais. A célula unitária do plano (hexágono tracejado) e alguns vetores quirais também estão representados.

A construção completa dos tubos é obtida através do uso do vetor translação  $\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2$  [30]. Ele é calculado impondo-se  $\mathbf{T} \cdot \mathbf{C}_h = 0$ , o que resulta

$$\mathbf{T} = -\frac{2m+n}{d_R}\mathbf{a}_1 - \frac{2n+m}{d_R}\mathbf{a}_2, \quad (2.2)$$

onde  $d_R = \text{gcd}(-(2m+n), 2n+m)$  ( $\text{gcd}$  é o máximo divisor comum). O comprimento de  $T \equiv |\mathbf{T}| = \sqrt{3}ac_h/d_R$  determina o tamanho da zona de Brillouin dos tubos ( $2\pi/T$ ). O número de hexágonos dentro da célula unitária do tubo é dada por

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}, \quad (2.3)$$

o que resulta em

$$N = \frac{2}{d_R}c_h^2. \quad (2.4)$$

Como exemplo, temos que para tubos  $(n,0)$  e  $(n,n)$   $N=2n$ . O número de átomos na célula unitária de um  $\gamma$ -GNT  $N_c$  fica sendo

$$N_c = 12N, \quad (2.5)$$

ao contrário de  $2N$  para os CNTs.

## Estabilidade

Alta estabilidade é esperada para estruturas baseadas em  $\gamma$ -grafino já que para a conversão de grafeno para  $\gamma$ -grafino e/ou de CNT para  $\gamma$ -GNT é necessária a ruptura de pelo menos uma ligação em cada seis átomos de carbono. A existência e alta estabilidade de fragmentos já sintetizados de  $\gamma$ -grafino comprovam esse aspecto [32, 33]. O calor de formação para o  $\gamma$ -grafino foi estimado como sendo 12.4 kcal/mol por átomo utilizando cálculos semiempíricos, o que pode ser comparado com os calores de formação por átomo das formas termodinamicamente mais estáveis do carbono: 0 kcal/mol para o grafite e  $0.4773 \pm 0.0176$  kcal/mol para o diamante [18]. Cálculos utilizando DFT na aproximação LDA mostraram uma energia de ligação de 7.95-7.96 eV/átomo para o plano de  $\gamma$ -grafino e para certos empilhamentos desse plano [31, 34]. Esses valores não são tão pequenos quando comparados aos valores do grafite (8.87) e do C60 (8.22) obtidos com LDA, indicando assim que o  $\gamma$ -grafino seria estável quando sintetizado [31, 34].

Analogamente ao plano de  $\gamma$ -grafino, fragmentos de  $\gamma$ -GNTs também já foram sintetizados. Kawase *et al.* [35] sintetizaram parafenilenoacetilenos cíclicos que poderiam servir de modelos para GNTs (6,0) e (7,0). Portanto, existem razões para acreditar que a síntese de  $\gamma$ -GNTs pode ser alcançada num futuro não tão distante.

### 2.4.2 Estrutura de bandas - Plano

Inicialmente calculamos a estrutura de bandas do plano gerador do tubo. A Figura 2.5 apresenta a estrutura de bandas calculada com DFT-GGA (Apêndice A). Esse cálculo prevê um *gap*  $E_g$  direto de 0.42 eV, ocorrendo no ponto  $M$ . Cálculos utilizando a aproximação LDA levaram a um valor de 0.39 eV. Cálculos feitos por Narita *et al.* [31] para a mesma estrutura resultaram num *gap* de 0.52 eV também no ponto  $M$ . O fato do *gap* ocorrer nos pontos de simetria  $M$  resultará em um aspecto muito distinto dos  $\gamma$ -GNTs que será discutido nas seções seguintes.

Realizamos cálculos TB para a mesma estrutura e verificamos uma concordância qualitativa com os cálculos *ab initio*. Os detalhes dos cálculos TB estão apresentados no Apêndice A. No entanto, o valor do *gap* obtido foi de  $\cong 1.3$  eV, o qual é maior que os determinados pelos cálculos *ab initio*, mas muito próximo do valor de 1.2 eV estimado por Baughman *et al.* utilizando o método da Hamiltoniana efetiva de valência (VEH) e a teoria de Hückel Estendida [18].

A Figura 2.6 apresenta a visão bidimensional da banda de condução de menor energia obtida por cálculos TB. Essa representação auxilia na visualização das formas das bandas de condução de menor energia e também na determinação dos valores do *gap* dos tubos. Os três pontos independentes  $M1$  ( $\mathbf{k}=(0, 2\pi/\sqrt{3}a)$ ),  $M3$  ( $\mathbf{k}=(\pi/a, \pi/\sqrt{3}a)$ ), e  $M5$  ( $\mathbf{k}=(-\pi/a, \pi/\sqrt{3}a)$ ) serão importantes

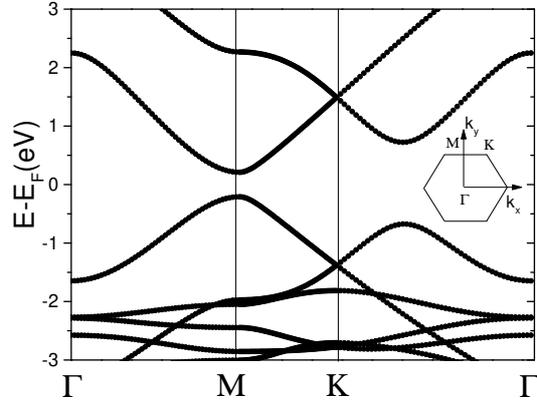


Figura 2.5: Estrutura de bandas do plano de  $\gamma$ -grafino obtida com cálculos *ab initio* na aproximação DFT-GGA. A zona de Brillouin e os pontos de simetria  $\Gamma$  ( $\mathbf{k} = (0, 0)$ ),  $M$  ( $\mathbf{k} = 2\pi/3a(0, \sqrt{3})$ ), e  $K$  ( $\mathbf{k} = 2\pi/3a(1, \sqrt{3})$ ) são apresentados.  $E_F$  é a energia de Fermi.

posteriormente para a análise das propriedades eletromecânicas dos tubos.

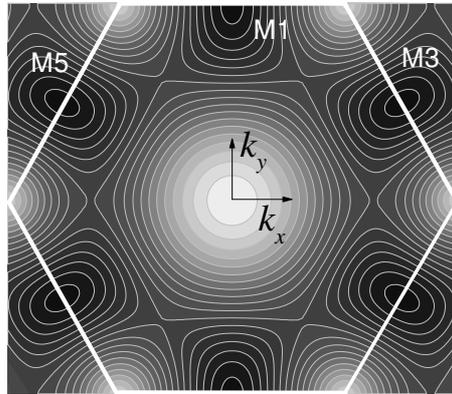


Figura 2.6: Representação bidimensional das bandas de condução de menor energia do plano de  $\gamma$ -grafino. Os tons mais claros (escuros) indicam valores maiores (menores) de energia.

### 2.4.3 Regras de Quantização

A estrutura de bandas dos  $\gamma$ -GNTs é obtida diretamente da estrutura de bandas do plano através do uso de pontos específicos da rede recíproca. Esses pontos são determinados através de regras de quantização associadas às condições periódicas de contorno, impostas quando o tubo é gerado. Esse procedimento não leva em consideração, por exemplo, efeitos de curvatura dos orbitais

$\pi$ . No entanto, para os  $\gamma$ -GNTs este efeito não deve ser muito importante já que eles apresentam diâmetros maiores que os CNTs. As regras de quantização são determinadas calculando os vetores  $\mathbf{k}_1$  e  $\mathbf{k}_2$  que se relacionam com a estrutura de bandas dos  $\gamma$ -GNTs,  $E_{GNT}$ , através de [30]:

$$E_{GNT} = E_{2D} (k \mathbf{k}_2 / |\mathbf{k}_2| + l \mathbf{k}_1). \quad (2.6)$$

Esses vetores são calculados impondo-se

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{k}_1 = \mathbf{T} \cdot \mathbf{k}_2 = 2\pi \quad \text{e} \quad \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{k}_2 = \mathbf{T} \cdot \mathbf{k}_1 = 0, \quad (2.7)$$

o que resulta:

$$\mathbf{k}_1 = \frac{\pi}{ac_h^2} ((2n+m)\hat{x} - \sqrt{3}m\hat{y}), \quad (2.8)$$

$$\mathbf{k}_2 = -\frac{\pi d_R}{ac_h^2} (m\hat{x} + \frac{2n+m}{\sqrt{3}}\hat{y}). \quad (2.9)$$

Portanto, os valores dos vetores da rede recíproca  $\mathbf{K}_{k,l}$  que correspondem à estrutura de bandas do tubo podem ser escritos como ( $\mathbf{K}_{k,l} = k_x\hat{x} + k_y\hat{y}$ ):

$$k_x = \frac{\pi(2n+m)}{ac_h^2} l - \frac{\sqrt{3}m}{2c_h} k, \quad (2.10)$$

$$k_y = -\frac{\pi\sqrt{3}m}{ac_h^2} l - \frac{2n+m}{2c_h} k, \quad (2.11)$$

onde  $-\pi/T \leq k \leq \pi/T$  e  $l = 0, \dots, N-1$ . Combinando essas equações temos que:

$$k_y = \frac{2n+m}{\sqrt{3}m} k_x - \frac{4\pi}{a\sqrt{3}m} l, \quad (2.12)$$

que é a relação derivada da condição de contorno periódica necessária para a descrição do tubo:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_h = 2\pi. \quad (2.13)$$

As equações (2.10) e (2.11) representam retas no espaço recíproco. Essas retas levam a combinações de  $k_x$  e  $k_y$  cujas energias associadas levam à estrutura de bandas do tubo.

### Comportamento do *gap*

Como mencionado anteriormente, o *gap* do  $\gamma$ -grafino se situa no ponto de simetria  $M$ . Isso leva a uma importante e, até agora, não prevista propriedade para nanotubos em geral (nanotubos de carbono e tubos compostos por heteroátomos).

Os pontos independentes relacionados ao ponto  $M$  são  $M1 \mathbf{k} = (0, 2\pi/\sqrt{3}a)$ ,  $M3 \mathbf{k} = (\pi/a, \pi/\sqrt{3}a)$  e  $M5 \mathbf{k} = (-\pi/a, \pi/\sqrt{3}a)$ . Utilizando as retas dadas por (2.10) e (2.11) e os pontos  $M1$ ,  $M3$  e

$M5$  podemos identificar quais as retas que interceptam esses pontos. Isso levará à relações entre os índices do tubo  $n$ ,  $m$  e o índice da banda  $l$ , especificando assim os tubos com o mesmo *gap* do plano de  $\gamma$ -grafino. Inserindo as coordenadas de  $M1$ ,  $M3$  e  $M5$  na equação (2.12) obtém-se:

$$m = 2l, \quad (M1) \quad (2.14)$$

$$n = 2l, \quad (M3) \quad (2.15)$$

$$n + m = 2l. \quad (M5) \quad (2.16)$$

É importante mencionarmos que, para um dado  $\gamma$ -GNT  $(n, m)$ , a seguinte relação é sempre satisfeita:

$$2l_{max} = 2(N - 1) > n + m. \quad (2.17)$$

Assim, dados os valores de  $n$  e  $m$ , precisamos provar que sempre podemos encontrar um valor de  $l$  para o qual pelo menos uma das equações (2.14-2.16) é satisfeita.

Para tubos armchair ( $m = 0$ ) (2.14) é sempre satisfeita desde que  $l$  pode sempre assumir o valor zero.

Para os tubos zigzag  $(n, n)$  temos de (2.16) que  $n = l$  e, pela condição (2.17), podemos também sempre encontrar um valor apropriado de  $l$ .

Para tubos quirais pode-se verificar que para as seguintes combinações de inteiros ímpares  $p$  e  $q$ :  $(2p, q)$ ,  $(p, 2q)$ ,  $(2p, 2q)$  e  $(p, q)$ , um valor apropriado de  $l$  que satisfaz (2.14), (2.15) ou (2.16) pode ser determinado.

Para entendermos melhor essa análise vamos considerar os tubos armchair. A análise do *gap* e de sua posição em um tubo  $(n, m)$  pode ser vista no Apêndice **F**. Os tubos armchair tem a forma  $(n, 0)$  e portanto a regra de quantização para os vetores de onda é dada por:  $k_x = (2\pi/a)l/n$  onde  $-\pi/(\sqrt{3}a) \leq k_y \leq \pi/(\sqrt{3}a)$  e  $l = 0, \dots, 2n - 1$ . Os valores de  $k_x$  e  $k_y$  obtidos acima delimitam uma região retangular no espaço recíproco bidimensional onde estarão as bandas dos tubos (linhas paralelas ao eixo  $k_y$ ). Esse retângulo tem os seguintes vértices:  $(0, \pm\pi/(\sqrt{3}a))$  e  $(4\pi/a, \pm\pi/(\sqrt{3}a))$ . Dentro dessa região, os pontos onde o *gap* ocorre (pontos  $M$ ) estão localizados nas coordenadas  $(\pi/a, \pm\pi/(\sqrt{3}a))$ ,  $(3\pi/a, \pm\pi/(\sqrt{3}a))$  e  $(2\pi/a, 0)$ .

Para que o *gap* do tubo  $(n, 0)$  seja o mesmo do plano, pelo menos uma das linhas contidas nessa região retangular deve cruzar os pontos  $M$  ali contidos. Tomemos como exemplo o ponto  $M$  com coordenada  $(2\pi/a, 0)$ . Para que o cruzamento ocorra, o valor da coordenada  $k_x$  deve ser igual à  $(2\pi/a)l/n$  e a forma de satisfazer essa condição é com  $l = n$ . E isso é sempre satisfeito pois  $l$  sempre assume o valor de  $n$  para qualquer tubo armchair ( $n$  par ou ímpar) já que, pela regra de quantização,  $l = 0, \dots, n, \dots, 2n - 1$ . Análise semelhante para os pontos  $(\pi/a, \pm\pi/(\sqrt{3}a))$  e  $(3\pi/a, \pm\pi/(\sqrt{3}a))$  leva que o cruzamento nesses pontos ocorre somente quando  $n$  for par. Procedimentos análogos

feitos para os outros tubos (zigzag e quirais) indicam que sempre é possível obter uma linha cruzando um ponto de ocorrência do *gap*.

A principal conclusão dessa análise é que *todos* os tubos de  $\gamma$ -grafino possuem o mesmo valor de *gap*, independentemente do diâmetro e da quiralidade do tubo. Essa conclusão foi obtida baseando-se na *i.*) posição de ocorrência do *gap* no plano de  $\gamma$ -grafino e *ii.*) nas regras de quantização. A posição do *gap* foi determinada com precisão por ter sido obtida com DFT-GGA e as regras de quantização se aplicam bem nesse caso pois o efeito da curvatura nos tubos de  $\gamma$ -grafino é pequeno. Assim, espera-se que tal conclusão não seja dependente do método de cálculo da estrutura eletrônica. Por outro lado, o valor do *gap* propriamente dito, da massa efetiva e a simetria das bandas de valência e condução devem depender da aproximação e do método considerados.

O aspecto de *gap* único para os tubos é interessante pois poderia ser útil em aplicações onde um comportamento ótico (absorção, por exemplo) é necessário, mesmo em amostras não-homogêneas contendo tipos diferentes de  $\gamma$ -GNTs, ou para a construção de nanocircuitos onde as propriedades eletrônicas não seriam tão influenciadas significativamente pela geometria dos tubos. Além disso, dopagem química ou estrutural poderiam ser utilizadas para alterar o valor desse *gap* de maneira controlada e sistemática.

#### 2.4.4 Estrutura de bandas - tubos

A estrutura de bandas dos  $\gamma$ -GNTs é portanto obtida com as regras de quantização (2.10) e (2.11). As Figuras 2.7-2.10 mostram a estrutura de bandas para tubos armchair, zigzag e quirais. Essa estrutura é típica para os tubos armchair e zigzag. Típica aqui significa que elas representam os aspectos gerais previstos para cada tipo de tubo. Por exemplo, a Figura 2.7 apresenta comportamentos diferentes para  $\gamma$ -GNTs armchair,  $n$  par ou ímpar, pelo menos próximo ao fundo da banda de condução. Os  $\gamma$ -GNTs armchair com  $n$  ímpar (Fig. 2.7 (a), (c)) apresentam somente um ponto (ponto  $\Gamma$ ) onde o *gap* ocorre. Por outro lado, o aparecimento do *gap* ocorre em dois pontos ( $\Gamma$  e  $X$ ) para  $\gamma$ -GNTs com  $n$  par (Fig. 2.7 (b),(d)).

O aumento do diâmetro ( $(5,0) \rightarrow (9,0)$  e  $(6,0) \rightarrow (8,0)$ ) não altera esse aspecto mas, no entanto, como é esperado novas bandas se aproximam do fundo da banda de condução. Esse aspecto pode ser visto na Figura 2.8 através da estrutura de bandas do tubo  $(61,0)$ . Essa mesma análise vale para os tubos  $\gamma$ -GNTs zigzag com  $n$  ímpares e pares (Fig. 2.9).

Tubos  $\gamma$ -GNTs quirais (Fig. 2.10) também apresentam o mesmo comportamento com relação à posição de ocorrência do *gap*, i.e., ou ele aparece no ponto  $\Gamma$  ou em ambos os pontos  $\Gamma$  e  $X$ . No entanto, o padrão é diferente do encontrado nos tubos zigzag e armchair. A Figura 2.11 resume o padrão encontrado para a posição do *gap* nos  $\gamma$ -GNTs. Apesar dos GNTs apresentarem o mesmo valor de *gap*, tanto as massas efetivas associadas e a posição do mesmo na zona de Brillouin

apresentam aspectos e valores diferentes. Essas diferenças levam a propriedades eletromecânicas distintas para os  $\gamma$ -GNTs, como veremos nas seções seguintes.

A aproximação parabólica para o fundo da bandas de condução se mostra razoável até certo valor de energia. Esse valor é aproximadamente  $E - E_F = 0.9$  eV para tubos tipo armchair e zigzag e menor para os tubos quirais. Utilizaremos essa aproximação no estudo de injeção de cargas nos  $\gamma$ -GNTs.

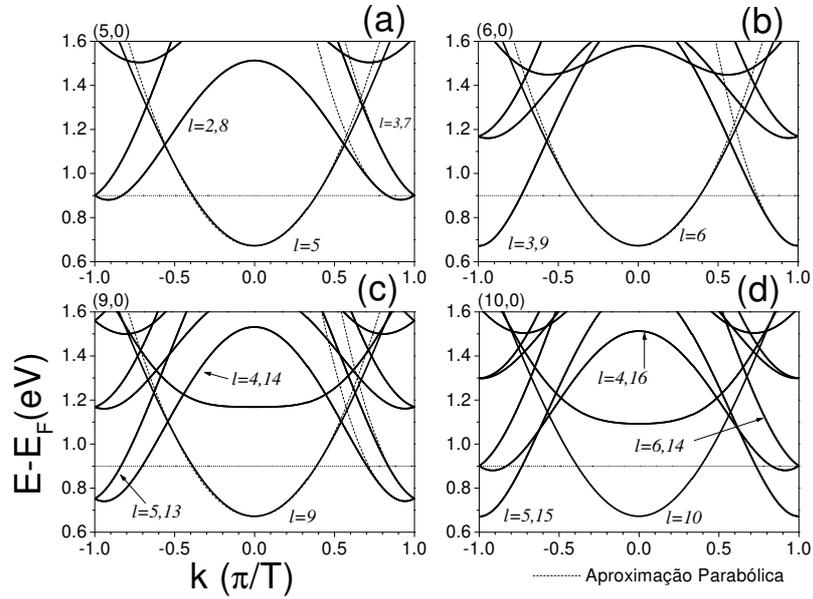


Figura 2.7: Banda de condução para alguns tubos  $\gamma$ -GNTs armchair selecionados. Os pontos  $\Gamma \equiv (k = 0)$  e  $X \equiv (k = \pm\pi/T)$  são o centro e o extremo da primeira zona de Brillouin, respectivamente. As correspondentes linhas de quantização  $l$  para cada banda estão também indicadas. O ajuste parabólico para o fundo das bandas está mostrado pela linha tracejada e as linhas horizontais indicam o limite até onde esse ajuste é razoável. Devido à metodologia aplicada nos cálculos TB a banda de valência é simplesmente a reflexão da banda de condução.

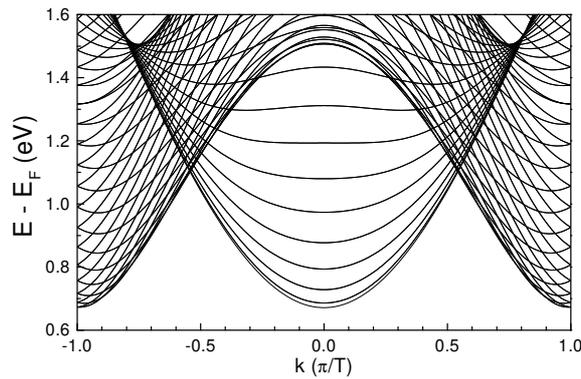


Figura 2.8: Banda de condução para o  $\gamma$ -GNT tipo armchair (61,0).

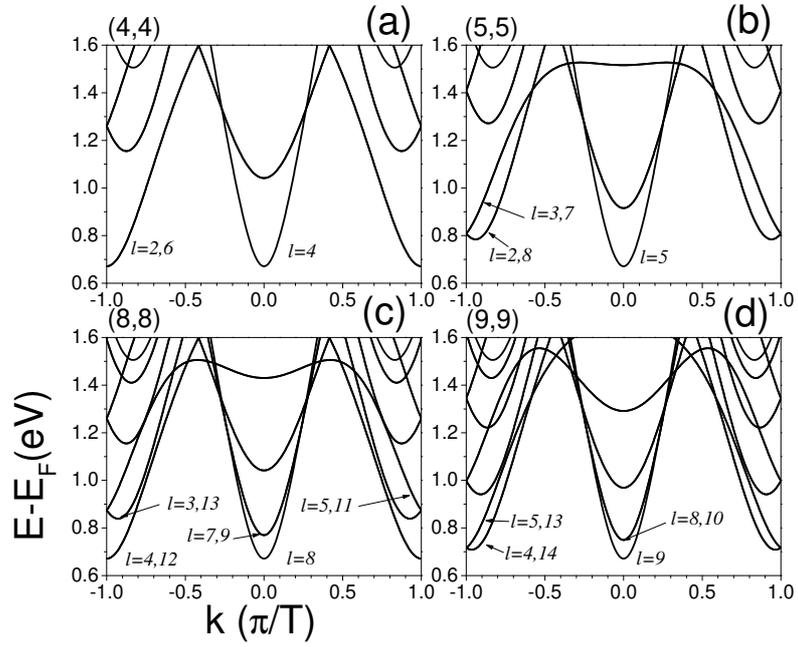


Figura 2.9: Banda de condução para alguns  $\gamma$ -GNTs tipo zigzag selecionados.

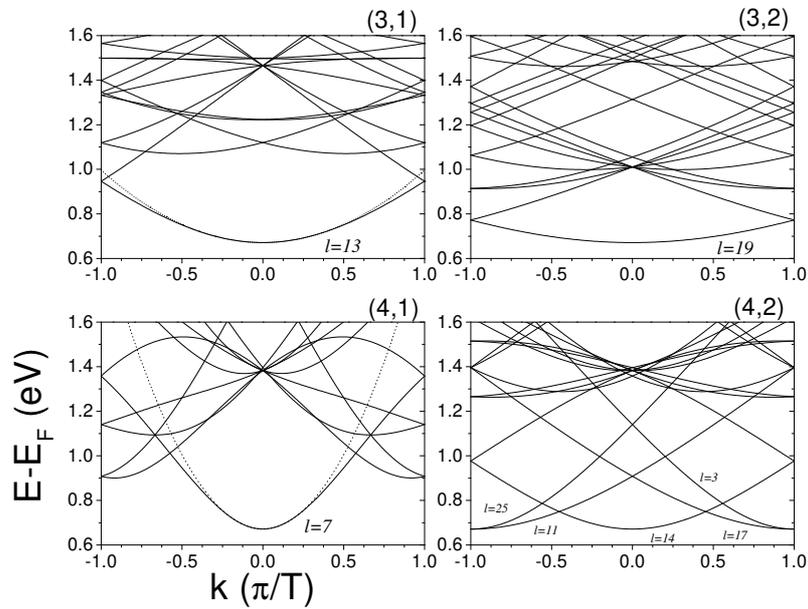


Figura 2.10: Banda de condução para alguns  $\gamma$ -GNTs quirais selecionados.

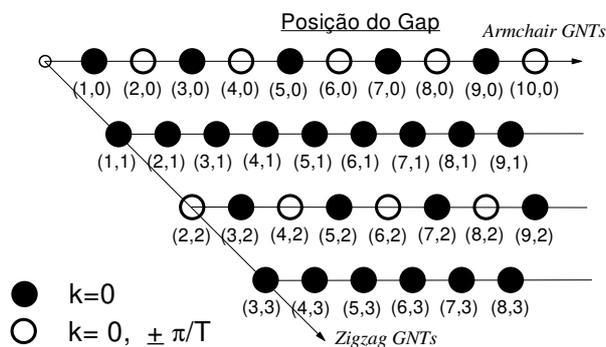


Figura 2.11: Posição do *gap* dos  $\gamma$ -GNTs. O *gap* ocorre somente ou no ponto  $k=0$  ou nos pontos  $k=0$  e  $k=\pm\pi/T$ .

Para testar os resultados obtidos com o método TB, pelo menos qualitativamente, realizamos um cálculo DFT-LDA para um  $\gamma$ -GNT. A Figura 2.12 apresenta os resultados desses dois cálculos e mostra um acordo qualitativo razoável entre eles.

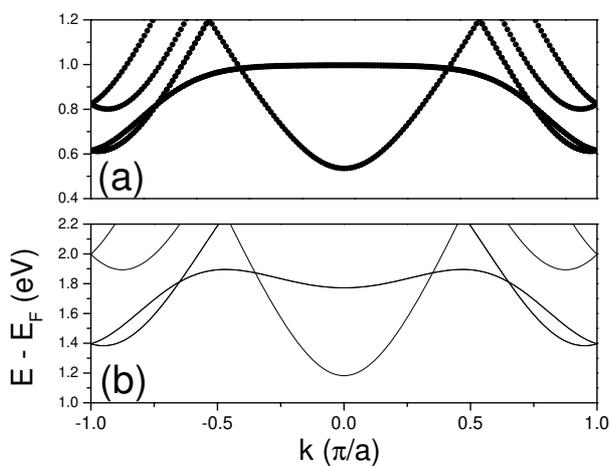


Figura 2.12: Estrutura de bandas do  $\gamma$ -GNT (3,3) obtida por (a) DFT-LDA e (b) TB (“cortes”). Para esse caso específico, utilizamos a geometria obtida por um cálculo de mecânica molecular com o campo de força Universal. Esse tubo possui 72 átomos em sua célula unitária. Para o cálculo DFT foram utilizados 120 pontos  $k$ , o que permitiu a convergência das energias totais.

### 2.4.5 Modulação do *gap* por deformações mecânicas

Nesta seção iremos descrever como deformações mecânicas (tensão e compressão) influenciam as propriedades eletrônicas, particularmente o *gap*, do plano e dos nanotubos de  $\gamma$ -grafino. Apesar do valor do *gap* ser o mesmo para todos os  $\gamma$ -GNTs no estado não tensionado, as deformações mecânicas modulam diferentemente o *gap*. Isso se deve às diferenças nas bandas de energia apresentadas anteriormente.

Para investigarmos os efeitos de uma deformação mecânica aplicada ao tubo é conveniente utilizarmos um sistema de coordenadas dependente da quiralidade do nanotubo. Esse novo sistema de coordenadas está representado na Figura 2.4 e pode ser escrito como

$$\begin{pmatrix} \hat{c} \\ \hat{t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \end{pmatrix}, \quad (2.18)$$

onde  $\theta$  é o ângulo quiral e  $\hat{c}$  e  $\hat{t}$  são vetores unitários paralelos à  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{T}$ , respectivamente. Nesse sistema  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são escritos como

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2c_h} ((2n + m) \hat{c} + \sqrt{3} m \hat{t}), \quad (2.19)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2c_h} (-(2m + n) \hat{c} + \sqrt{3} n \hat{t}). \quad (2.20)$$

Um deslocamento  $(\delta c, \delta t)$  de um ponto  $(c, t)$  na aproximação contínua é determinado através de

$$\begin{pmatrix} \delta c \\ \delta t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_{\perp} & \eta_{\perp} \\ \eta_{\parallel} & \gamma_{\parallel} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c \\ t \end{pmatrix}. \quad (2.21)$$

As deformações macroscópicas do tubo, i.e., longitudinal  $(\delta L/L)$ , transversal  $(\delta R/R)$  e de torção  $(\delta \phi_l)$  são obtidas por  $\delta L/L = \gamma_{\parallel} = \gamma_0 + \gamma$ ,  $\delta R/R = \gamma_{\perp} = \gamma_0 - \gamma$  e  $\delta \phi_l = \eta/\pi R$ .  $\gamma_0$  corresponde à distorções isotrópicas,  $\gamma$  e  $\eta$  ( $=\eta_{\parallel} + \eta_{\perp}$ ) são as componentes do tensor de puro cisalhamento que preserva o volume [36], e  $\delta \phi_l$  equivale à deformação torcional dada em voltas por unidade de comprimento, e  $R$  é o raio do nanotubo.

Dentro do contexto do contínuo mecânico (sem considerarmos torção), as mudanças nas coordenadas devido à uma deformação pequena são dadas por [37]

$$\begin{pmatrix} \delta c \\ \delta t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_{\perp} & 0 \\ 0 & \gamma_{\parallel} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c \\ t \end{pmatrix}, \quad (2.22)$$

onde  $\gamma_{\parallel}$  e  $\gamma_{\perp}$  são as tensões ao longo das direções  $\hat{t}$  e  $\hat{c}$ , respectivamente. No sistema  $\hat{c}\hat{t}$  temos simplesmente que  $\mathbf{C}_h = ac_h\hat{c}$ .

O procedimento para determinar as mudanças nas estruturas de bandas devido a deformações mecânicas foi o de calcular inicialmente as variações dos vetores  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ , e conseqüentemente de  $\mathbf{C}_h$

e  $\mathbf{T}$  com relação a uma tensão/compressão aplicada. Utilizando a transformação (2.22) podemos obter as versões deformadas desses vetores, ou seja,

$$\widetilde{\mathbf{C}}_{\mathbf{h}} = ac_h(1 + \gamma_{\perp}) \hat{c}, \quad (2.23)$$

$$\widetilde{T} = \sqrt{3} a c_h (1 + \gamma_{\parallel})/d_R, \quad (2.24)$$

onde o número de hexágonos da célula unitária se mantém inalterado, i.e.,

$$\widetilde{N} = N. \quad (2.25)$$

Conseqüentemente, as regras de quantização são modificadas para

$$k_x = \frac{\pi(2n + m)}{ac_h^2(1 + \gamma_{\perp})} l - \frac{\sqrt{3}m}{2c_h} k, \quad (2.26)$$

$$k_y = -\frac{\pi\sqrt{3}m}{ac_h^2(1 + \gamma_{\perp})} l - \frac{2n + m}{2c_h} k, \quad (2.27)$$

e agora  $-\pi/\widetilde{T} \leq k \leq \pi/\widetilde{T}$  e  $l = 0, \dots, \widetilde{N} - 1$ .

Além da mudança dos vetores, as posições atômicas também são alteradas dentro da aproximação contínua utilizando as transformações (2.18) e (2.21). Uma vez determinadas todas essas quantidades, as novas estruturas de bandas via TB podem ser obtidas para uma dada tensão/compressão  $\gamma_{\parallel}$  e  $\gamma_{\perp}$ .

A Figura 2.13 mostra a variação do valor do *gap* do plano de grafino sob tensão ou compressão. Um decréscimo desse valor pode ser observado em ambos os casos mas com diferentes taxas  $dE_g/d(\text{strain})$ .

As Figuras 2.14 (a) e (b) apresentam a variação da estrutura de bandas como função de  $\delta L/L$  para os  $\gamma$ -GNTs (5,0) e (4,4), respectivamente. Apesar de uma compressão levar a um decréscimo do valor do *gap* em ambos os tubos, isso acontece em diferentes regiões da zona de Brillouin. Para o tubo (5,0) a diminuição do *gap* ocorre no ponto  $\Gamma$ , enquanto para o (4,4) ela ocorre no ponto  $X$ . Por outro lado, a tensão aplicada gera diferentes comportamentos. Podemos observar um aumento no valor do *gap* para o  $\gamma$ -GNT (5,0) e um decréscimo para o (4,4), ambos ocorrendo na mesma região da zona de Brillouin (ponto  $\Gamma$ ). Um exemplo do comportamento para um tubo quiral é apresentado na Figura 2.14 (c). Nesse caso o decréscimo do *gap* ocorre no ponto  $X$  tanto para tensão como compressão.

Uma visão mais completa da variação do valor do *gap* é dada na Figura 2.15. Embora uma variedade de comportamentos possam ser vistos nesses resultados, aspectos comuns são encontrados para tubos armchair e zigzag. Descreveremos esses aspectos nos referindo à Figura 2.15 (a), mas a mesma análise pode ser feita para (b) e (c).

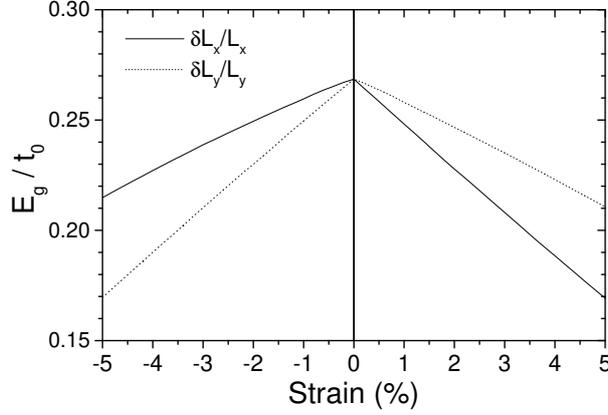


Figura 2.13: Variação do *gap* do plano de  $\gamma$ -grafino sob a influência de tensão e compressão mecânicas.  $t_0$  vale aproximadamente 5 eV.

O primeiro aspecto é a diferença no comportamento entre os  $\gamma$ -GNTs com  $n$  par e ímpar.  $\gamma$ -GNTs tipo armchair com  $n$  par apresentam uma redução do *gap* quando tanto tensões como compressões são aplicadas. Além disso, esse resultado não depende do diâmetro do tubo.

Por outro lado,  $\gamma$ -GNTs tipo armchair com  $n$  ímpar apresentam um aumento ou diminuição do *gap* dependendo da direção de aplicação da deformação e do diâmetro do tubo. Como mostrado na Figura 2.15 (a), após um valor crítico de deformação  $\gamma_{\parallel c}$ , o sinal de  $dE_g/d(\text{Strain})$  muda. Esse efeito também foi previsto para os CNTs [37] e é associado ao aparecimento, durante a deformação, de linhas de quantização  $l$  responsáveis por diferentes valores do *gap* diferentes. Os valores para  $\gamma_{\parallel c}$  são dependentes do diâmetro do tubo e se espera que para  $d_t \rightarrow \infty$ ,  $\gamma_{\parallel c} \rightarrow 0$  de forma a recuperar os resultados do plano de  $\gamma$ -grafino.

Para tubos quirais (Fig. 15 (d)), como esperado, uma maior gama de comportamentos é prevista comparada com o caso dos  $\gamma$ -GNTs armchair e zigzag. Isso é associado ao fato de que as regras de quantização cruzam os pontos especiais  $M1$ ,  $M3$  e  $M5$  em diferentes ângulos, ao contrário de  $0$ ,  $\pi/6$  e  $\pi/3$ , como nos casos de  $\gamma$ -GNTs tipo armchair e zigzag.

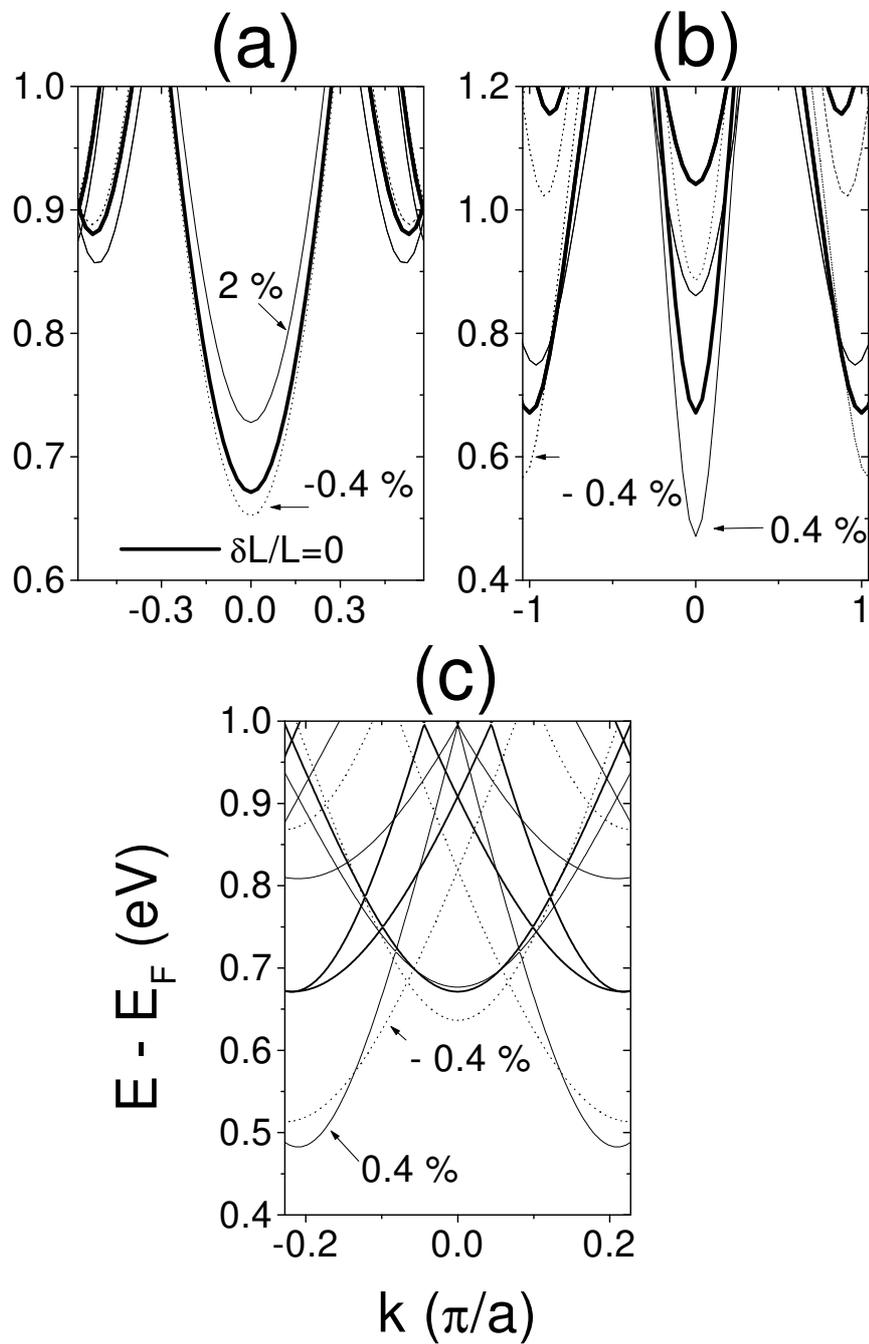


Figura 2.14: Variação da estrutura de bandas do  $\gamma$ -GNT (a) (5,0), (b) (4,4) e (c) (4,2) ao se aplicar tensões ( $\delta L/L > 0$ , linhas cheias finas)/compressões ( $\delta L/L < 0$ , linhas pontilhadas) longitudinais.

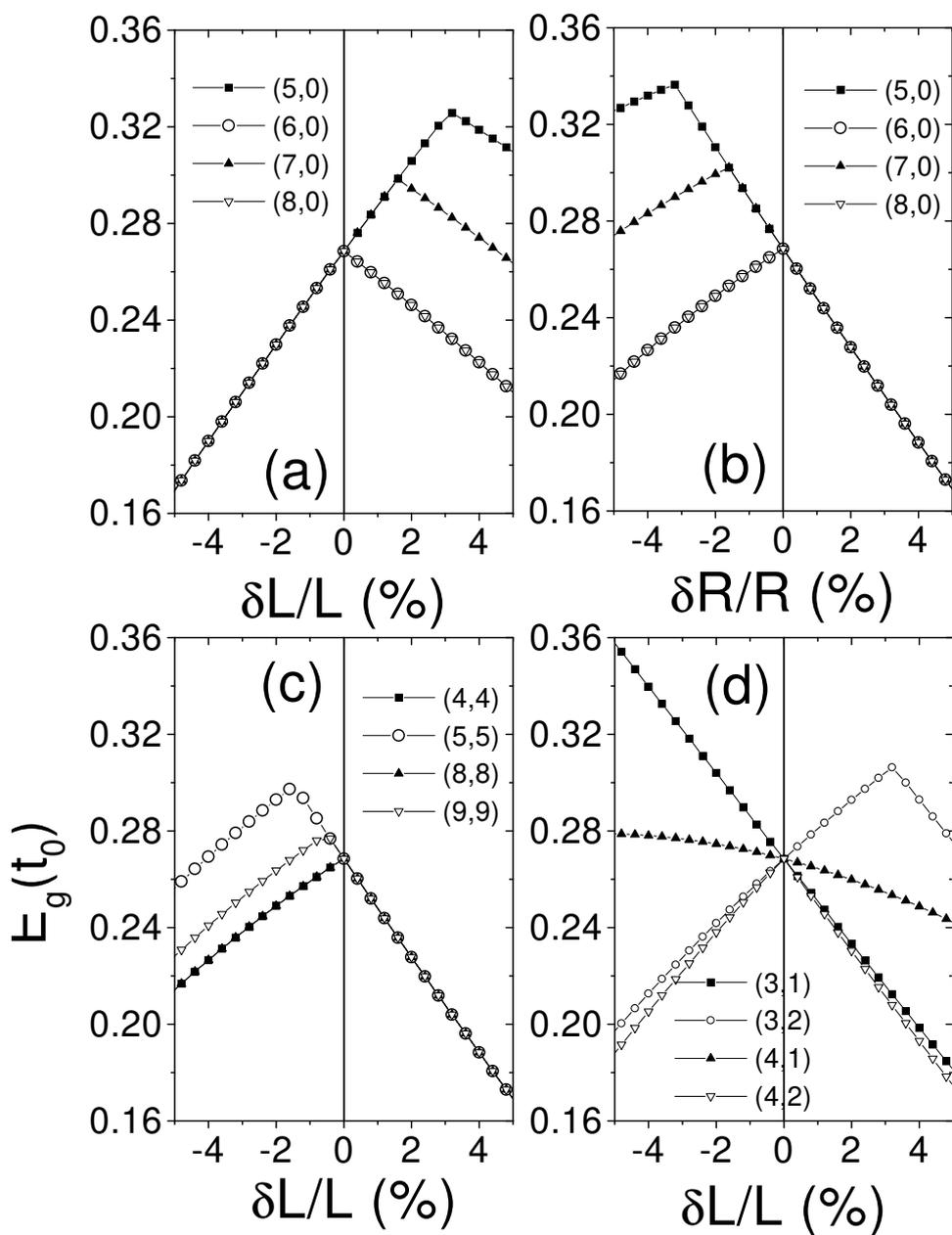


Figura 2.15: Variação do *gap* durante a aplicação de deformações mecânicas para alguns  $\gamma$ -GNTs selecionados tipo armchair ((a) e (b)), tipo zigzag (c) e quirais (d).

### 2.4.6 Deformações mecânicas induzidas por carga

O objetivo dessa seção é prever as mudanças estruturais que ocorreriam nos  $\gamma$ -GNTs quando elétrons são injetados nesses nanotubos. Para alcançar esse objetivo, utilizamos a mesma abordagem que foi aplicada no estudo de deformações induzidas por carga em nanotubos de carbono usuais. Isso nos permitirá comparar diretamente os efeitos em cada tipo de nanotubo.

Análises do acoplamento eletromecânico para os nanotubos de carbono convencionais foram realizadas recentemente [38, 39, 40, 41]. Seguiremos o procedimento analítico desenvolvido por Gartstein, Zakhidov e Baughman [38] no estudo dos CNTs. A idéia principal desse procedimento é determinar o padrão estático de distorção da rede  $\mathbf{D}$  que minimiza a energia total por átomo  $E$  do sistema:

$$E(\mathbf{D}) = U(\mathbf{D}) + E_{el}(\mathbf{D}), \quad (2.28)$$

onde  $U$  é a energia potencial elástica do sistema neutro e  $E_{el}$  é a energia extra associada às  $\delta n$  novas cargas por átomo somadas ao sistema. Nesse procedimento não se leva em conta interações elétron-elétron, restringindo assim o estudo a baixos níveis de injeção eletrônica.

Em geral, a injeção de  $\delta n$  elétrons por átomo no sistema altera comprimentos de ligação, ângulos de ligação e de torção, levando a um padrão de distorção  $\mathbf{D}$  que minimiza  $E$ . Com esse padrão podemos obter as deformações longitudinais, transversais e torcionais sofridas pelo nanotubo.

Devido ao maior número de átomos na célula unitária (12) do  $\gamma$ -grafino em comparação com o grafeno (2), consideramos aqui nesse estudo apenas os efeitos de mudança nos comprimentos de ligação. Assim, a energia potencial é composta por termos  $K_i \tilde{\delta}_i^2/2$ , onde  $K_i$  é a constante de mola e  $\tilde{\delta}_i$  a deformação associada a ligação  $i$ .

A injeção eletrônica causa deformações mecânicas como resultado da interação elétron-fônon. Nesse estudo, consideramos uma modulação linear das integrais de hopping  $t$  pelas distâncias atômicas entre primeiros vizinhos

$$t = t_0 - \alpha \tilde{\delta}, \quad (2.29)$$

onde  $t_0$  é a integral original quando o comprimento de ligação possui o valor de equilíbrio,  $\alpha$  é a constante de acoplamento elétron-fônon (que depende do tipo da ligação) e  $\tilde{\delta}$  ( $=\tilde{\delta}(\delta n)$ ) é a deformação do comprimento de ligação.

Para obtermos a dependência das deformações mecânicas ( $\gamma$  and  $\eta$ ) do plano e dos nanotubos com a carga injetada ( $\delta n$ ), inicialmente calculamos  $\gamma$  e  $\eta$  como funções das distorções do comprimento de ligação entre os átomos  $i$  e  $j$   $\tilde{\delta}_{ij}$ . Isso foi feito analisando a deformação da célula unitária do plano de  $\gamma$ -grafino devido às mudanças microscópicas (comprimento de ligação) que, repetidas periodicamente, nos permitirão obter as deformações macroscópicas, possíveis de serem medidas experimentalmente. Essas mudanças, representadas na Figura 2.16, são obtidas através

das variações dos pontos **1** e **2** utilizando os vetores

$$\mathbf{l}_1 = -\mathbf{r}_{AB} - \mathbf{r}_{BH} - \mathbf{r}_{HG} - (\mathbf{r}_{GE} + \mathbf{r}_{GI} + \mathbf{r}_{EC} + \mathbf{r}_{IK} + \mathbf{r}_{CA} + \mathbf{r}_{KA})/2, \quad (2.30)$$

$$\mathbf{l}_2 = \mathbf{r}_{EF} + \mathbf{r}_{FL} + \mathbf{r}_{LK} + (\mathbf{r}_{KI} + \mathbf{r}_{KA} + \mathbf{r}_{IG} + \mathbf{r}_{AC} + \mathbf{r}_{CE} + \mathbf{r}_{GE})/2, \quad (2.31)$$

$$\mathbf{l}_3 = -\mathbf{r}_{JI} - \mathbf{r}_{DJ} - \mathbf{r}_{CD} - (\mathbf{r}_{IG} + \mathbf{r}_{IK} + \mathbf{r}_{KA} + \mathbf{r}_{AC} + \mathbf{r}_{GE} + \mathbf{r}_{EC})/2, \quad (2.32)$$

onde então as variações são dadas por

$$\delta_1 = \delta\mathbf{l}_1 + \delta\mathbf{l}_2, \quad \delta_2 = \delta\mathbf{l}_1 + \delta\mathbf{l}_3. \quad (2.33)$$

$\mathbf{r}_{ij}$  são os vetores conectando os átomos vizinhos (veja Figura 2.16 para a definição dos átomos). Assim, as mudanças na célula unitária estão expressas em termos de  $\tilde{\delta}_{ij}$ . Após isso, os  $\tilde{\delta}_{ij}$  são escritos em função da carga injetada (obtidos pela minimização da energia total), levando assim à dependência de  $\gamma$  e  $\eta$  com  $\delta n$ .

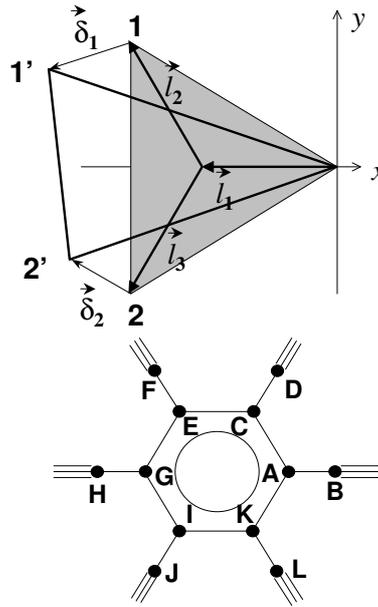


Figura 2.16: Representação esquemática das mudanças na célula unitária do plano de  $\gamma$ -grafino. A célula não deformada está representada pelo triângulo equilátero cinza. As definições dos átomos na célula unitária também estão mostradas.

A distribuição das cargas extras adicionadas ao tubo foi considerada uniforme sobre os sítios da rede e a análise foi feita para o caso de baixas temperaturas. Nessa situação os elétrons são acomodados nos estados de mais baixa energia da banda de condução. Essa consideração foi feita a

partir de uma investigação mais detalhada sobre a estabilidade de distribuições uniformes de carga considerando o caso geral de duas cadeias de átomos para o caso de  $T=0$  e  $T \neq 0$ . Por clareza e para não atrapalhar a seqüência desse capítulo, colocamos o desenvolvimento dessa investigação no Apêndice C. Esse tipo de análise é importante pois as respostas mecânicas que um tubo possui dependem da forma que as cargas são distribuídas ao longo do mesmo. Por exemplo, na presença de polarons (cargas localizadas), as distorções geradas no tubo seriam diferentes e um outro tipo de análise seria necessária para descrever o fenômeno corretamente. Nesse apêndice estimamos também a temperatura crítica da faixa que essas hipóteses são válidas.

Para estimarmos as magnitudes das deformações causadas pela injeção eletrônica nos  $\gamma$ -GNTs precisamos obter os valores para as constantes de mola e do acoplamento elétron-fônon. Como os grafinos ainda não foram sintetizados, não podemos utilizar valores obtidos experimentalmente para esses materiais. Assim, esses parâmetros foram estimados baseando-se na seguinte abordagem. As constantes  $\alpha$  foram obtidas supondo  $\alpha = (\frac{dt}{dr})_{r=r_0}$ , onde a integral de *hopping*  $t$  foi determinada pela teoria de Hückel para a distância de equilíbrio  $r_0$  correspondendo a  $r_0=1.4, 1.42$  e  $1.22 \text{ \AA}$  para as ligações simples, aromática e tripla, respectivamente. As constantes obtidas foram (em  $eV/\text{\AA}$ ): 5.0 (simples), 5.1 (aromática) e 6.3 (tripla).

As constantes  $K$  para as ligações da estrutura do  $\gamma$ -grafino foram estimadas utilizando valores experimentais de frequências de vibração de compostos modelo. As constantes consideradas foram (in  $eV/\text{\AA}^2$ ):  $K_S=36$  (simples),  $K_A=42$  (aromática) e  $K_T=98$  (tripla). O valor de  $K_S$  foi obtida do campo de força para o poli-acetileno [42]. O valor de  $K_A$  é uma média do valor do butadieno (33.9) [42] e o valor correspondente a vibração  $1498 \text{ cm}^{-1}$  (49.6) associada à ligação dupla do poli-acetileno obtida por Mitra, Risen e Baughman [43]. Finalmente,  $K_T$  foi obtida da frequência de vibração  $2104 \text{ cm}^{-1}$  associada à ligação tripla também para o poli-acetileno [43].

Como mencionado anteriormente, a aproximação parabólica para o fundo das bandas de condução dos  $\gamma$ -GNTs é razoável para valores de energia menores que  $E_c = \varepsilon(k) - E_F$  ( $E_c \simeq 0.9 \text{ eV}$  para tubos tipo armchair e zigzag). Assim, podemos escrever a relação de dispersão para a banda  $j$  como

$$\varepsilon_j(k, \delta) = \varepsilon_{0j}(\delta) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_j(\delta)}, \quad (2.34)$$

onde  $\varepsilon_{0j}$  é o mínimo da banda,  $m_j$  a massa efetiva e  $\delta$  representa o efeito da variação dos comprimentos de ligação. Em princípio, tanto  $\varepsilon_{0j}$  como  $m_j$  poderiam ser afetados nessa aproximação pelo acoplamento elétron-fônon. Primeiramente vamos analisar o caso de  $\varepsilon_{0j}$ . Para o estado  $\psi_j$  associado ao mínimo da banda  $\varepsilon_{0j} = \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle$  temos

$$\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle = \sum_{b=1}^{15} c_b t_b \quad (2.35)$$

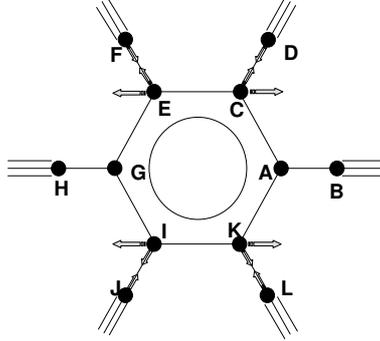


Figura 2.17: Representação dos aspectos ligante e anti-ligante obtida dos sinais dos coeficientes calculados para o ponto  $M1$ . As setas indicam o movimento dos átomos (deformação nos comprimentos de ligações) quando um elétron ocupa o estado do ponto  $M1$ .

onde  $t_1 = t_{AB}$ ,  $t_2 = t_{CD}, \dots$  são as integrais de *hopping* para o sistema não deformado e a soma é feita sobre todas as ligações na célula unitária do plano de grafeno. Utilizando a modulação linear das integrais  $t$ , podemos escrever a mudança de  $\varepsilon_{0j}$  como

$$\varepsilon_{0j} \rightarrow \varepsilon_{0j} - \sum_{b=1}^{15} \alpha_b c_b^{(j)} \tilde{\delta}_b, \quad (2.36)$$

onde  $\alpha_b$  são as constantes de acoplamento elétron-fônon. Os coeficientes  $c_b^{(j)}$  são associados com o caráter da ligação: valores positivos (negativos) indicam uma propriedade ligante (anti-ligante). Para ilustrarmos a informação que esses coeficientes carregam, apresentamos na Figura 2.17 o caráter ligante/anti-ligante associado ao estado do ponto  $M1$ . O aspecto para os outros pontos ( $M3$ ,  $M5$ ) pode ser determinado através de rotações apropriadas de  $\pi/3$  da figura. Essa representação é bastante útil pois as linhas de quantização dos  $\gamma$ -GNTs sempre interceptam esses pontos, de forma que temos assim uma visão do que acontece com a rede para valores pequenos de injeção de carga.

A massa efetiva é a outra quantidade que pode ser alterada pelo acoplamento elétron-fônon. Para valores pequenos de carga ( $\delta n \ll 1$ ), mudanças no termo de massa efetiva podem ser desprezados em comparação ao termo de mínimo, já que o primeiro contribui com  $\sim \delta n^3$  e o último com  $\sim \delta n$  para a energia eletrônica  $E_{el}$ . No entanto, acima de uma concentração crítica  $\tilde{\delta n}$  ambos os efeitos se tornam comparáveis. Estimativas para essa concentração nos levaram a valores de  $\lesssim 1\%$  *por banda*. A restrição da aproximação parabólica através de  $E_c$  estabelece um valor limite para concentração total de carga injetada. Valores típicos da concentração *total* onde a aproximação parabólica é razoável são  $\sim 1\%$  para os  $\gamma$ -GNTs aqui considerados. Isso nos permitiu desprezar a modulação da massa efetiva pelo acoplamento elétron-fônon nos nossos cálculos de deformações

induzidas por carga pois, para esses níveis de concentração,  $\widetilde{\delta n}$  não é atingida. Portanto, somente a modulação do mínimo da banda foi considerado nesse trabalho.

Com essas aproximações, as expressões resultantes para as deformações macroscópicas em função da carga injetada são

$$\begin{aligned} 3a\gamma_0 &= A, \\ 3a\gamma &= B \cos 2\theta + C \sin 2\theta, \\ 3a\eta &= C \cos 2\theta - B \sin 2\theta, \end{aligned} \tag{2.37}$$

onde

$$\begin{aligned} 2A &= -(\delta_1 + \delta_2) \cdot \hat{x} + \sqrt{3}(\delta_1 - \delta_2) \cdot \hat{y}, \\ B &= (\delta_1 + \delta_2) \cdot \hat{x} + \sqrt{3}(\delta_1 - \delta_2) \cdot \hat{y}, \\ C &= \sqrt{3}(\delta_1 - \delta_2) \cdot \hat{x} - (\delta_1 + \delta_2) \cdot \hat{y}. \end{aligned} \tag{2.38}$$

Essas expressões têm a propriedade de serem invariantes frente a transformação  $\theta \rightarrow \theta + 2\pi/3$  como se deveria esperar pela simetria encontrada no  $\gamma$ -grafino. Essa propriedade pode ser demonstrada utilizando as seguintes transformações  $\theta \rightarrow \theta + 2\pi/3$ ,  $\delta_1 \rightarrow -\delta_1 + \delta_2$ ,  $\delta_2 \rightarrow -\delta_1$ ,  $\hat{x} \rightarrow -(\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y})/2$  e  $\hat{y} \rightarrow -(\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y})/2$ .

Primeiramente, com (2.37) e (2.38) obtivemos as deformações macroscópicas devido à injeção de carga para o plano de  $\gamma$ -grafino. Nesse caso também consideramos que apenas o mínimo da banda fosse afetado pela injeção de carga. Para valores baixos de concentração ( $< 1\%$ ) somente uma banda é ocupada. O resultado é

$$\eta = \gamma = 0, \tag{2.39}$$

e

$$\gamma_0 \cong -0.023 n, \tag{2.40}$$

que significa uma pequena contração ao se injetar carga no plano de  $\gamma$ -grafino.

Para os nanotubos, ao contrário do plano, veremos a contribuição de bandas de energia mais altas nas respostas eletromecânicas do sistema. Isso acontece pois, dentro do limite da aproximação parabólica, os mínimos dessas bandas começam a ser alcançados. Esse é um efeito muito importante que altera dramaticamente as respostas eletro-mecânicas. As Figuras 2.18 e 2.19 ilustram esse aspecto através da representação da estrutura de bandas e densidade de estados de alguns  $\gamma$ -GNTs tipo armchair e zigzag. Para um mesmo nível de concentração de carga injetada, diferentes bandas são alcançadas dependendo do tipo do tubo.

A Figura 2.20 apresenta as deformações longitudinais produzidas pela injeção de carga para alguns  $\gamma$ -GNTs tipo armchair; para comparação os resultados para o plano de  $\gamma$ -grafino também

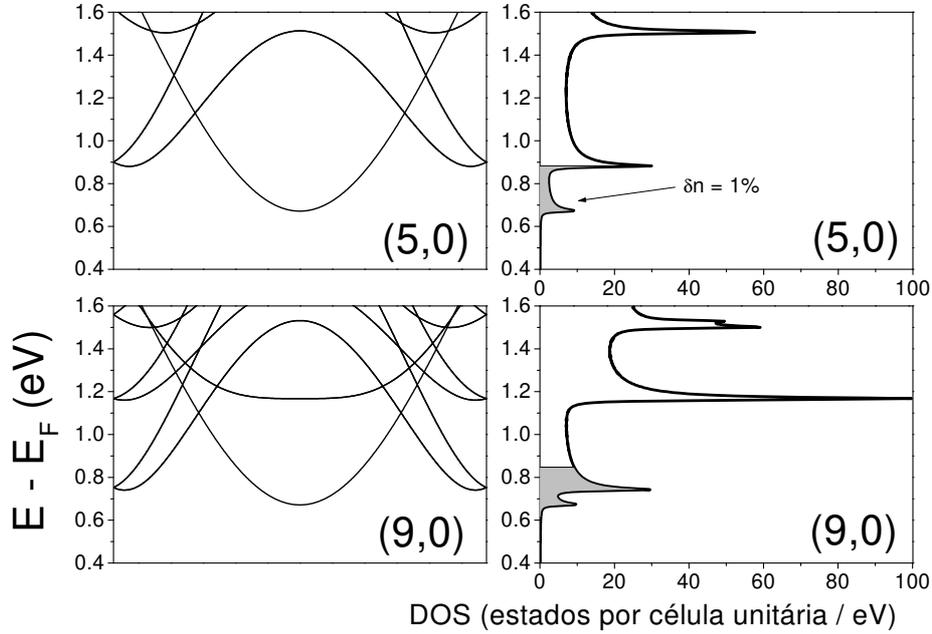


Figura 2.18: Estrutura de bandas (lado esquerdo) e densidade de estados (DOS) (lado direito) para os  $\gamma$ -GNTs (5,0) e (9,0). A área cinza na DOS representa a ocupação das bandas uma concentração total de carga injetada de  $\delta n = 1\%$ . Bandas de maior energia são alcançadas para os mesmos níveis de injeção para nanotubos de maior diâmetro.

estão mostrados. Mudanças na inclinação das curvas, correspondendo a dramáticas alterações nas respostas eletromecânicas dos  $\gamma$ -GNTs, são causadas pelo preenchimento de bandas de maior energia durante a injeção de carga. O mesmo tipo de comportamento foi previsto para os nanotubos de carbono convencionais [38]. Respostas completamente diferentes são previstas para diferentes tubos armchair, particularmente entre tubos com  $n$  par e ímpar. Por exemplo, o tubo (5,0) apresenta inicialmente uma contração longitudinal seguida por um expansão quando  $\delta n$  atinge  $\cong 0.6\%$ , enquanto que para o tubo (6,0) somente uma contração é prevista para as mesmas quantidades de carga.

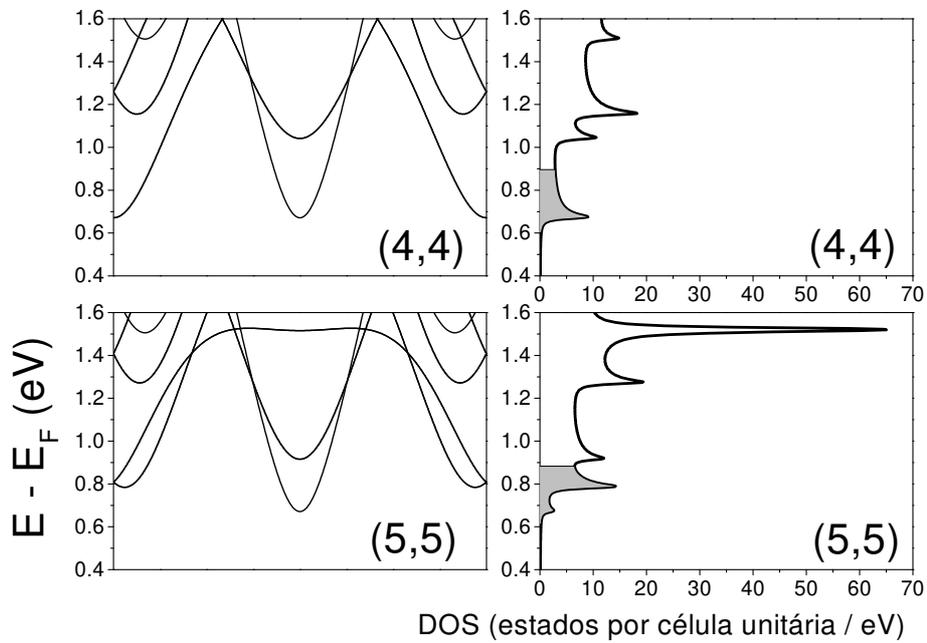


Figura 2.19: Estrutura de bandas e DOS para os  $\gamma$ -GNTs (4,4) e (5,5). Os gráficos representam a diferença entre os casos dos tubos com  $n$  par e ímpar.

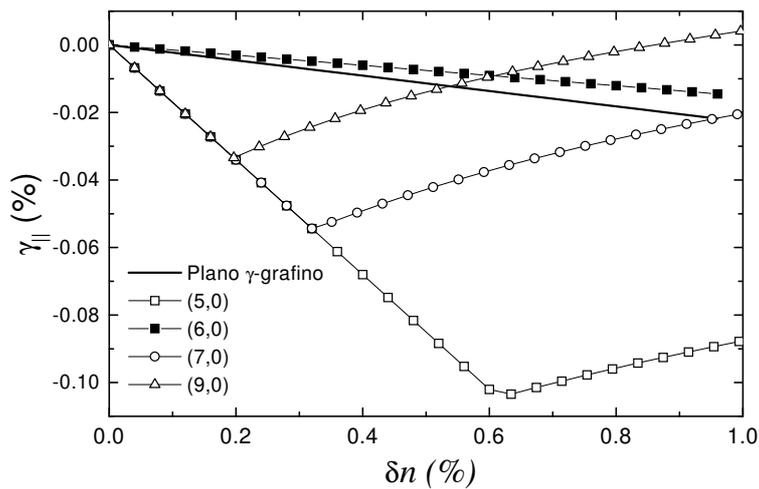


Figura 2.20: Respostas eletromecânicas longitudinais para alguns  $\gamma$ -GNTs tipo armchair em função do nível de carga injetada.

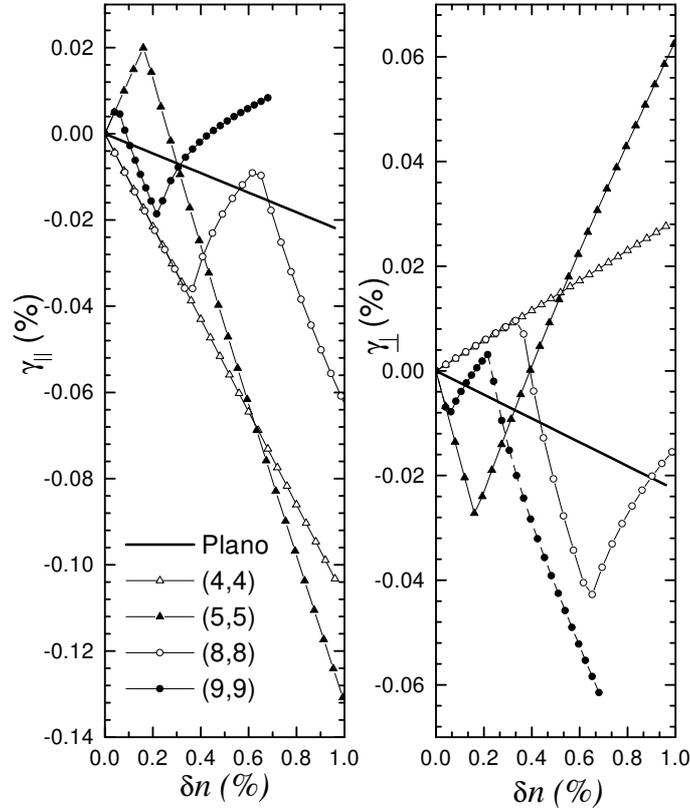


Figura 2.21: Respostas eletromecânicas longitudinais para alguns  $\gamma$ -GNTs tipo zigzag em função do nível de carga injetada.

Os resultados para os tubos zigzag estão apresentados na Figura 2.21. Como no caso dos armchair, diferenças entre  $n$  par e ímpar também podem ser vistas. Similarmente aos CNTs [38], a resposta eletromecânica dos tubos devido à injeção de carga “oscila” em torno do comportamento do plano. Essas oscilações tendem a serem menores, aproximando-se da resposta do plano, à medida que o diâmetro do tubo aumenta. Tanto tubos tipo armchair como zigzag não apresentam deformações torsionais, como esperado da simetria desses tubos. A Figura 2.22 apresenta os resultados para alguns tubos quirais. Para esses tubos, quantidades menores de carga puderam ser consideradas devido a um limite inferior para a aproximação parabólica. Os tubos quirais, ao contrário dos armchair e zigzag, apresentam respostas mecânicas torsionais, ou seja, o tubo tende a girar em torno do seu eixo ao se adicionar carga.

Apesar do comportamento dos tubos de  $\gamma$ -grafino se assemelhar qualitativamente ao dos tubos de grafeno, diferenças na magnitude desses efeitos podem ser notadas. É importante enfatizarmos que essas magnitudes dependem da escolha dos valores das constantes de força e de acoplamento

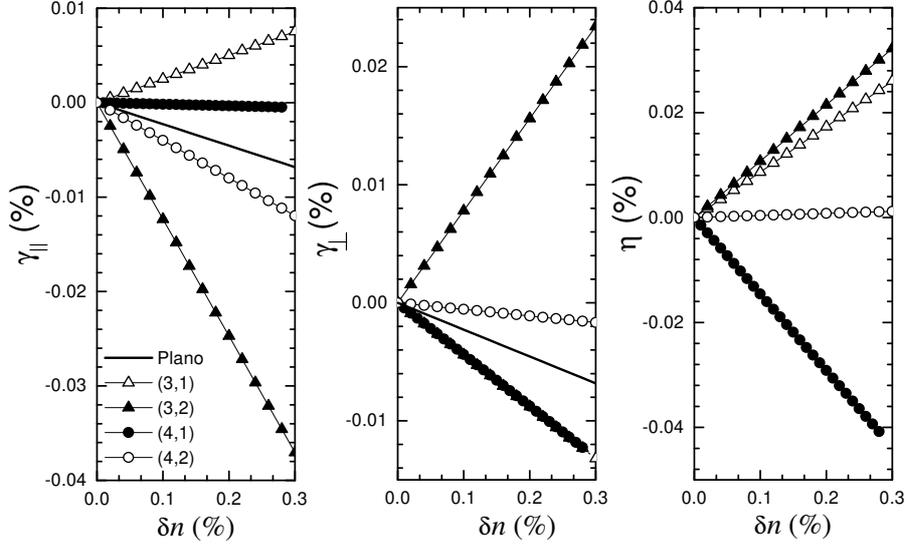


Figura 2.22: Respostas mecânicas longitudinais para alguns  $\gamma$ -GNTs quirais em função do nível de carga injetada.

elétron-fônon ( $K$  e  $\alpha$ ). Os valores dessas quantidades e, conseqüentemente a predição, podem ser melhoradas após essas estruturas serem sintetizadas e caracterizadas. Com as aproximações e valores considerados aqui, as deformações longitudinais, transversais e torcionais dos  $\gamma$ -GNTs são em geral menores que as previstas por Gartstein, Zahkidov e Baughman [38] para os CNTs.

## 2.5 Tubos $\alpha$ -grafino

Os vetores da rede do plano de  $\alpha$ -grafino são dados por  $\mathbf{a}_1 = a\hat{y}$  e  $\mathbf{a}_2 = a(\sqrt{3}\hat{x}/2 + \hat{y}/2)$ . A construção da célula unitária XYZW, mostrada na Figura 2.23 (b) é obtida diretamente da sua equivalente em (a). A célula unitária contém 8 átomos.

A otimização da geometria do  $\alpha$ -grafino foi feita com DFT utilizando o programa SIESTA. A geometria resultante foi um hexágono perfeito com a seguinte distribuição de comprimentos de ligação para cada lado: 1.4, 1.244, 1.4Å. O parâmetro de rede  $a$  obtido foi  $a = 4.04 \times \sqrt{3}\text{Å}$ . Devido a equivalência dos lados do hexágono, o  $\alpha$ -grafino é análogo ao grafeno, o que facilita a comparação entre  $\alpha$ -GNTs e CNTs.

A construção de  $\alpha$ -GNTs tipo zigzag e armchair é feita analogamente ao caso dos CNTs. Definindo o vetor quiral como  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = (n, m)$  ( $n, m$  inteiros), tubos zigzag e armchair são gerados de vetores quirais  $(n, 0)$  e  $(n, n)$ , respectivamente. A Figura 2.24 apresenta a similaridade entre as estruturas de bandas do plano de grafeno e de  $\alpha$ -grafino obtida com cálculos DFT. Portanto, espera-se comportamentos similares para os nanotubos de  $\alpha$ -grafino e grafeno.

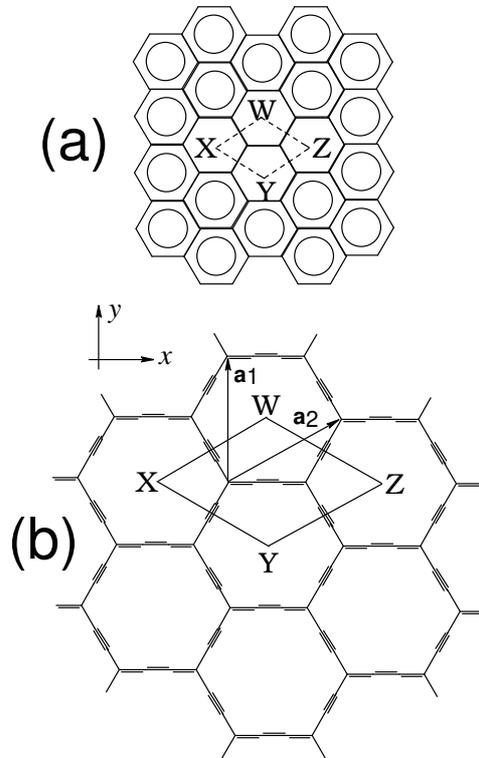


Figura 2.23: Estrutura química e representação da célula unitária do plano de (a) grafeno e (b)  $\alpha$ -grafino[18].

Da estrutura de bandas dos  $\alpha$ -GNTs, obtida como descrito anteriormente, verificamos um comportamento metálico para todos os  $\alpha$ -GNTs tipo armchair, e comportamento metálico ou semicondutor para os de tipo zigzag. Além disso, a mesma regra se aplica para determinar quais CNTs e  $\alpha$ -GNTs tipo zigzag são metálicos, ou seja, os nanotubos zigzag são metálicos somente quando  $n$  for um múltiplo de três. Esse aspecto pode ser observado na Figura 2.25 a partir da variação do *gap*  $E_g$  com o diâmetro do tubo  $d_t = na/\pi$ . A diminuição esperada de  $E_g$  com o aumento do diâmetro é evidente, assim como é o comportamento oscilatório do *gap* com o aumento de  $n$ .

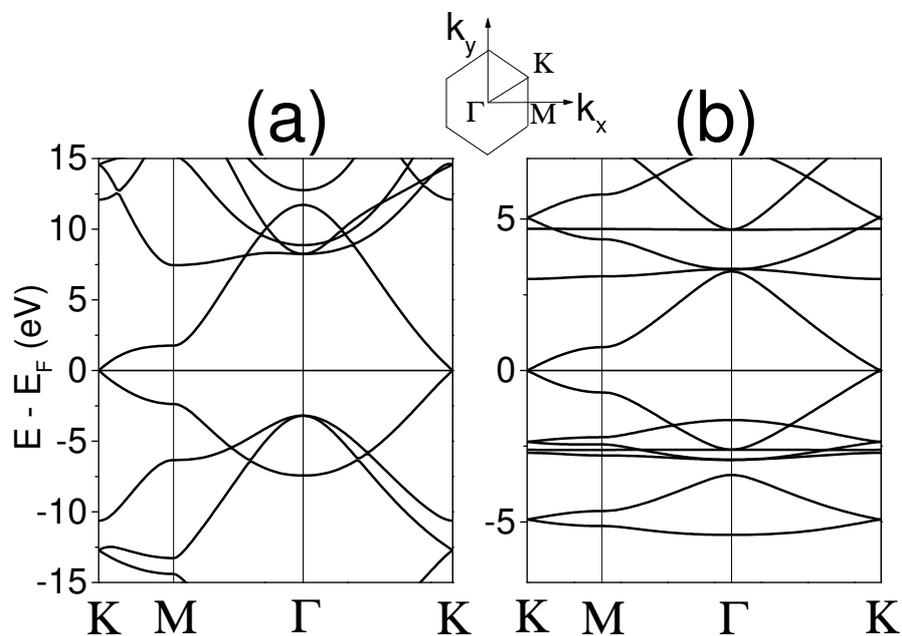


Figura 2.24: Estrutura de bandas do plano de (a) grafeno ( $a = 1.42 \text{ \AA}$ ) e (b)  $\alpha$ -grafino obtida com cálculos DFT. A zona de Brillouin também é apresentada.

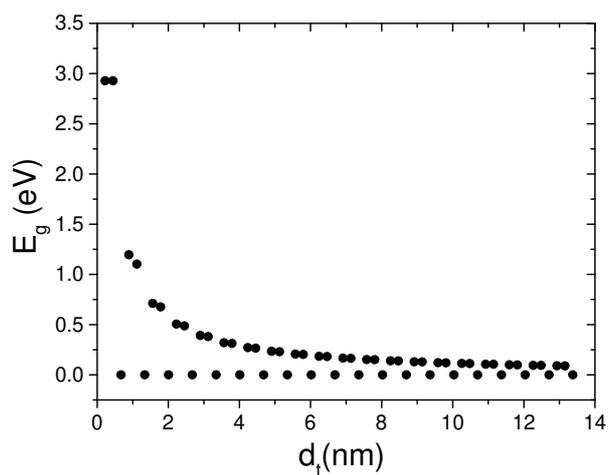


Figura 2.25: Variação do  $gap$  em função do diâmetro obtida com cálculos TB para tubos  $\alpha$ -GNTs tipo zigzag.

## 2.6 Tubos $\beta$ -grafino

Um hexágono perfeito foi considerado para a geometria do plano de  $\beta$ -grafino (Fig. 2.26) com os comprimentos de ligação de 1.43, 1.2 e 1.34 Å para a ligação simples, tripla e dupla, respectivamente [18]. O parâmetro de rede correspondente é  $a = 9.46$  Å. Utilizando o vetor quiral  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ , os  $\beta$ -GNTs tipo zigzag são definidos por  $(2m, m)$  e os armchair por  $(n, 0)$ .

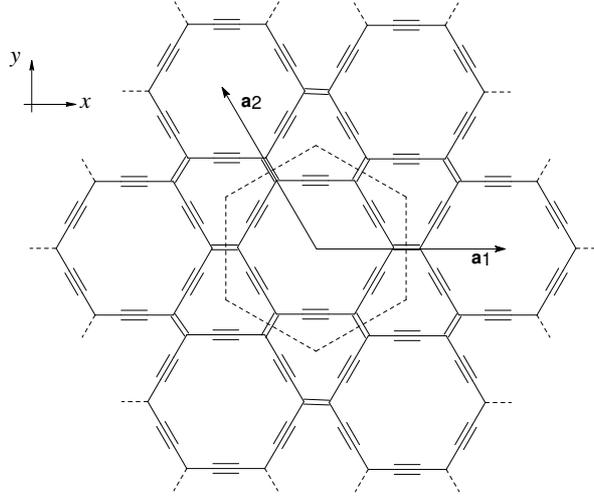


Figura 2.26: Estrutura química e representação da célula unitária do plano de  $\beta$ -grafino[18]. A célula unitária possui 18 átomos.

A Figura 2.27 apresenta a estrutura de bandas calculada para o plano de  $\beta$ -grafino utilizando o método DFT. O ponto de cruzamento de bandas previsto para o  $\beta$ -grafino (indicado pela seta na Figura 2.27) ocorre numa posição diferente em relação ao  $\alpha$ -grafino e, conseqüentemente, a regra para o comportamento metálico é modificada. Esse ponto para o plano de  $\beta$ -grafino é  $\mathbf{k}^* = \lambda\pi/a\hat{y}$  ( $\lambda \cong 0.487$  (0.425) obtido por cálculos TB (DFT)). A partir das bandas do plano, todos os  $\beta$ -GNTs tipo armchair são previstos a apresentarem comportamento metálico. Isso é devido à ocorrência de  $\mathbf{k}^*$  na direção  $\Gamma M$ , a qual é sempre selecionada pelos pontos  $k$  obtidos pela regra de quantização dos  $\beta$ -GNTs tipo armchair.

Por outro lado, a ocorrência do comportamento metálico ou semiconductor para os  $\beta$ -GNTs tipo zigzag não é uma simples função do diâmetro. A regra para obter tubos zigzag metálicos pode ser obtida igualando  $\mathbf{k}^*$  à regra de quantização dos  $\beta$ -GNTs tipo zigzag, ou seja,

$$k_y^* = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \frac{l_m}{m}, \quad l_m = 1, 2, 3, \dots, 2m, \quad (2.41)$$

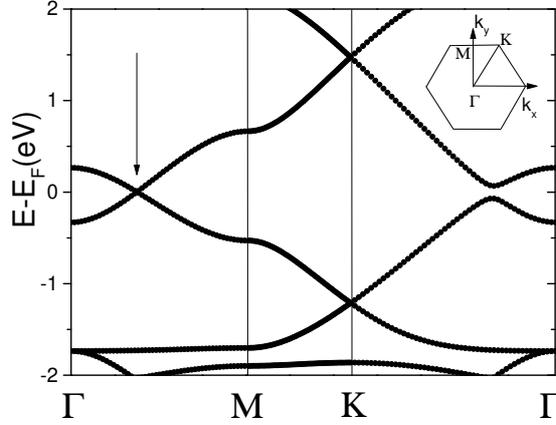


Figura 2.27: Estrutura de bandas do plano de  $\beta$ -grafino obtida com cálculos DFT. A seta indica o ponto  $\mathbf{k}^*$  onde ocorre o cruzamento de bandas.

o que leva a (para  $\lambda_{DFT}$ )

$$m \cong 2.72 l, \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (2.42)$$

Ou seja, é uma regra fracionária que prevê o comportamento metálico dos  $\beta$ -GNTs tipo zigzag, a qual é satisfeita para valores de  $l$  que tornam  $m$  inteiro. Esse tipo de regra, diferente do caso dos CNTs e  $\alpha$ -GNTs, não havia sido prevista ou observada para outros tipo de nanotubos (contendo só carbono ou também hetero-átomos). A Figura 2.28 ilustra esse comportamento, o qual inclui um decrescimento não uniforme do  $gap$ . O primeiro tubo previsto para ser “metálico” é o (38,19)  $\beta$ -GNT ( $l=7$ ). Porém, devido ao rápido aumento do diâmetro com o aumento de  $m$  (devido ao grande tamanho da célula do plano), o comportamento metálico é esperado ocorrer antes de  $m=38$  (o segundo tubo  $\beta$ -GNT tipo zigzag previsto para ser metal) para temperaturas não nulas.

## 2.7 Conclusões

Três famílias de tubos baseadas em grafinos foram propostas e suas propriedades investigadas. Em geral, os tubos propostos exibem poros de maiores dimensões em relação aos encontrados nos nanotubos de carbono convencionais. Enquanto que duas delas,  $\alpha$  e  $\beta$ -grafino, apresentam comportamento metálico e semiconductor, dependendo da geometria dos tubos, a outra família,  $\gamma$ -grafino, apresenta somente propriedades semiconductoras.

Para os tubos de  $\gamma$ -grafino, um  $gap$  de 0.4-0.5 eV foi previsto para todos os tubos, independentemente do diâmetro e da quiralidade. Embora o  $gap$  seja o mesmo em todos os tubos, a variação desse  $gap$  quando os tubos são tensionados/comprimidos longitudinalmente depende fortemente de

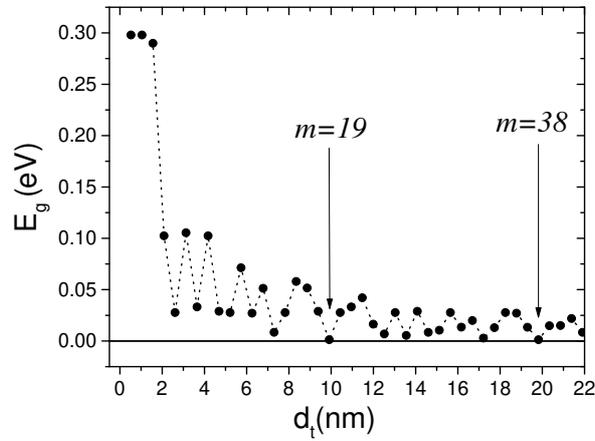


Figura 2.28: Dependência do *gap* com o diâmetro de  $\beta$ -GNTs tipo zigzag obtida de cálculos TB. As setas indicam os valores de  $m$  onde o comportamento metálico é esperado.

suas geometrias. Os estudos de injeção de carga nesses tubos indicaram que, para concentrações menores que 1%, os efeitos quânticos ditam as respostas eletromecânicas. Contrações e expansões em tubos armchair e zigzag são dependentes da carga injetada e dos índices  $n$  e  $m$ . Em tubos quirais, o movimento de rotação sobre o eixo do tubo também foi previsto e o sentido da rotação depende do tipo do tubo. Para as aproximações e parametrizações utilizadas aqui, as respostas eletromecânicas dos tubos de  $\gamma$ -grafino são quantitativamente menores que as previstas e observadas para os nanotubos de carbono convencionais.

## Capítulo 3

# Nano-osciladores baseados em nanotubos de carbono

### 3.1 A Física dos nano-osciladores

Nano-osciladores baseados em nanotubos de carbono foram propostos por Zheng e Jiang [44]. Uma das características principais desses osciladores obtidas por Zheng e Jiang foi que frequência de oscilação se encontra na ordem dos gigahertz (GHz). A possibilidade de se construir esse tipo de dispositivo mecânico surgiu de resultados obtidos em experimentos realizados por Cumings e Zettl [45]. Esses experimentos envolviam a manipulação de nanotubos de carbono de multi-camadas (MWNT). Um esquema desse experimento juntamente com a proposição dos nano-osciladores são mostrados na Figura 3.1. O resultado principal desses experimentos foi verificar que os MWNTs podem constituir superfícies livres de desgaste e com muito baixo atrito entre as camadas deslizantes.

O conceito físico envolvido na descrição dos nano-osciladores é a interação de van der Waals. Interações de van der Waals são interações entre átomos não ligados covalentemente compostas por termos de curto alcance. A interação de van der Waals entre dois átomos  $i$  e  $j$ ,  $E_{vdW}^{ij}$ , é dada por

$$E_{vdW}^{ij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6}. \quad (3.1)$$

O termo repulsivo de curto alcance é atribuído à combinação da repulsão inter-atômica com o princípio de exclusão de Pauli. É um termo de curtíssimo alcance, de maneira que a energia potencial aumenta rapidamente com a aproximação entre os núcleos atômicos, devido a não interpenetração das nuvens eletrônicas entre átomos não ligados covalentemente, definindo um diâmetro atômico finito e quase invariável.

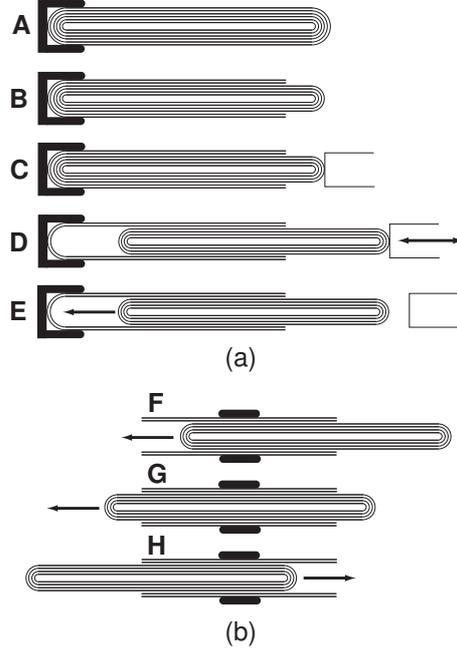


Figura 3.1: (a) Representação esquemática do experimento de Cumings e Zettl [45] utilizando um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução. Em (A)-(B), um MWNT é aberto em uma das pontas, expondo os tubos internos. O nano-manipulador do microscópio é conectado aos tubos internos em (C). Em (D), o tubo interno é estendido e recolhido repetidamente e é então liberado do manipulador em (E) voltando rapidamente para o interior do MWNT. (b) Ilustração esquemática dos osciladores baseados em MWNTs propostos por Zheng *et al.* [44, 46] onde os dois lados do MWNT são desencapados. Em (F), o tubo interno é estendido e depois liberado. Devido ao excesso de força de van der Waals, o tubo interno retorna em (G). Quando o tubo interno alcança o lado oposto o movimento é invertido (H).

O termo atrativo de van der Waals é atribuído às pequenas flutuações na distribuição de carga de um átomo na presença de outro átomo, induzindo simultaneamente dipolos elétricos em sentidos opostos, fazendo assim surgir uma interação atrativa dipolo-dipolo.

A energia de van der Waals total de um sistema é obtida pela soma

$$E_{vdW} = \sum_i \sum_{j>i} E_{vdW}^{ij}. \quad (3.2)$$

Zheng, Liu e Jiang [46], através de um estudo analítico e à  $T = 0$ , verificaram que a energia de interação van der Waals entre um átomo do tubo interno do oscilador e todos os átomos do tubo externo pode ser aproximada por uma função degrau da posição relativa  $x$  entre os centros do tubo interno e o externo (Figura 3.2). Ou seja, é igual a uma constante  $\Pi$  ( $\Pi < 0$ ) para o átomo dentro do tubo externo e zero quando ele se encontra fora.

Substituindo a distribuição discreta dos átomos do tubo externo por uma distribuição contínua com a mesma densidade, Zheng, Liu e Jiang [46] obtiveram o excesso de energia de interação de van der Waals  $U$  para a configuração mostrada na Figura 3.2 como sendo dada por

$$U(x) = -\frac{4\pi\sqrt{3}D\Pi}{9a^2}x, \quad (3.3)$$

onde  $D$  é o diâmetro do tubo,  $a=1.42 \text{ \AA}$  é o comprimento de ligação carbono-carbono e  $x$  é a distância entre os centros dos tubos na direção axial. Essa expressão é válida para  $x > |L_{ext} - L_{int}|/2$ , onde  $L_{ext}$  ( $L_{int}$ ) é o comprimento do tubo externo (interno). A força resultante desse potencial é uma força restauradora que age a partir do momento que existe alguma parte do tubo interno fora do tubo externo. Além disso, se  $x > |L_{ext} + L_{int}|/2$ , o tubo interno perde contato com o externo, não podendo assim ser mais atraído para o interior do tubo externo.

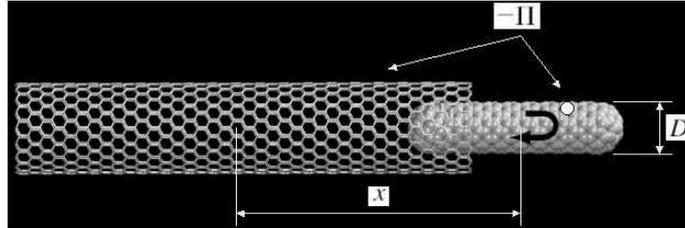


Figura 3.2: Representação de um nano-oscilador composto por um tubo interno (fechado) e um externo (aberto).

O movimento do tubo interno é obtido utilizando a segunda lei de Newton,

$$F_{vdW} = -\frac{dU(x)}{dx}, \quad (3.4)$$

$$M\ddot{x}(t) = F_{vdW} + F_{at}, \quad (3.5)$$

onde  $M$  é a massa do tubo interno e  $F_{at}$  é o termo associado às forças de atrito. Esse termo foi demonstrado ser aproximadamente uma ordem de magnitude menor do que o termo de van der Waals [46]. No entanto, veremos nas próximas seções que o amortecimento do movimento oscilatório ocorrerá quando os tubos interno e externo se apresentarem mal acoplados estruturalmente.

Visando estudar os nano-osciladores de forma dinâmica e atomisticamente, realizamos simulações computacionais de dinâmica molecular envolvendo esses sistemas.

## 3.2 Método de simulação computacional

As simulações foram feitas utilizando dinâmica molecular clássica com um campo de força padrão (UFF-Valbond1.1) [47], o qual incluía termos de interação de van der Waals, de deformações nas

ligações e ângulos e potenciais torcionais. Uma descrição sobre o método de dinâmica molecular clássica é apresentada no Apêndice D. Consideramos estruturas até 6000 átomos, o que impossibilita a utilização de abordagens quânticas de primeiros princípios. As simulações foram realizadas numa estação Silicon Graphics com o pacote computacional Cerius<sup>2</sup> [48].

Tubos internos fechados ((9,0) e (5,5)) e externos abertos ((18,0) e (19,0)) foram gerados e otimizados separadamente. Após o tubo interno ser colocado dentro do externo, ambos foram reotimizados. Após a reotimização, um impulso é aplicado ao tubo interno de forma a iniciar o movimento, enquanto que o tubo externo é mantido fixo durante a dinâmica. Analisamos tubos internos e externos dos tipos armchair, zigzag e quirais de diferentes comprimentos em situações de diferentes impulsos iniciais. Verificamos que a inclusão de mais tubos externos fixos, ou seja, um oscilador formado por um nanotubo externo de várias camadas, apresenta os mesmos aspectos dinâmicos do caso de um único tubo externo [8, 9]. Assim, discutiremos aqui resultados somente para configurações como a da Figura 3.2.

Para os cálculos de otimização utilizamos os seguintes critérios: força máxima de 0.005 Kcal/mol/Å, diferenças de energia de 0.0001 kcal/mol, deslocamento atômico máximo de 0.00005 Å. Após o procedimento de otimização da geometria, uma dinâmica de impulso microcanônica (energia total, número de partículas e volume constantes) foi aplicada ao sistema dos dois tubos. No processo de dinâmica o passo de integração foi de 1 fs para todas as simulações. O tempo das simulações feitas foi de aproximadamente 50 ps de onde extraímos a frequência de oscilação.

### 3.3 Regimes de funcionamento

Os resultados de simulação indicaram a possibilidade de um movimento sustentável quando existe um acoplamento perfeito entre os tubos interno e externo. Esse acoplamento perfeito significa uma diferença entre os raios dos tubos interno e externo de aproximadamente 3.4 Å, independentemente do tipo do tubo. As Figuras 3.3 e 3.4 apresentam a evolução da simulação de uma configuração (9,0)-(18,0) onde o movimento é sustentável. Os comprimentos do (9,0) e (18,0) são 45 e 81 Å, respectivamente. Na Figura 3.3 temos várias imagens da simulação correspondendo aos pontos indicados na Figura 3.4 (a) e (b). O acoplamento perfeito é indicado na Figura 3.4 (c).

Inicialmente, o tubo interno é impulsionado com uma velocidade de 1200 m/s ao longo do eixo do tubo (fig. 3.3 (A)) no sentido para fora do tubo externo. Enquanto o tubo interno está dentro do externo, nenhuma força é sentida por aquele (figs. 3.3 e 3.4 (A), (E) e (G)). Quando o tubo interno começa a sair, o excesso da energia de van der Waals gera uma força restauradora que se opõe ao movimento do tubo (fig. 3.3 (B)). O tubo interno tem sua velocidade reduzida até a parada completa (fig. 3.3 (C)). Após isso, o movimento é revertido e, a força que continua agindo,

agora auxilia a trazer o tubo para dentro (fig. 3.3 (D)) até o momento que ele esteja totalmente dentro do tubo externo (fig. 3.3 (E)). A situação é então repetida no lado oposto (fig. 3.3 (F)) até o ciclo oscilatório se completar, representado na fig. 3.3 (G). Os valores obtidos para as forças (fig. 3.4 (b)) são compatíveis com os estimados por Cumings e Zettl [45] e Zheng, Liu e Jiang [46]. A frequência de oscilação obtida nesse caso de 33.1 GHz.

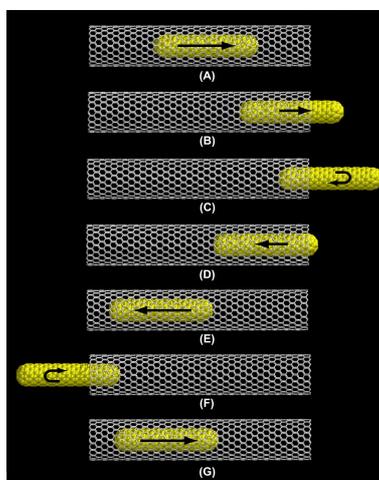


Figura 3.3: Imagens obtidas da simulação de dinâmica molecular do movimento oscilatório de um nanotubo (9,0) dentro de um (18,0). Das imagens (A) a (G) podemos ver um ciclo completado pelo tubo interno.

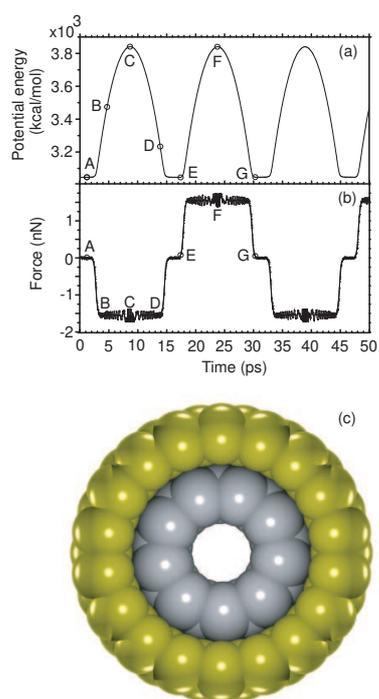


Figura 3.4: Resultados de (a) energia potencial e (b) força obtidos da simulação de dinâmica molecular para o caso de um movimento oscilatório sem dissipação. (c) Visão da seção transversal do caso de um nanotubo de duas camadas (tubos (9,0) e (18,0)) com um acoplamento perfeito, permitindo assim o regime oscilatório sustentável.

Quando o acoplamento não é perfeito entre os tubos, o movimento oscilatório se encontra no regime não sustentável. Um exemplo desse tipo de movimento é ilustrado na Figura 3.5 (a) e (b), através do comportamento da energia potencial e da força durante a simulação. Em (c) vemos o desalinhamento dos tubos após a otimização inicial. Nesse caso, a troca de momento entre os tubos leva ao amortecimento e à perda da periodicidade do movimento.

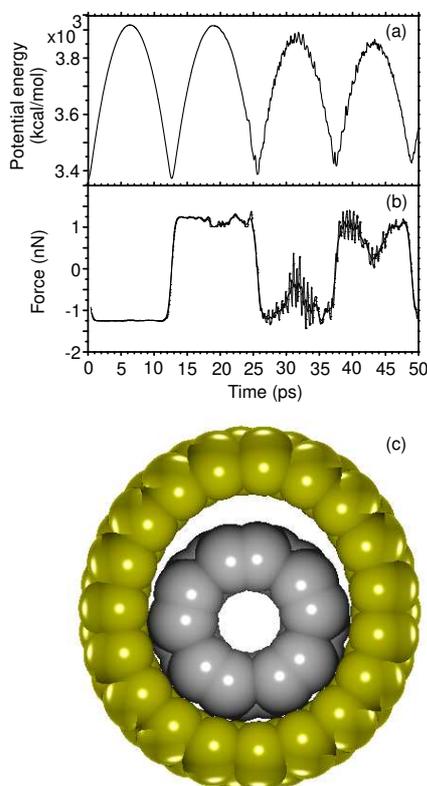


Figura 3.5: Resultados de (a) energia potencial e (b) força obtidos da simulação de dinâmica molecular para o caso de um movimento oscilatório com dissipação. (c) Visão da seção transversal de um nanotubo de duas camadas (tubos (5,5) e (19,0)) com um acoplamento imperfeito, levando assim ao regime oscilatório não sustentável.

A exigência de um acoplamento perfeito é satisfeita para um enorme número de combinações entre os tubos. Para raios do tubo externo de 7 a 200 Å, o número de configurações é maior que

$9.5 \times 10^6$  [8], sendo que a maior parte delas ( $\cong 98.4$  %) se deve a combinações de tubos quirais de quiralidades distintas.

Verificamos com esses cálculos que o acoplamento entre os tubos é um fator importante para efeitos de dissipação e perda do movimento oscilatório. Esses resultados foram obtidos com o tubo externo totalmente fixo. Após o trabalho apresentado aqui, outros pesquisadores [49, 50, 51], considerando o tubo externo livre, investigaram detalhadamente o processo de dissipação do movimento do oscilador.

Rivera, McCabe e Cummings [49] realizaram simulações computacionais atômicas do movimento de osciladores de duas camadas por períodos de tempo de até 8 ns à temperatura ambiente. Eles verificaram que as forças de atrito que levam ao amortecimento do movimento resultam de flutuações térmicas na conformação dos tubos que formam o oscilador.

Guo *et al.* [50], também realizando simulações atômicas de osciladores de duas camadas, mostraram que a dissipação de energia é maior para a combinação armchair/armchair ou zigzag/zigzag em relação à combinação zigzag/armchair. Devido a essa dissipação de energia, a amplitude máxima decresce enquanto que a frequência de oscilação aumenta com o tempo. Para os casos (18,0)/(5,5) e (10,10)/(5,5) numa temperatura de 8 K, Guo *et al.* verificaram que a oscilação é regular e relativamente estável até 3 ns mas a amplitude diminui com o tempo.

Considerando também o tubo externo livre, Zhao *et al.* [51] verificaram para o sistema (8,8)/(5,0) que a dissipação de energia translacional (tubo interno) ocorre através de transferência de energia para modos vibracionais (fônons) no tubo externo. Esses trabalhos mostraram a importância do estudo de dissipação nos nano-osciladores. Os mecanismos propostos acima para a dissipação não foram investigados no nosso trabalho pois, como já foi dito, a atenção foi dada para o problema do acoplamento entre tubos. Vemos assim que outros fatores influenciam o movimento global do oscilador e devem ser levados em consideração para a construção de dispositivos reais.

### 3.4 Nano-osciladores vedados

Em princípio, nano-osciladores perfeitamente acoplados poderiam funcionar com o tubo externo aberto. No entanto, moléculas externas poderiam agir como contaminantes e se alojar dentro do oscilador, comprometendo o movimento sustentável. Assim, uma forma de evitar esse tipo de problema seria através da construção de osciladores vedados. Uma proposta para esse tipo de oscilador é a apresentada na Figura 3.6. Nesse nano-dispositivo, formado por tubos externos de diferentes diâmetros e unidos por junções, o tubo interno estaria protegido de eventuais contaminantes externos. É importante notar que a diferença de raios dos tubos externos deve ser pelo menos de  $3 \times 3.4 \text{ \AA}$ . Isso seria para que o tubo interno não interagisse com o tubo externo de maior

diâmetro, de forma a não prejudicar o seu movimento oscilatório dentro do tubo externo de menor diâmetro. Realizamos simulações desse tipo de osciladores vedados [8] e elas mostraram oscilações com frequências de 38 GHz.

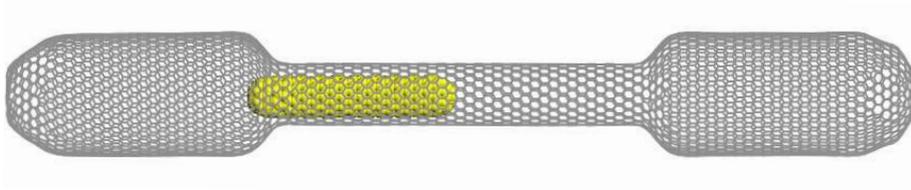


Figura 3.6: Representação da proposta de um nano-oscilador vedado. O tubo interno oscilaria dentro de um sistema de dois nanotubos conectados por junções.

Um aspecto interessante desses nano-osciladores é que a frequência de oscilação pode ser modulada pela diferença dos comprimentos dos nanotubos e pelo impulso inicial do movimento, determinado pelo agente externo iniciador do movimento [8, 44]. Por exemplo, quando  $L_{ext} > L_{int}$ , o movimento será determinado por duas componentes: uma dependendo da interação de van der Waals e outra pelo tempo exigido ( $\sim (L_{ext} - L_{int})/v$ ) para o tubo interno (quando não há forças agindo sobre ele) para atravessar o externo.

Uma questão fundamental envolvendo esse tipo de nano-dispositivo envolve a inicialização do movimento. Zheng e Jiang sugeriram o uso de campos elétricos como sendo possíveis agentes externos iniciadores de movimento [44]. Para isso, nanotubos eletricamente carregados (obtidos através de dopagem, por exemplo) seriam necessários. Nesse tipo de situação, a seletividade necessária para a dopagem correta do tubo interno seria um grande desafio tecnológico, uma vez que o tubo interno estaria encapsulado e a ação de dopantes seria preferencialmente no tubo externo.

Uma alternativa poderia ser a utilização de campos magnéticos variáveis. A força magnética (produzida por um fluxo magnético variável) poderia ser utilizada para a inicialização do movimento oscilatório de uma maneira controlada. Considere, por exemplo, uma combinação de um tubo interno metálico (ou preenchido com materiais metálicos) e um tubo externo semicondutor. Nesse caso, a força magnética agiria seletivamente no tubo interno iniciando seu movimento. Esse tipo de aparato seria mais eficiente para nano-osciladores envolvendo tubos externos de diâmetros pequenos já que tubos de diâmetro grande tendem a serem metálicos.

Utilizando magneto-dinâmica clássica podemos derivar as expressões envolvidas para a inicialização do movimento via campos magnéticos. Considere um fluxo magnético  $\Phi$  aplicado axialmente ao nano-oscilador. A força eletromotriz induzida no tubo interno metálico é descrita pela relação

$$\epsilon = -\frac{d\Phi}{dt} , \quad (3.6)$$

onde  $\Phi = BA$ ,  $B$  é o campo magnético e  $A$  é a área transversal do tubo interno. A corrente induzida produzida pela variação do fluxo magnético é dada por

$$i = \frac{\epsilon}{R} = -\sigma A \frac{dB}{dt} = -\sigma A v \frac{dB}{dz} , \quad (3.7)$$

onde  $\sigma (= 1/R)$  é a condutância e  $v$  é a velocidade do tubo interno. A energia magnética é obtida de  $U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ , onde  $\boldsymbol{\mu} = A\mathbf{i}$  é o momento de dipolo magnético:

$$U = -A\mathbf{i} \cdot \mathbf{B} = iAB = -\sigma A^2 v B \frac{dB}{dz} . \quad (3.8)$$

Na equação (3.8)  $z$  corresponde à posição do tubo interno ao longo do eixo do oscilador. A força magnética agindo sobre o tubo interno é então dada pela seguinte expressão

$$\begin{aligned} F &= -\frac{dU}{dz} \\ &= \sigma A^2 v \left[ \left( \frac{dB}{dz} \right)^2 + B \frac{d^2 B}{dz^2} \right] . \end{aligned} \quad (3.9)$$

Desse modelo podemos concluir que o aspecto fundamental para inicializar o movimento de forma controlada é a geração de um campo magnético axial com um gradiente significativo ao longo do eixo dos tubos. Como as oscilações ocorrem sem grande atrito ou fadiga na escala atômica [45], esse campo magnético precisaria agir por períodos curtos de tempo.

O fato do nanotubo de carbono ter suas propriedades eletrônicas dependentes do diâmetro poderia levar a certas dificuldades para a construção de osciladores inicializados por campos magnéticos. Opções alternativas poderiam ser a utilização de arranjos híbridos, envolvendo nanotubos feitos por materiais diferentes. Recentemente, Mickelson *et al.* [52], investigando o empacotamento de C60 dentro de nanotubos de nitreto de boro (BNNT), conseguiram produzir um nanotubo de carbono dentro de um BNNT de camada dupla. Isso foi obtido através da fusão de uma cadeia linear de C60 que foi formada dentro do BNNT utilizando um feixe de elétrons. Como os BNNTs apresentam um *gap* de 5 eV independentemente do diâmetro, o procedimento de fusão levou a uma configuração de um nanotubo de carbono possivelmente metálico (por ter sido originado a partir de C60s) dentro de dois nanotubos isolantes. Assim, com esse tipo de arranjo, a utilização de campos magnéticos para a inicialização do movimento poderia ser apropriada.

Para osciladores vedados como os da Figura 3.6, dificuldades maiores existem além daquelas envolvidas na inicialização do movimento. Talvez a mais crucial é a que envolve a síntese desse tipo de dispositivo. Isso porque tal dispositivo requer um tubo externo formado por tubos de diferentes diâmetros unidos por junções. Apesar de junções em nanotubos de carbono já podem ser construídas com a tecnologia atual, uma forma sistemática e controlada dessa construção ainda é

um desafio tecnológico. Apesar de todas essas dificuldades, a construção e funcionalização de nanodispositivos como os nano-osciladores podem ser possíveis num futuro não tão distante devido aos grandes avanços que vêm ocorrendo nas técnicas de síntese de nanotubos e de manipulação de estruturas nanométricas.

### 3.5 Conclusões

O arranjo axial de dois ou mais nanotubos de carbono, sendo o mais interno fechado e os demais abertos, foi investigado. Esse arranjo dá origem a um nanodispositivo que funciona como oscilador, onde o tubo interno oscila com frequências da ordem de gigahertz. O funcionamento desse oscilador é devido à forças restauradoras de van der Waals que fazem com que o tubo interno seja puxado para o interior do tubo externo. Essas forças não agem quando o tubo interno está totalmente dentro do externo. Quando o acoplamento entre os tubos interno e externo é perfeito, o que significa uma diferença entre os raios de  $3.4 \text{ \AA}$ , verificamos que o movimento oscilatório persiste sem amortecimento por períodos de tempo de até 50 ps. Por outro lado, quando o acoplamento não é perfeito, as oscilações são amortecidas e o movimento oscilatório perde seu caráter dentro desse intervalo de tempo.

Construindo um tubo interno dentro de um tubo externo composto por tubos de diferentes diâmetros unidos por junções foi possível desenvolver um nano-oscilador vedado. Esse arranjo evita a entrada no oscilador de átomos que poderiam prejudicar o acoplamento, interrompendo assim o movimento oscilatório contínuo. Verificamos frequências de oscilação da ordem de 40 GHz para esse tipo de dispositivo.



## Capítulo 4

# Formação e propriedades de nano-espírais de carbono

Nesse capítulo apresentamos uma análise do processo de formação e das propriedades eletrônicas de nano-espírais de carbono. As nano-espírais de carbono (CNS), ou simplesmente aqui referenciados por *scrolls*, constituem-se de formas puramente de carbono como o grafite e os nanotubos. A Figura 4.1 apresenta essas três estruturas de carbono.

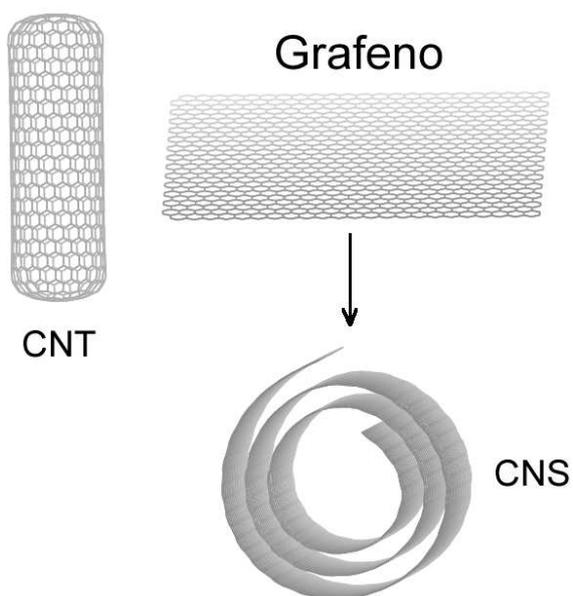


Figura 4.1: Estruturas de carbono: grafeno (folha única de grafite), nanotubo (CNT) e nano-espíral (CNS).

## 4.1 Motivação Experimental

Estruturas tipo *scroll* são associadas a defeitos [53] e também ao mecanismo de crescimento de nanotubos de carbono de multi-camadas (MWNTs) [54]. Além disso, seu aparecimento e formação são geralmente relacionados ao processo de preparação de MWNTs. Recentemente, Ruland *et al.* [55] afirmaram que uma estrutura tipo *scroll*, consistindo de uma única folha de grafeno enrolada, foi observada. Essa conclusão foi baseada na análise de padrões de difração e de valores dos ângulos quirais de MWNTs obtidos por um processo de decomposição catalítica.

Trabalhos envolvendo os *scrolls* sugerem que eles se apresentariam como o estágio inicial da formação de MWNTs. Lavin *et al.*, baseados em imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e em cálculos de energia total, especularam que monocamadas de grafeno inicialmente formam *scrolls* e subseqüentemente se transformam em MWNTs através da progressão de defeitos [56].

Apesar dos *scrolls* terem sido observados durante a formação de MWCNTs, somente recentemente eles foram obtidos sem nenhuma associação com os MWCNTs. Isso se deveu a novas rotas sintéticas propostas para a geração controlada dessas estruturas [10, 57]. A idéia básica dessas rotas consiste na intercalação de compostos (potássio, por exemplo) em grafite ultra puro. Esse processo é seguido pela esfoliação do grafite através da reação de  $KC_8$  com etanol, permitindo a formação de folhas de grafeno isoladas. Finalmente, essas folhas são convertidas em *scrolls* através do processo de sonificação [10]. Os *scrolls* obtidos são compostos tipicamente por 40 camadas com um diâmetro médio de 40 nm [10].

## 4.2 Processo de formação

A formação dos CNSs é dominada principalmente por duas contribuições energéticas: (i) um custo energético relacionado com a energia elástica ( $\sim L/R$ ) associada ao encurvamento da folha de grafeno de comprimento  $L$  para se formar um cilindro de raio  $R$ , e a energia para se gerar os lados expostos da folha ( $\sim L$ ) e (ii) um ganho energético devido às interações de van der Waals entre as camadas ( $\sim A$ ,  $A$  é a área de contato entre as camadas). Se o custo for menor que o ganho energético adquirido na formação do *scroll*, a estrutura tipo espiral será estável.

Para investigarmos esses e outros aspectos na formação dessas estruturas utilizamos simulação de dinâmica molecular para diferentes temperaturas (até 300K). Em média, cada simulação foi feita para um período de 50 ps com passos de 1 fs. As otimizações de geometria e dinâmica molecular foram realizadas com o campo de força Universal [58] implementado no pacote computacional Cerius<sup>2</sup> [48]

Várias estruturas, contendo até  $\sim 20000$  átomos de carbono, foram geradas enrolando-se folhas de grafeno na forma de uma espiral tipo arquimedeano [59] em torno do eixo  $y_1$  (Figura 4.2). Utilizamos a seguinte nomenclatura para a geometria do CNS: zigzag para  $\theta=0$ , armchair para  $\theta=90^\circ$  e quiral para  $0<\theta<90^\circ$ . Restringimo-nos à investigação da evolução da estrutura durante a formação dos CNSs considerando estruturas iniciais de dois tipos:  $\alpha$  (Fig. 4.2(b)), onde não existe nenhuma região da folha plana e  $\beta$  (Fig. 4.2(c)), onde regiões planas e encurvadas coexistem. Embora haja muitas outras possibilidades para as estruturas iniciais, os aspectos estruturais básicos podem ser entendidos com esses dois tipos de estruturas.

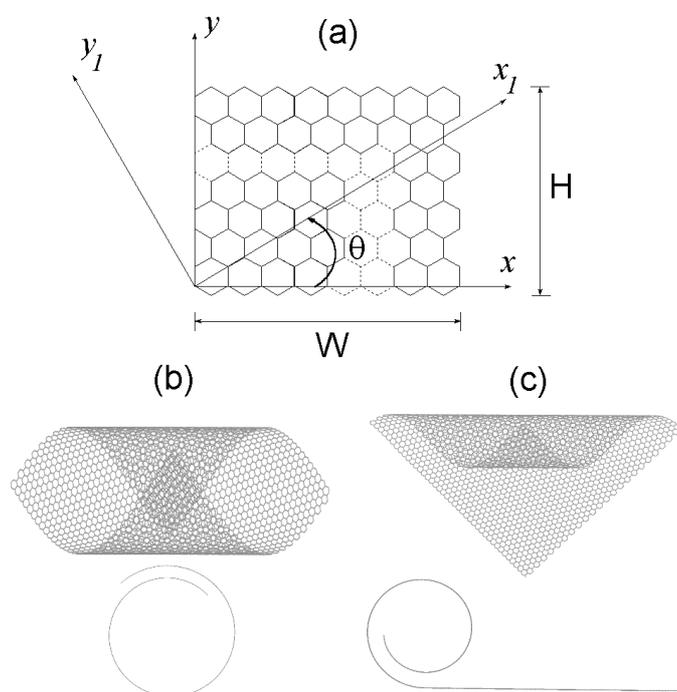


Figura 4.2: (a) Representação de uma folha de grafeno de largura  $W$  e comprimento  $H$ .  $x_1$  e  $y_1$  são os eixos do *scroll*, os quais são rotacionados por um ângulo  $\theta$  com relação ao sistema de coordenadas de referência  $xy$ . O *scroll* é gerado enrolando a folha em torno do eixo  $y_1$ . Exemplos de CNSs (b) tipo  $\alpha$  e (c) tipo  $\beta$  (com  $\theta=45^\circ$ ).

A Figura 4.3 apresenta as mudanças da energia total por átomo  $\Delta E$  (relativa à energia da folha de grafeno plana) durante a evolução de um *scroll* armchair tipo  $\alpha$ . Antes do “contato” entre os lados da folha começar a ocorrer (configurações 1 até 8), o aumento da curvatura da folha leva ao aumento das contribuições das energias de torção e inversão para a energia da folha, fazendo assim com que essas configurações sejam menos estáveis que a folha plana. Isso implica que a transição de grafeno para os *scrolls* deve ser assistida por certa energia externa (por exemplo, através do processo

de sonificação [10, 57]). À medida que o enrolamento continua e regiões da superfície começam a se sobrepor (configuração 9, por exemplo), as contribuições de van der Waals aumentam a estabilidade estrutural. Existe um limite crítico para a sobreposição das camadas acima do qual o processo de enrolamento evolui espontaneamente como resultado de forças de van der Waals entre camadas. Esse limite crítico depende das dimensões da folha inicial e da orientação da folha em relação ao eixo que ocorre o enrolamento. Para a estrutura indicada na Figura 4.3 ( $W=30.06$  e  $H=121.46$  Å), esse limite é aproximadamente a sobreposição de duas linhas de hexágonos em cada camada da folha de grafeno. A estrutura final pode ser até mais estável que a folha plana (configuração 10). Há um limite mínimo para o diâmetro interno ( $\sim 20$ Å) para a estabilidade do *scroll*, o qual parece ser consistente com observações experimentais [53]. Para diâmetros menores que esse limite, as contribuições de torção e inversão são maiores que o ganho energético devido às interações de van der Waals e a estrutura é instável (gráfico interno e configurações 11 e 12).

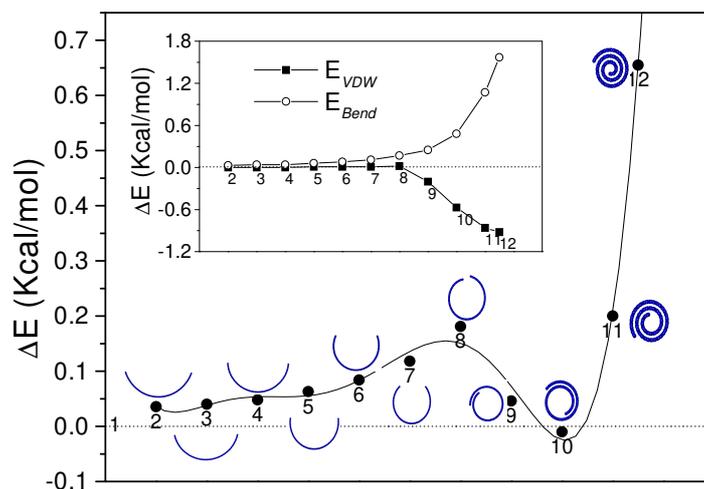


Figura 4.3: Variação da energia total (relativa a folha de grafeno plana) durante o enrolamento de uma folha de grafeno para gerar um CNS. A energia de torção mais de inversão ( $E_{Bend}$ ) e de van der Waals ( $E_{vdW}$ ) são apresentadas no gráfico interno. As energias correspondem às energias de espirais tipo arquimedeanas não otimizadas, geradas a partir de diferentes enrolamentos da folha de grafeno.

Esses aspectos, mostrados de maneira estática na Figura 4.3, foram verificados também no processo dinâmico através da simulação. Isso é mostrado na Figura 4.4 para dois casos representativos. Consideramos estruturas iniciais tipo  $\alpha$  quadradas ( $W=H=100$  Å) enroladas ao longo de eixos tais que  $\theta=90^\circ$  e  $45^\circ$ . A Figura 4.4 apresenta a evolução temporal da energia total para os casos onde a estrutura inicial não possui e possui a sobreposição mínima. Para o caso onde o limite da sobreposição crítica para o enrolamento espontâneo não foi obtido (parte esquerda da figura) a

estrutura se desenrolou enquanto que, para o caso onde esse limite foi atingido (parte direita da figura), a estrutura inicial evoluiu para um *scroll* auto-enrolado.

Podemos ver que o comportamento durante o desenrolamento é similar para os ângulos de  $\theta=45^\circ$  e  $\theta=90^\circ$  (Fig. 4.4, esquerda). A energia necessária para iniciar o processo para a estrutura inicial com  $\theta=45^\circ$  é menor que a com  $\theta=90^\circ$ , já que a energia para encurvamento para obter a sobreposição das camadas é menor para o enrolamento ao longo da diagonal do que ao longo do lado da folha. No entanto, o mínimo de energia para a estrutura de  $\theta=90^\circ$  (Fig. 4.4, direita) é mais baixo que o caso de  $\theta=45^\circ$  pois a continuação do enrolamento levará à maximização da energia associada à sobreposição das camadas. Devido a isso, a estrutura com  $\theta=45^\circ$  poderá eventualmente evoluir para estruturas ou com  $\theta=0^\circ$  ou  $\theta=90^\circ$ . Esses resultados sugerem que a formação do *scroll* ocorrerá preferencialmente através do enrolamento sobre um eixo que difere do eixo final da estrutura formada.

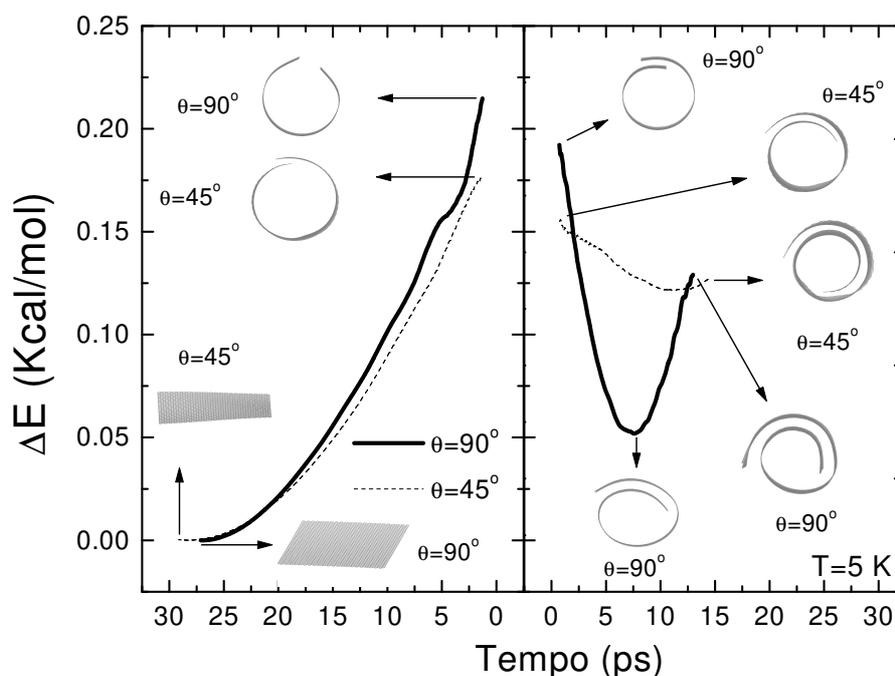


Figura 4.4: Evolução temporal da estrutura e da energia relativa  $\Delta E$  obtida de simulações de dinâmica molecular para estruturas tipo  $\alpha$  para o caso de  $T=5\text{K}$ .

A comparação entre os processos de formação de *scrolls* a partir de estruturas tipo  $\alpha$  e  $\beta$  é apresentada nas Figura 4.5, 4.6 e 4.7. A formação de *scrolls* a partir de estruturas tipo  $\alpha$  é energeticamente mais favorável e rápida do que para aquela a partir de uma estrutura tipo  $\beta$ . Isso pode ser visto dos valores iniciais de energia e da inclinação das curvas de  $E_{Total}$  (Fig. 4.5(a)).

As estruturas de tipo  $\alpha$  permitem o movimento simultâneo de ambos os lados em direções opostas causando uma formação mais rápida do *scroll*. Esse aspecto também pode ser visto na Figura 4.5(b) onde o rápido ganho de van der Waals para a estrutura tipo  $\alpha$  pode ser claramente observado.

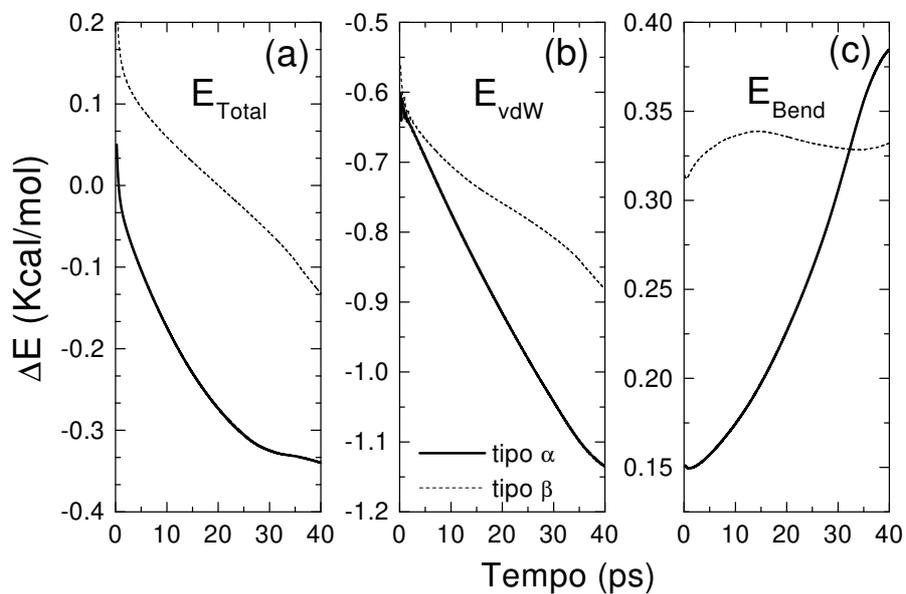


Figura 4.5: Mudanças da (a) energia total ( $E_{Total}$ ), (b) de van der Waals ( $E_{vdW}$ ) e de (c) torção mais inversão ( $E_{Bend}$ ) durante o processo dinâmico de formação do *scroll* para os tipo  $\alpha$  e  $\beta$  ( $\theta=0$ ,  $W=146$  e  $H=45$  Å,  $T=5$ K).

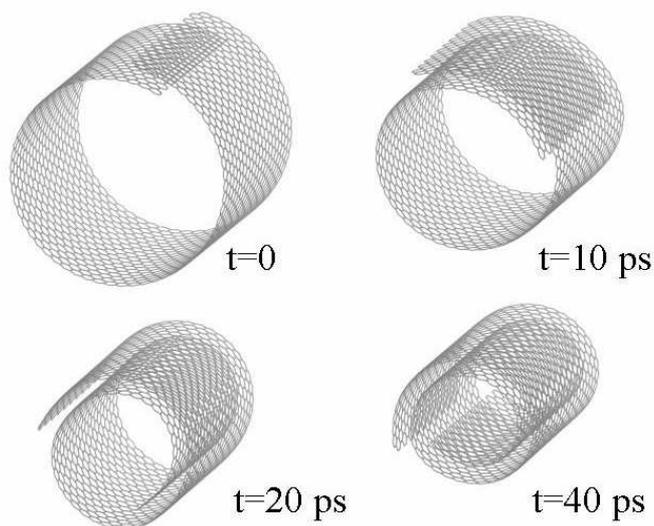


Figura 4.6: Evolução da estrutura de um CNS tipo  $\alpha$  durante sua formação (Fig. 4.5).

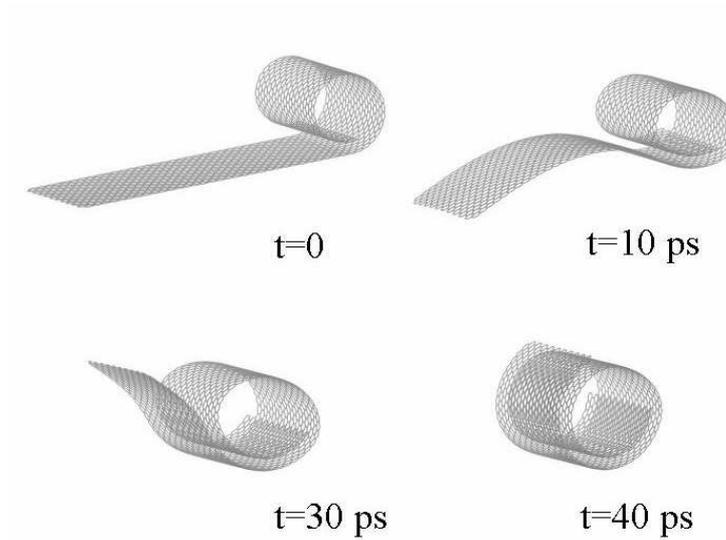


Figura 4.7: Evolução da estrutura de um CNS tipo  $\beta$  durante sua formação (Fig 4.5).

Por outro lado, a configuração tipo  $\beta$  apresenta um comportamento mais complexo, especialmente para  $E_{Bend}$ , onde mudanças geométricas na parte plana da folha de grafeno ocorre ao mesmo tempo que o *scroll* está sendo formado. Apesar desses comportamentos diferentes, ambos os tipos podem levar aos mesmos *scrolls* através do processo de auto-enrolamento.

Para estruturas maiores tanto o aspecto tubular como o cônico podem aparecer. A Figura 4.8 apresenta um *scroll* obtido de uma simulação a partir uma estrutura inicial tipo  $\beta$  com  $W=215$  e  $H=230$  Å. Qualitativamente, os aspectos estruturais desse *scroll* estão em boa concordância com estruturas obtidas experimentalmente (fig. 4.8(b)) [10].

Mudanças nas dimensões quando cargas são injetadas, úteis para aplicações envolvendo atuadores como músculos artificiais, foram observadas em nanotubos de carbono [60]. Pequenas quantidades de carga no estado neutro de nanotubos (positiva ou negativa) podem resultar tanto em expansão como contração devido à efeitos quânticos, dependendo do tipo do nanotubo [38, 39, 41]. No entanto, quantidades grandes de carga injetada, relativas ao estado neutro, sempre resultará em expansão devido a repulsão coulombiana. Ao contrário de nanotubos de uma ou multi camadas, os *scrolls* podem ter suas camadas intercaladas com outros materiais, o que pode aumentar a atuação mecânica com relação aos nanotubos. Para investigar a contribuição coulombiana para a atuação nos *scrolls*, realizamos alguns cálculos clássicos e quânticos envolvendo carga para essas estruturas [11]. Verificamos um aumento do raio do *scroll* com o aumento da densidade de carga injetada. Ao contrário dos nanotubos, onde mudanças axiais e radiais são comparáveis devido à injeção de

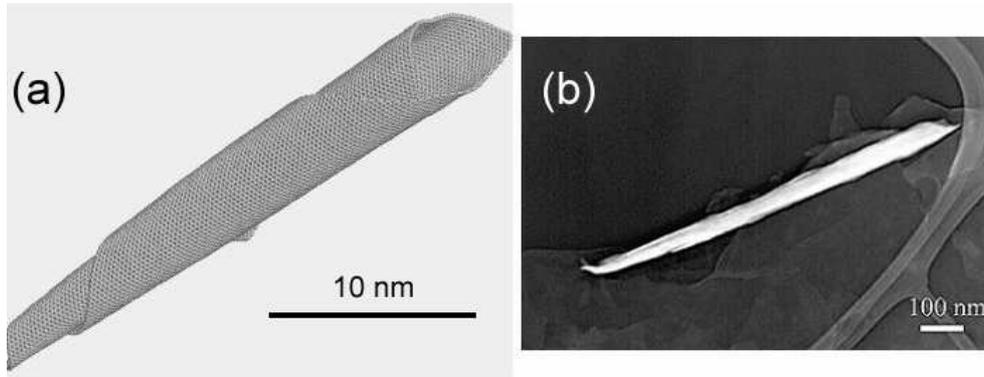


Figura 4.8: (a) Visão tridimensional de um CNS com 19 210 átomos obtido da simulação. A simulação foi realizada a 300 K durante 48 ps utilizando uma estrutura tipo  $\beta$  com  $\theta=60^\circ$ . (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um *scroll* [10].

carga [38, 39], as expansões radiais nos *scrolls* são muito maiores que as axiais.

Esse tipo de propriedade prevista para os *scrolls* é muito interessante podendo levar à aplicações dessas estruturas em atuadores mecânicos e nano-dispositivos.

### 4.3 Propriedades Eletrônicas

Realizamos o estudo das propriedades eletrônicas dos CNSs utilizando o método *tight-binding* com a mesma aproximação considerada no cálculo dos nanotubos de grafeno (veja por exemplo o Apêndice A). Para isso, consideramos estruturas com  $\theta=90^\circ$  repetidas periodicamente na direção  $y_1$  e otimizadas com mecânica molecular com o campo de força Universal [48, 58].

A Figura 4.9 apresenta a estrutura de bandas de um CNS com 160 átomos na célula unitária. Podemos notar claramente a presença de uma banda plana devido a estados no nível de Fermi. Esses estados são conhecidos como estados de borda pois suas funções de onda são principalmente concentradas nas bordas da folha de grafeno. Os estados de borda foram inicialmente calculados para fitas de grafeno [61, 62, 63] e eles aparecem somente para fitas terminadas por bordas tipo zigzag. Cálculos para fitas de grafeno considerando interação elétron-fônon indicaram que essas bandas planas se mantêm mesmo durante a distorção da rede [63]. Sem essa banda plana, a banda restante é aquela esperada para grandes folhas de grafeno [61].

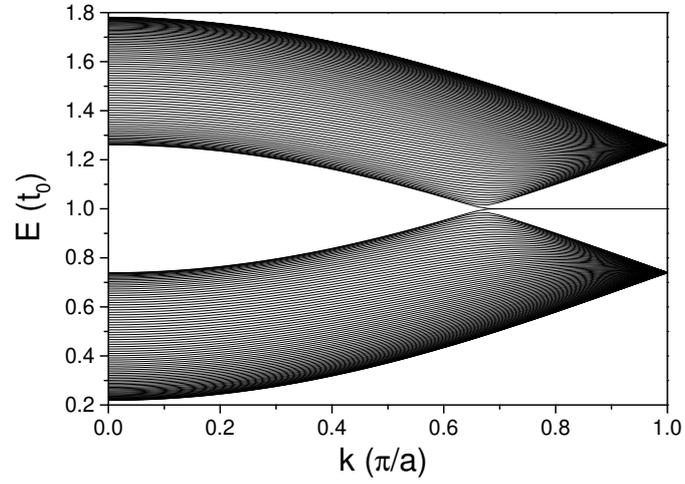


Figura 4.9: Estrutura de bandas para um CNS com  $W=169 \text{ \AA}$ . O nível de Fermi está localizado em  $E = 1$ .

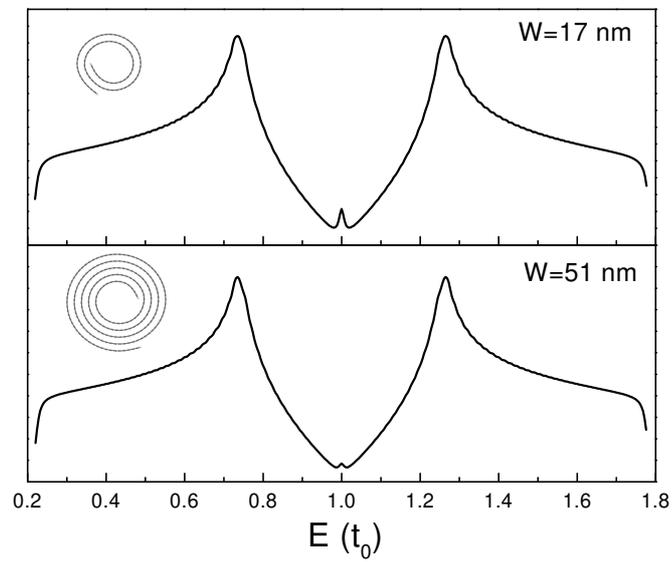


Figura 4.10: Densidade de estados para dois diferentes CNSs otimizados. A contribuição relativa dos estados de borda é menor para CNSs de maior  $W$ .

Um dos efeitos apresentados pelos estados de borda é o aumento da densidade de estados no nível de Fermi. Isso é ilustrado na Figura 4.10. Obviamente, a contribuição relativa desses estados para a densidade de estados total diminui quando se aumenta  $W$ . Podemos ver também que, para o método simples considerado aqui, a estrutura de bandas dos CNSs é muito similar a das folhas de grafeno que os geraram.

## 4.4 Perspectivas

Dentre as propriedades associadas aos CNSs [10] está a considerável área de superfície acessível, a qual poderia ser utilizada para armazenamento de hidrogênio. Além dessa propriedade, outros aspectos também poderiam ser explorados com essas estruturas. Listaremos aqui algumas dessas possibilidades.

(i) *Sensores*: A presença de bordas expostas nos CNSs pode permitir alta reatividade com os lados mais externos. Dependendo do tipo de molécula que viesse a interagir com essas bordas, diferentes níveis de dopagem podem ocorrer. Isso poderia ser o princípio para um sensor. No entanto, a viabilidade desse processo dependerá do entendimento do acoplamento eletro-mecânico e das propriedades mecânicas (enrolamento/desenrolamento, expansão/contração) dos CNSs.

(ii) *Intercalação*: Propriedades mecânicas e eletrônicas dos CNSs também podem ser modificadas utilizando diferentes compostos de intercalação. Alterando-se o espaçamento entre as camadas proporcionaria uma maneira de variar as propriedades dos CNSs. Mordkovich *et al.* [64] mostraram que a intercalação em nanotubos de múltiplas camadas aumentou significativamente o espaçamento entre as camadas. Por exemplo, intercalação com potássio resultou numa alteração de espaçamento de 3.44 para 5.3 Å [64]. Esses valores juntamente com resultados de difração de raio-X, que mostraram que a intercalação se dava dentro do corpo de cada nanotubo, Mordkovich *et al.* concluíram que as estruturas observadas em seus experimentos deveriam apresentar-se como estruturas tipo CNSs.

(iii) *Comportamento magnético e supercondutor*: Grafite, fulerenos e nanotubos de carbono atraíram o interesse da comunidade científica devido às evidências experimentais de que supercondutividade e magnetismo nessas matérias poderiam ocorrer em temperaturas próximas à ambiente [65]. Dentre as possíveis origens para o ferromagnetismo no grafite está a influência dos estados de borda e do empilhamento das camadas [65]. Analisando nanografites empilhados com bordas tipo zigzag, Harigaya [66] previu soluções antiferromagnéticas somente para o empilhamento tipo A-B. Além disso, os momentos magnéticos locais tendem a existir nos sítios da borda em cada camada devido à grande amplitude da função de onda nessa região. Esses resultados foram obtidos considerando um modelo *tight-binding* com interações intra e intercamadas com as repulsões fortes

modeladas pelo modelo de Hubbard. Olhando para a estrutura de um CNS, podemos ver que as interações entre camadas podem ter um papel importante nas suas propriedades. Além disso, se por um lado a contribuição dos estados de borda para a densidade de estados total será menor para folhas de grafeno de grandes larguras, por outro, os efeitos de correlação entre os estados podem ser amplificados devido à sua proximidade, causada pelo caráter espiralado do CNS. Finalmente, a possibilidade de colocar materiais intercalados dentro dos CNSs poderia levar a comportamentos supercondutores como os observados para o grafite dopado com enxofre [67].

## 4.5 Conclusões

Investigamos o processo de enrolamento de folhas de grafite isoladas para dois tipos de enrolamentos iniciais. Para esses dois tipos, a evolução do enrolamento ocorre espontaneamente a partir do momento que existe uma sobreposição crítica entre as partes da folha. Desse enrolamento resulta uma estrutura estável tipo espiral. O enrolamento ocorre devido às forças de van der Waals que levam à atração entre as partes sobrepostas da folha. Quando a sobreposição crítica não ocorre, a estrutura inicial evolui para a folha de grafite plana. Verificamos que, ao injetar cargas na estrutura tipo espiral, o processo de atuação mecânica ocorre principalmente na direção radial através do desenrolamento da estrutura. Essa propriedade abre possibilidades para o uso de tais estruturas no desenvolvimento de nano-atuadores mecânicos e músculos artificiais.



Parte II

**Biofísica**

## Capítulo 5

# Metodologia dos Índices Eletrônicos - Origens e Aplicação

Nesse capítulo apresentamos uma análise de aspectos relacionados à Metodologia dos Índices Eletrônicos (MIE). Essa metodologia vem sendo utilizada para determinar regras envolvendo índices puramente eletrônicos e atividades biológicas [68].

O objetivo dessa parte foi o de investigar dois aspectos. O primeiro refere-se à aplicabilidade da metodologia (classificação razoável da atividade biológica dos compostos) ao longo do mecanismo que um composto segue até realmente agir química ou fisicamente no respectivo alvo biológico. A investigação desse aspecto é importante pois, até agora, a utilização da MIE se restringiu à análise de compostos “isolados”, sem analisar informações dos caminhos que estes seguem até o alvo biológico. Isso se deve muitas vezes pela falta de informação experimental desses caminhos. No entanto, para investigarmos esse aspecto, utilizamos uma classe de compostos onde tais caminhos são conhecidos. Essa classe é a dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) e sua atividade biológica é associada ao processo de carcinogênese. Assim, apresentamos na seção 5.1 uma introdução geral ao câncer e, mais especificamente ao papel dos HAPs na carcinogênese na seção 5.2. Os resultados da análise da aplicabilidade para o caso dos HAPs são descritos na 5.3.

O segundo aspecto analisado foi o associado com um dos pontos mais importantes e não muito investigado dessa metodologia: a razão físico-química da importância dos índices eletrônicos utilizados por ela para descrever atividades biológicas. Alguns estudos foram feitos nesse sentido para buscar explicações. Cálculos para HAPs [69] sugerindo uma associação da importância desses índices com reatividade química e tempos de vida de estados excitados foram realizados e mesmo teorias envolvendo caos e topologia [70] foram propostas. Apresentamos na seção 5.4 um novo modelo nessa linha de tentar elucidar as origens da aplicação, até aqui, com sucesso da metodologia

dos índices eletrônicos.

## 5.1 Câncer

Embora existam evidências da presença de tumores mesmo antes do surgimento do homem e também de relatos na antigüidade egípcia, grega e outras [71], o câncer pode ser considerado como uma doença da era moderna [72]. Além disso, o câncer é associado, o que pareceria contraditório, com a melhoria da qualidade de vida humana. Essa melhoria vem através da tecnologia, novos tipos de alimentação e novos hábitos que, ao mesmo tempo, permitem um aumento na longevidade mas também expõem o homem a fatores que lhe são prejudiciais.

Existem mais de 100 tipos de câncer. No entanto, os processos básicos que dão origem às diversas formas de tumores parecem ser bem parecidas. Limitar-nos-emos portanto nessa seção aos processos básicos.

O câncer é uma doença de organismos multicelulares causada por uma seqüência de passos que alteram o DNA, modificando o funcionamento da maquinaria celular responsável pela reprodução e proliferação celular. Com essa mudança no funcionamento celular, é possível que, a partir de uma única célula, ocorra uma proliferação descontrolada de células cancerosas levando à formação de tumores. Esses tumores podem invadir outras regiões do corpo (metástase), em particular, regiões de órgãos vitais causando a morte do organismo.

A definição de câncer dada acima é simplista dentro da complexidade envolvida entre a alteração genética de uma célula até o processo final de metástase. Apesar disso, exploraremos essa definição para descrevermos o conhecimento global dos processos básicos envolvidos no desenvolvimento do câncer.

O primeiro aspecto está relacionado à multicelularidade dos organismos envolvidos. Obviamente, definições como proliferação celular incontrolável, tumor (concentração significativa de células com características cancerosas) e metástase só podem estar associadas à organismos com mais de uma célula.

O segundo aspecto seria quanto à alteração no DNA. Devido a processos de reparo do DNA, taxas muito baixas de mutação são encontradas (menos de uma base por milhão) após o processo de replicação do DNA, o qual é naturalmente sujeito a erros. Assim, o genoma atual é o resultado de uma luta permanente entre os processos de reparo e produção normal de erros genéticos. No entanto, alterações no DNA podem ser amplificadas por agentes externos como, por exemplo, radiação e compostos químicos presentes nos alimentos e no ambiente. O fumo e os hábitos de alimentação respondem por quase 2/3 de todas as causas das mortes por câncer nos Estados Unidos [73].

Dentre os agentes externos estão aqueles que:

(i) causam alteração (mutação) no DNA através da interação do agente com o DNA propriamente dito (mutagênicos fortes). Como exemplo estão a radiação ultravioleta e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs).

(ii) aceleram a formação do câncer porém não danificam consideravelmente o DNA (mutagênicos fracos). O exemplo clássico é o álcool. Quando ingerido repetidamente em quantidades excessivas, ele causa morte de muitas células da boca, garganta e do fígado. Com isso, o processo de reposição dessas células leva indiretamente à amplificação dos erros que naturalmente ocorrem no DNA durante sua replicação.

Uma questão que surgiu relacionada à alteração do DNA foi se existiriam posições críticas no DNA que, quando alteradas, levariam à um fenótipo com características cancerosas. A resposta a essa pergunta é afirmativa. Essencialmente existem duas classes de genes presentes no genoma que foram verificadas estarem alteradas em células cancerosas em relação às normais. Essas classes mostram-se desempenhar os papéis mais importantes na iniciação do câncer.

A primeira classe é a dos oncogenes [74, 75]. A versão não modificada dos oncogenes são os chamados proto-oncogenes. Os proto-oncogenes são genes responsáveis pela produção de proteínas destinadas a induzir o crescimento celular na vizinhança de uma célula. Essa indução é feita através da liberação de pequenas e solúveis moléculas de proteína (fatores de crescimento) que as demais células recebem, interpretando-as como uma mensagem para iniciar o ciclo de duplicação celular. Por exemplo, quando um tecido é danificado, as células na vizinhança do dano liberam esses fatores para que ocorra um aumento no número de células, restaurando assim o tecido. Dessa forma, a mudança na seqüência de nucleotídeos desses genes via mutações pode levar tanto à mudança da proteína normalmente codificada como à alteração da sua expressão gênica. Em particular, foi descoberto que a alteração de um único nucleotídeo ( $G \rightarrow T$ ) numa seqüência de 5000 bases num proto-oncogene poderia levar à ativação de um oncogene relacionado ao carcinoma de bexiga humano [75, 76].

A outra classe é a dos genes supressores de tumor. Os genes associados, nas suas formas normais, são responsáveis pela normalização do crescimento celular. Esses genes codificam proteínas que permitem a liberação de fatores inibidores que levam a mensagem a outras células para parar o processo de duplicação celular. Inativando, portanto, esses genes, o crescimento celular também pode se tornar incontrolável.

Assim, o crescimento incontrolável da célula cancerosa humana resulta da ativação de oncogenes e da desativação de genes supressores de tumor. Tais eventos causam um colapso nos processos de comunicação celular.

No entanto, outros tipos de genes podem ser relacionados à amplificação de células cancerosas. Como exemplo, genes relacionados com o processo de reparo do DNA, associados à proteínas

especializadas em reconhecer e corrigir segmentos danificados podem ser alterados, comprometendo a manutenção da integridade do DNA [76].

O outro aspecto da definição a ser analisado é referente à seqüência de passos. A descoberta do possível desencadeamento do câncer através de uma única mutação num proto-oncogene específico levou à formulação de uma teoria em que o câncer poder-se-ia originar a partir de um único evento.

No entanto, tal teoria se mostrava incompatível com dados epidemiológicos da incidência de câncer em função da idade. Tais dados (veja por exemplo [75, 76]) mostram que existe um aumento consideravelmente elevado no gráfico da incidência de câncer em idades elevadas. No entanto, a teoria de um único evento previa uma reta ascendente para esse gráfico, uma vez que a probabilidade de ocorrer uma mutação deveria ser praticamente a mesma durante cada período da vida. Além disso, essa teoria começou a ser descartada quando detalhes experimentais da cultura das células utilizadas mostraram induzir erroneamente ao processo de um único evento. As células utilizadas não eram normais mas sim alteradas, o que afetava totalmente a interpretação dos resultados. Atualmente se acredita que a ‘imortalidade’ celular é um dos estágios que a célula precisa alcançar para se tornar cancerosa. Com isso, a mutação pontual foi considerada como uma dentre várias outras que poderiam ocorrer até aquele momento. Provou-se posteriormente que a introdução de um oncogene em células normais seria incapaz de transformá-las em células cancerosas [75].

As curvas bruscamente ascendentes, como as dos dados epidemiológicos, descrevem processos de grande complexidade. Assim, desde a mutação pontual numa única célula até o aparecimento de um tumor clinicamente detectável requer-se a transposição de vários processos e barreiras pela célula. Dessa complexidade de etapas surgiu a idéia de que a evolução tumoral envolve uma evolução tipo darwiniana, onde as células passam por períodos de mutação e seleção.

Uma dessas barreiras a serem transpostas é a barreira da imortalidade celular como mencionado anteriormente. As células normais no corpo humano não podem se duplicar indefinidamente. Após um certo número de gerações elas param de se duplicar. Esse fato está associado à estrutura dos telômeros. Telômeros são seqüências do DNA formadas por cópias da mesma seqüência repetida muitas vezes. Em cromossomos humanos os telômeros são compostos da seqüência de bases TTAGGC repetida mil vezes ou mais. Os telômeros são localizados nas pontas dos cromossomos onde geralmente são perdidas cerca de 100 bases cada vez que uma célula copia seu DNA. Eles funcionam portanto como contadores de gerações.

A posição dos telômeros não é por acaso. A especificação dessas extremidades protegem o cromossomo da fusão com outro cromossomo e também da sua própria fragmentação. À medida que os telômeros vão desaparecendo, a integridade dos cromossomos vai ficando comprometida, daí o número finito de replicações.

As células cancerosas são capazes de ativar o gene que codifica uma enzima chamada telomerase.

A telomerase é capaz de regenerar os telômeros tornando assim o processo de imortalidade possível. Portanto, a produção de uma única enzima é necessária para células pré-cancerosas vencerem a barreira da imortalidade.

Uma outra barreira é a da apoptose. Apoptose é um mecanismo celular que causa o suicídio celular. Ele é usado para evitar que células danificadas se proliferem. Observa-se esse mecanismo no processo de formação e evolução do indivíduo, como por exemplo na formação dos dedos das mãos e pés [75]. Dentre os controladores celulares que ativam o processo apoptótico, destaca-se o gene supressor de tumor *p53*. A proteína *p53* associada bloqueia o crescimento até que os danos no DNA sejam corrigidos. A concentração da proteína, devido ao acúmulo de erros no DNA, vai aumentando até um ponto onde se ativa o programa de suicídio celular. A célula cancerosa consegue desativar esse gene fazendo com que o acúmulo de erros continue e se propague para as outras gerações.

O último ponto da definição de câncer dada anteriormente é a questão da formação e proliferação dos tumores. Após as células cancerosas terem vencido as barreiras mencionadas anteriormente e outras não mencionadas, começam a surgir novos obstáculos associados à existência de um conjunto de células cancerosas (tumor). Um deles é o da sobrevivência do tumor. Quando este é pequeno todas as células conseguem receber alimento por difusão mas, a medida que o tumor cresce, as células centrais começam a morrer pois seus próprios resíduos não conseguem ser dispersados. Para suprir essa dificuldade, as células cancerosas começam a liberar os fatores de crescimento das células que formam os vasos capilares ao redor. Isso permite a conexão de vasos capilares ao tumor, possibilitando o recebimento de oxigênio e a eliminação dos resíduos celulares. Esses fatores são denominados fatores angiogênicos e o processo associado ao tumor é a angiogênese. Com a angiogênese, o tumor consegue se expandir em tamanho, podendo espalhar-se para outras regiões do corpo.

O processo de espalhamento é denominado metástase e faz com que novas colônias de células cancerosas se estabeleçam em outras regiões do corpo [77]. A metástase é um processo complexo e ainda estão para ser descobertos genes críticos, que ativados via mutação, podem desenvolver um potencial de metástase nas células que compõem o tumor [78].

Vimos então, de maneira simplificada, a complexidade do problema câncer. Essa complexidade continuará sendo desvendada nos anos que se seguem especialmente com o auxílio do conhecimento completo do genoma humano. O próximo passo aqui é analisar mais detalhadamente o processo de carcinogênese química.

## 5.2 Carcinogênese Química

Nesta seção estaremos analisando processos que levam à alterações no DNA e que podem induzir o aparecimento do câncer. Vimos anteriormente que estes processos são apenas uma das peças que compõem o grande quebra-cabeça do problema câncer. Além disso, estaremos nos limitando aos processos em que suas causas são de origem química, através de compostos presentes no ambiente.

Dentre esses compostos estão os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs). Eles representam uma grande classe de poluentes ambientais presente na exaustão de automóveis. Presentes também na fumaça de cigarros, comida e na água, eles podem ser considerados como um dos principais agentes cancerígenos. Atualmente eles constituem uma das classes mais estudadas. O corpo humano é exposto a esses compostos via inalação, ingestão ou absorção cutânea. Alguns exemplos de HAPs são apresentados na Figura 5.1.

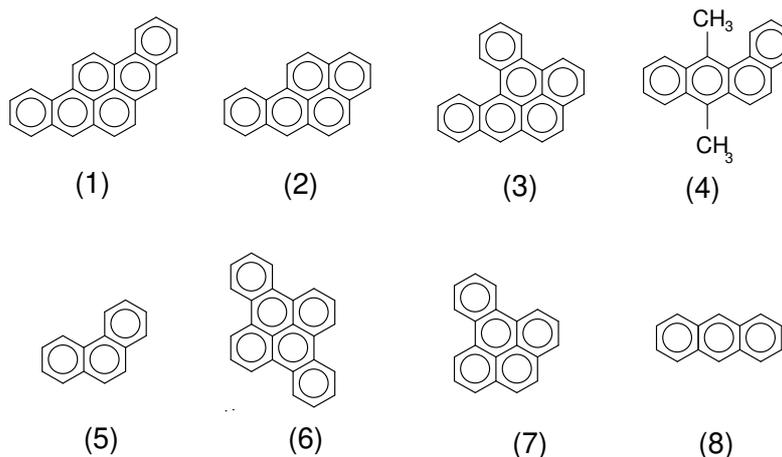


Figura 5.1: Exemplos de HAPs. (1) dibenzo[3,4;9,10]pireno, (2) benzo[3,4]pireno, (3) dibenzo[1,2;3,4]pireno, (4) 7,12 dimetilbenzo[a]antraceno, (5) fenantreno, (6) dibenzo[1,2;5,6]pireno, (7) benzo[1,2]pireno e (8) antraceno. Os compostos (1), (2), (3) e (4) são ativos enquanto que (5), (6), (7) e (8) são inativos [12, 79].

Como classe, os HAPs perdem somente para as micotoxinas em potência carcinogênica [80]. A questão que se tenta explicar é a razão pela qual moléculas estruturalmente relacionadas apresentam tão grande variação de atividade carcinogênica, desde altamente ativas até completamente inativas.

O estudo da carcinogênese química induzida pelos HAPs tem uma longa história. As primeiras investigações datam da década de 30 com os trabalhos pioneiros de Cook e colaboradores [80].

Eles identificaram uma relação entre atividade carcinogênica (tumores malignos em ratos) e alguns aspectos geométricos das moléculas. Os primeiros trabalhos teóricos por Coulson, Schmidt e Svarthölm [81] exploraram esses aspectos tentando correlacionar geometria e aspectos eletrônicos dos HAPs.

Schmidt e Svarthölm deduziram que algumas regiões específicas das moléculas de HAPs deveriam ter uma maior densidade eletrônica que outras, e conseqüentemente serem mais favoráveis à reações eletrofílicas nestas posições. Svarthölm essencialmente calculou as valências livres (elétrons  $\pi$ ) e correlacionou os valores obtidos com a reatividade das moléculas. Ele demonstrou que o potencial reativo podia ser associado com a posição 9,10 (meso) no antraceno e moléculas similares (batizada depois de região K) e com a ligação dupla 9,10 do fenantraceno e moléculas similares (batizada depois de região L). Essas idéias constituem o esqueleto do que viria depois a ser conhecido na literatura como teoria das regiões K e L [81, 82, 83, 84].

Essa teoria, proposta por A. Pullman e B. Pullman [85, 86], está baseada em cálculos de química quântica e é expressa em termos de índices críticos envolvendo energias de localização para as regiões K e L. Com evidências experimentais posteriores, indicando que os diol-epóxidos deveriam ser os agentes terminais carcinogênicos (hoje acredita-se que isso seja somente parcialmente verdade [87]), teorias similares foram propostas de forma a incluir a chamada região “baía” (B) dos epóxidos.

As teorias das regiões K-L e similares (baseadas em índices eletrônicos) e mais recentemente teorias usando análise estatística, redes neurais e métodos de inteligência artificial [88, 89] têm sido testadas mas nenhuma é totalmente consistente com os dados experimentais disponíveis. Algumas delas funcionam bem para um subconjunto dos dados experimentais mas falham para outros e vice-versa. Assim, uma teoria simples e confiável, que possa prever e diferenciar, pelo menos ao nível qualitativo, se determinada molécula da família de HAP será ou não cancerígena, continua em desenvolvimento.

Para um HAP ser biologicamente ativo ele necessita passar por uma ativação metabólica. Após essa ativação, ele interage com o DNA nuclear através da formação de adutos HAP-DNA. A formação de adutos é também comum em vários outros tipos de compostos [90]. Atualmente é considerado como um princípio na carcinogênese o fato de que carcinogênicos químicos se ligam às macromoléculas celulares (DNA, RNA e proteínas) e que os carcinogênicos finais, de caráter eletrofílico, reagem com os grupos nucleofílicos presentes nessas macromoléculas.

Dentre as possíveis alterações metabólicas para os HAPs (veja por exemplo [91] e as referências lá citadas) as mais estudadas são [79]:

#### (1) **Ativação via monooxigenação com a formação de diol epóxidos**

Um exemplo dessa rota metabólica para o benzo[a]pireno é apresentado na Figura 5.2. Através da enzima P450 monooxigenase o HAP original (pai - I) é oxidado formando um epóxido (II).

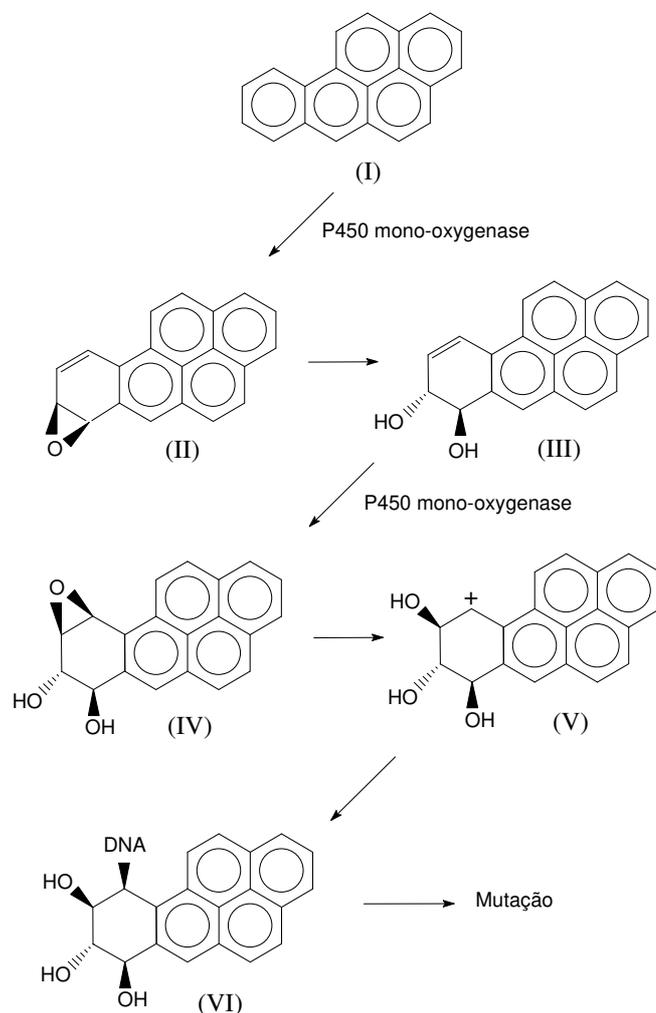


Figura 5.2: Mecanismo de ativação do Benzo[a]pireno via ação da enzima P450 mono-oxigenase.

Após isso, através da enzima hidratase, o epóxido é transformado em um diol (III). Novamente, com a ação da monooxigenase, forma-se o dihidrol epóxido (IV), sendo este chamado carcinogênico final. Depois da passagem pelos passos V e VI, o carcinogênico final se liga covalentemente ao DNA, principalmente com as bases nitrogenadas Guanina e Adenina [71, 79]. Uma abrangente descrição da evolução histórica dos estudos desse mecanismo e também da carcinogênese química via HAP foi feita por D.H. Phillips em [92].

## (2) Oxidação de um elétron produzindo radicais catiônicos

Com a ação da enzima P450 ou Peroxidase, o HAP original sofre uma oxidação de um elétron transformando-se num radical com carga positiva. O esquema dessa seqüência é mostrado na Figura 5.3. Com esse cátion se forma então o aduto HAP-DNA.

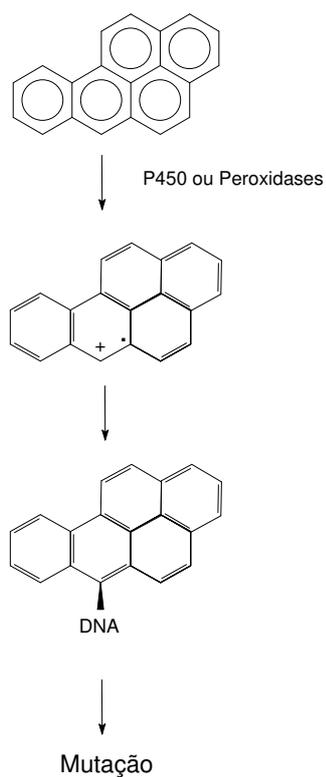


Figura 5.3: Interação HAP-DNA através de radicais catiônicos produzidos pelo mecanismo de oxidação de um elétron.

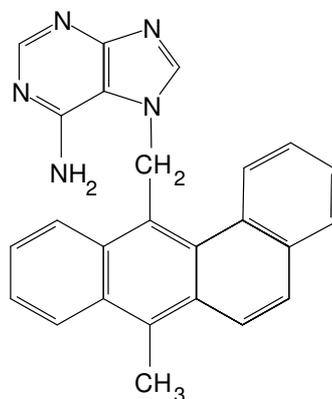


Figura 5.4: Aduto HAP-DNA 7-metilbenz[a]antraceno-12-CH<sub>2</sub>-N7Ade [79].

É interessante notar que, num único composto, ambos os mecanismos podem estar presentes no processo total de iniciação do câncer [79].

Os adutos formados podem ser estáveis ou instáveis no DNA. Quando eles permanecem intactos durante condições normais de purificação do DNA eles são considerados estáveis. Por outro lado, quando eles são liberados do DNA, pela quebra da ligação entre a base nitrogenada e a pentose, eles são denominados instáveis.

Vimos assim os processos em que os HAPs seguem para se ligarem ao DNA. Como acontecem então as mutações causadas pelos adutos HAP-DNA?

Um dos processos que levam à mutação é o de intercalação do composto no DNA. Essa intercalação pode fazer com que uma base nitrogenada seja trocada pelo composto em uma das hélices e, uma vez que o composto não permite pontes de hidrogênio, a base complementar da hélice torna-se ausente. Esse processo é típico do composto 2-acetaminofluoreno [71], mas pode ser encontrado também em HAPs.

Um outro processo, característico do benzo[a]pireno, é que este não intercala no DNA, de maneira que a conformação do DNA não é significativamente modificada [71]. No entanto, ao formar o aduto HAP-DNA, ocorre uma mudança na distribuição de carga da base nitrogenada fazendo com que as pontes de hidrogênio sejam possivelmente alteradas. Isto pode levar a um emparelhamento errôneo durante a replicação ou cópia do DNA, gerando a mutação.

Um exemplo dessas mutações causadas pelos HAPs é a encontrada em tumores de pele de rato no códon 61 do oncogene Harvey-*ras* induzidos pelo 7-12 dimetil-benz[a]antraceno [93]. O aduto

encontrado, mostrado na Figura 5.4, corresponde a 79% dos adutos observados. Esse tipo de aduto leva à mutação  $CAA \rightarrow CTA$  que é encontrada em 100% dos ratos utilizados no experimento. Mutações do mesmo tipo são encontradas em ratos quando expostos a outro HAP como o 5,6-dimetilcriseno [94].

Vimos então o papel dos HAPs para o desenvolvimento de mutações que poderiam resultar em características cancerosas das células. Além disso, o desenvolvimento dessas mutações pode ocorrer através de dois mecanismos envolvendo os HAPs e o DNA.

### 5.3 Aplicação em Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

Tendo obtido uma visão geral da forma de atuação dos HAPs na carcinogênese, podemos passar agora para a investigação da aplicabilidade da Metodologia dos Índices Eletrônicos dentro de um sistema que envolve transformações do composto para ele ser biologicamente ativo. Para isso, realizamos a análise do mecanismo de ativação dos HAPs via monooxigenação (Fig. 5.2). Particularmente investigamos os passos I e II que correspondem ao HAP pai (I) e seu respectivo epóxido (II).

#### 5.3.1 Metodologia dos Índices Eletrônicos

A Metodologia dos Índices Eletrônicos (MIE), proposta por Barone, Camilo e Galvão [12] em 1996, foi desenvolvida inicialmente com o objetivo principal de distinguir qualitativamente (ativos ou inativos) Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HAPs) com relação à atividade carcinogênica. Ela está baseada nos conceitos da densidade de estados local e total e em valores críticos para a diferença de energia eletrônica entre os orbitais moleculares de fronteira.

A densidade de estados (DOS) é definida como o número de estados eletrônicos por unidade de energia. O conceito correlato da densidade local de estados (LDOS) é a DOS calculada sobre uma região molecular específica. A LDOS é introduzida para descrever a distribuição espacial de estados específicos sobre determinadas regiões moleculares.

Para hamiltonianos baseados na aproximação da combinação linear dos orbitais atômicos, os cálculos da LDOS envolvem a contribuição de cada átomo para um nível eletrônico específico medida pelo coeficiente do orbital molecular elevado ao quadrado. Para cálculos envolvendo vários orbitais ou regiões moleculares, a LDOS é obtida somando-se as contribuições dos orbitais atômicos selecionados ( $n_i$  à  $n_f$ ):

$$LDOS(E_i) = 2 \sum_{m=n_i}^{n_f} |c_{mi}|^2 \quad (5.1)$$

O fator 2 vem do princípio de exclusão de Pauli (máximo de 2 elétrons por nível eletrônico). A eq. (5.1) permite uma comparação direta da DOS e LDOS calculadas a partir de qualquer método LCAO.  $m$  pode corresponder, por exemplo, a um anel ou a um átomo da molécula.

A MIE utiliza somente dois parâmetros para a descrição da atividade biológica. O primeiro parâmetro, denominado  $\eta$ , está relacionado com as diferenças das contribuições LDOS de níveis eletrônicos específicos, geralmente os níveis de fronteira HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e HOMO-1 ou LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e LUMO+1:

$$\eta = 2 \sum_{m=n_i}^{n_f} \left( |c_{m \text{ nível } 1}|^2 - |c_{m \text{ nível } 2}|^2 \right). \quad (5.2)$$

A análise LDOS permite uma identificação fácil dos níveis moleculares relevantes, correlacionados com a atividade biológica, seja através de uma busca sistemática sobre várias regiões moleculares ou pela análise de regiões importantes do ponto de vista químico ou biológico.

O segundo parâmetro da MIE, denominado  $\Delta$ , é definido como a diferença de energia entre os níveis moleculares da eq. (5.1):

$$\Delta = E_{\text{nível } 1} - E_{\text{nível } 2}. \quad (5.3)$$

Como se pode notar o descritor  $\eta$  é dependente da região da molécula analisada enquanto que  $\Delta$  é independente. Exemplos típicos de DOS e LDOS estão indicados nas Fig. 5.5 (a) e (b). Os valores de  $\eta$  e  $\Delta$  podem ser obtidos diretamente dos gráficos.

Os parâmetros  $\eta$  e  $\Delta$  são utilizados então para construir regras para classificar compostos ativos e inativos. Uma regra típica é do tipo:

**Regra: Se  $\eta > \eta_c$  e  $\Delta < \Delta_c$ , a molécula será ativa; caso contrário será inativa.**

$\eta_c$  e  $\Delta_c$  são valores críticos para cada classe específica de moléculas.

As regras podem ser melhor sumarizadas com o emprego de tabelas Booleanas, como a 5.1.

Na tabela, + e - indicam se a condição para o parâmetro especificado na regra é satisfeita (+) ou não (-).

A MIE vem sendo aplicada ao estudo de diferentes classes de compostos orgânicos com atividades biológicas distintas. Entre elas estão inibidores da protease do HIV [13], hormônios [14], talidomidas (anti-inflamatório) [15], taxóides [16] e algumas famílias de esteróides [17]. Uma revisão das classes de compostos já consideradas pela MIE está apresentada em [68].

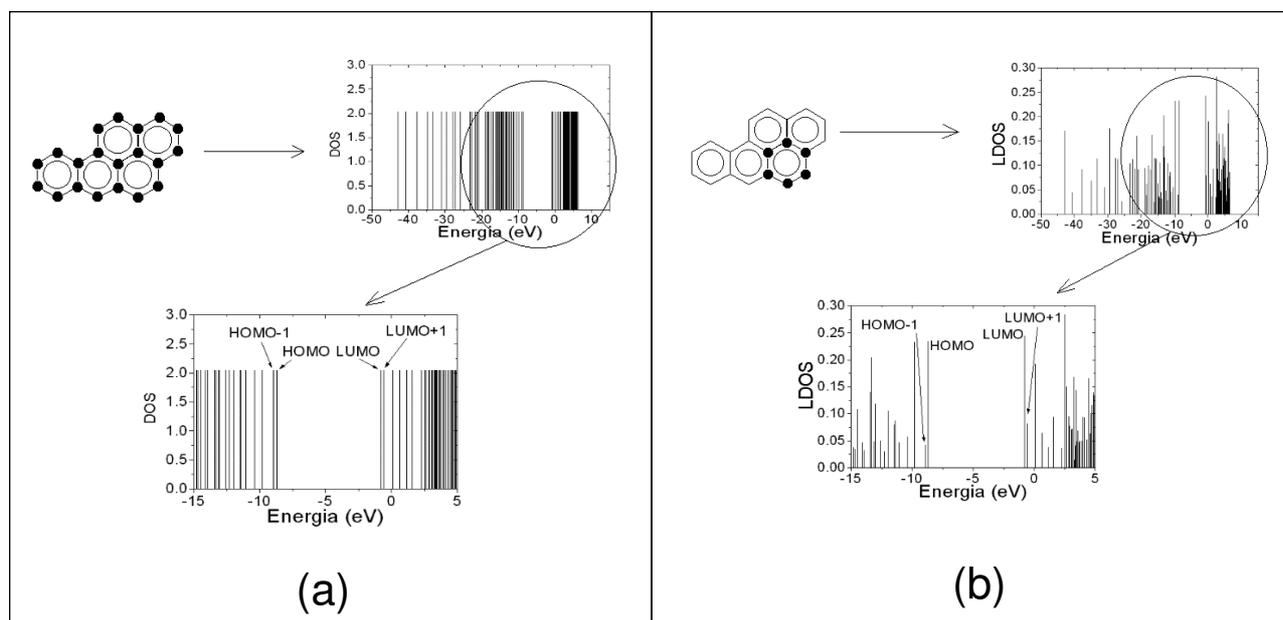


Figura 5.5: Espectro eletrônico obtido através de cálculos de (a) DOS e (b) LDOS realizados nas regiões indicadas.

| $\eta$ | $\Delta$ | Atividade prevista pela MIE |
|--------|----------|-----------------------------|
| +      | +        | Ativa                       |
| +      | -        | Inativa                     |
| -      | +        | Inativa                     |
| -      | -        | Inativa                     |

Tabela 5.1: Tabela Booleana para classificação da atividade dos compostos.

Essa larga aplicabilidade da metodologia vem sugerindo a idéia de um caráter “universal” das regras utilizadas para a classificação da atividade biológica, ou mais precisamente, um caráter universal relacionado aos índices eletrônicos adotados para a construção dessas regras. Uma comprovação rigorosa dessa hipótese poderia ser muito interessante já que aspectos somente eletrônicos (através de  $\eta$  e  $\Delta$ ) poderiam classificar atividades biológicas de compostos, o que facilitaria a elaboração de métodos para o desenvolvimento e testes de drogas.

### 5.3.2 Metodologia

Um conjunto de 60 HAPs (Figura 5.6) e seus respectivos epóxidos (Figura 5.7) foi analisado. O nome de cada composto juntamente com a informação experimental de sua atividade carcinogênica são apresentados na tabela 5.2.

A classificação da atividade biológica mostrada na tabela 5.2 é baseada no trabalho de Villemain *et al.* [89] onde simplesmente se classificam os compostos em ativos (A) ou inativos (I). Os dados experimentais utilizados para definir a atividade são baseados em índices Iball [83, 84] e na escala proposta por Cavalieri *et al.* [95].

Os índices Iball são definidos como a porcentagem de câncer de pele ou de desenvolvimento de papiloma em ratos, em experimentos de pintura de pele de ratos com os materiais a serem estudados, dividida pelo período médio de latência em dias para os animais afetados dividida por 100.

A escala utilizada por Cavalieri *et al.* [95] para classificar a carcinogenicidade dos HAPs segue as definições +++++ extremamente ativo; ++++ muito ativo; +++ ativo; ++ moderadamente ativo; + fracamente ativo; ± muito fracamente ativo e; - inativo. Nesse trabalho, como utilizado anteriormente [12, 96], um composto é simplesmente denominado inativo se ele possuir a classificação ++, +, ± ou -, e ativo para as demais classificações. Seguindo esse critério, os HAPs investigados apresentam a atividade biológica mostrada na tabela 5.2.

A posição de epoxidação, ou seja, o anel do HAP onde ocorrerá a oxigenação é às vezes contraditória, podendo se encontrar na literatura duas posições diferentes para um mesmo composto (veja por exemplo o caso do Benz[a]antraceno no capítulo 5 de [97]). Devido a isso estabelecemos dois critérios para a escolha dessa posição.

O primeiro critério é baseado na similaridade estrutural dos compostos com o pireno, antraceno, fenantreno, criseno e benzo[a]pireno, os quais possuem a posição de epoxidação conhecida com bastante precisão. Nesse critério ainda, o anel próximo à região de “baía” foi considerada como uma das mais prováveis para a epoxidação. Além disso, o anel precisa possuir uma estrutura que permita que todas as modificações previstas pelo mecanismo de monooxigenação possam ocorrer, de modo que os anéis “externos” são os mais prováveis.

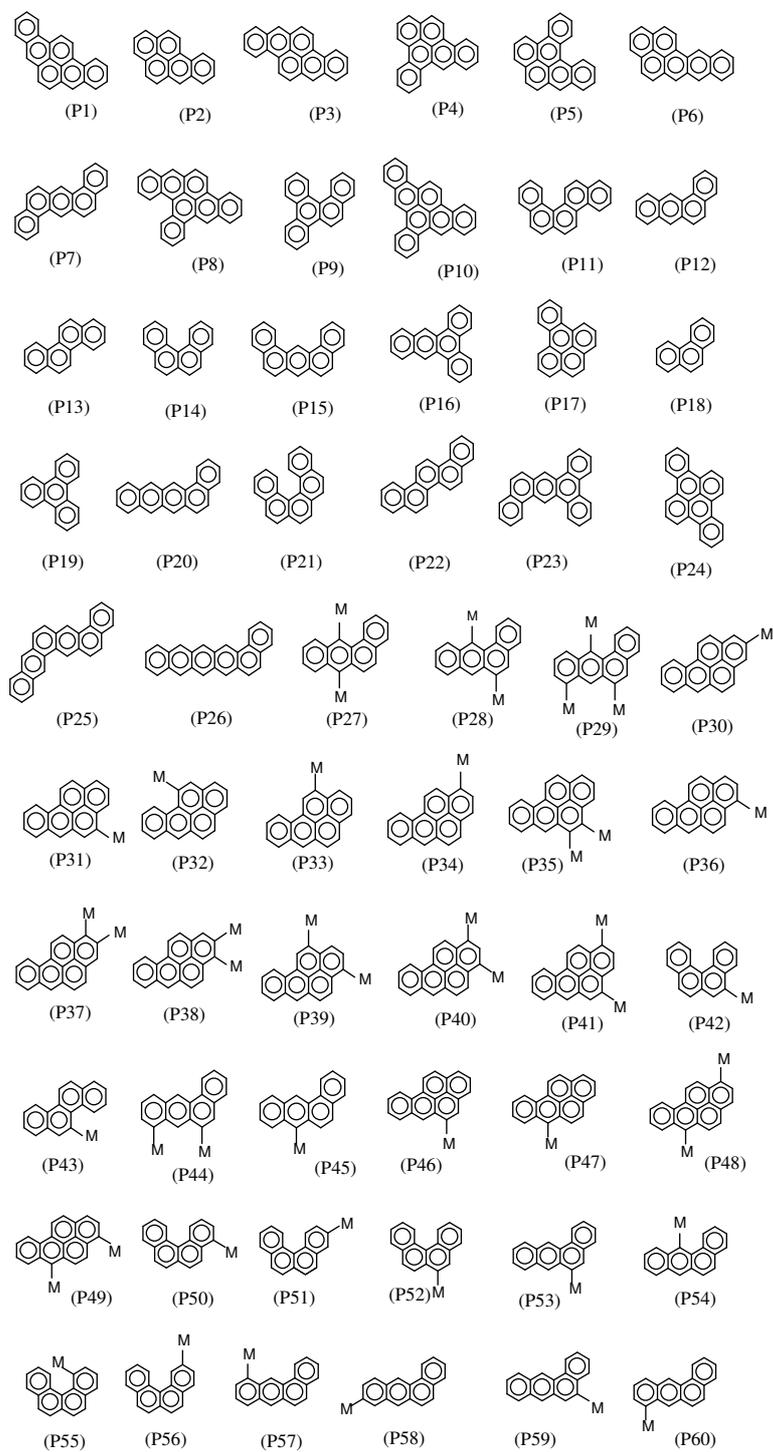


Figura 5.6: Estrutura molecular dos HAPs originais. *M* corresponde ao grupo metil ( $\text{CH}_3$ ).

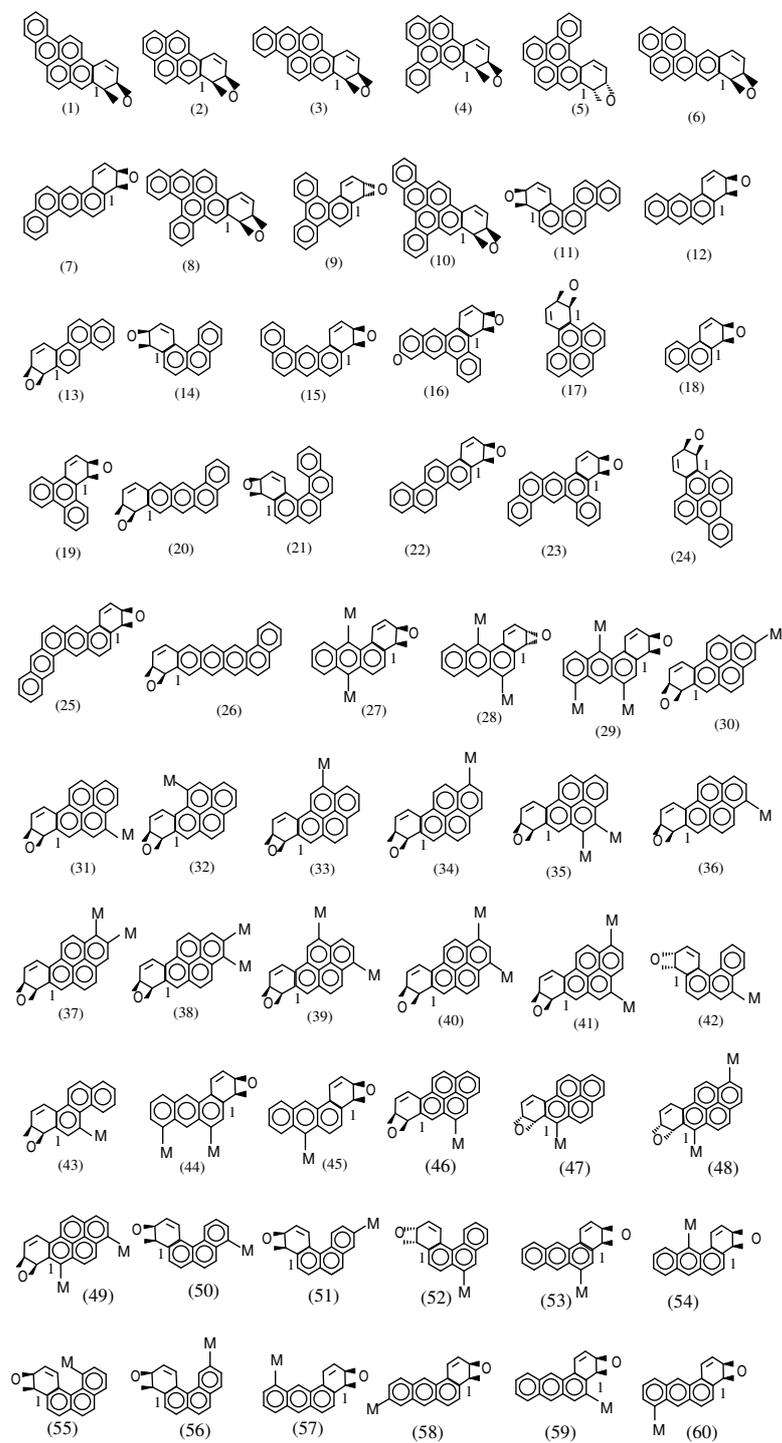


Figura 5.7: Estruturas moleculares dos epóxidos estudados.

| #     | Molécula                        | AC | #     | Molécula                     | AC |
|-------|---------------------------------|----|-------|------------------------------|----|
| (P1)  | dibenzo[3,4;9,10]pireno         | A  | (P31) | 4-metilbenzo[a]pireno        | A  |
| (P2)  | benzo[3,4]pireno                | A  | (P32) | 11-metilbenzo[a]pireno       | A  |
| (P3)  | dibenzo[3,4;8,9]pireno          | A  | (P33) | 2-metilbenzo[a]pireno        | A  |
| (P4)  | dibenzo[3,4;6,7]pireno          | A  | (P34) | 1-metilbenzo[a]pireno        | A  |
| (P5)  | dibenzo[1,2;3,4]pireno          | A  | (P35) | 4,5-dimetilbenzo[a]pireno    | A  |
| (P6)  | naphto[2',3';3,4]pireno         | A  | (P36) | 3-metilbenzo[a]pireno        | A  |
| (P7)  | dibenzo [1,2;5,6]antraceno      | A  | (P37) | 1,2-dimetilbenzo[a]pireno    | A  |
| (P8)  | tribenzo[3,4;6,7;8,9]pireno     | A  | (P38) | 2,3-dimetilbenzo[a]pireno    | A  |
| (P9)  | dibenzo [1,2;3,4]fenantreno     | A  | (P39) | 3,12-dimetilbenzo[a]pireno   | A  |
| (P10) | tribenzo [3,4;6,7;9,10]pireno   | A  | (P40) | 1,3-dimetilbenzo[a]pireno    | A  |
| (P11) | dibenzo [1,2;5,6]fenantreno     | I  | (P41) | 1,4-dimetilbenzo[a]pireno    | A  |
| (P12) | benzo[1,2]antraceno             | I  | (P42) | 5- metilbenzo[c]phenanthrene | A  |
| (P13) | criseno                         | I  | (P43) | 5- metilcriseno              | A  |
| (P14) | benzo[3,4]fenantreno            | I  | (P44) | 6,8-dimetilbenz[a]antraceno  | A  |
| (P15) | dibenzo[1,2;7,8]antraceno       | I  | (P45) | 7-metilbenz[a]antraceno      | A  |
| (P16) | dibenzo[1,2;3,4]antraceno       | I  | (P46) | 5-metilbenzo[a]pireno        | A  |
| (P17) | benzo[1,2]pireno                | I  | (P47) | 6-metilbenzo[a]pireno        | A  |
| (P18) | fenantreno                      | I  | (P48) | 1,6-dimetilbenzo[a]pireno    | A  |
| (P19) | trifenileno                     | I  | (P49) | 3,6-dimetilbenzo[a]pireno    | A  |
| (P20) | benzo[1,2]naftaceno             | I  | (P50) | 4-metilbenzo[c]fenantreno    | I  |
| (P21) | dibenzo[3,4;5,6]fenantreno      | I  | (P51) | 3-metilbenzo[c]fenantreno    | I  |
| (P22) | piceno                          | I  | (P52) | 6- metilbenzo[c]fenantreno   | I  |
| (P23) | tribenzo[1,2;3,4;5,6]antraceno  | I  | (P53) | 6-metilbenz[a]antraceno      | I  |
| (P24) | dibenzo[1,2;6,7]pireno          | I  | (P54) | 12-metilbenz[a]antraceno     | I  |
| (P25) | fenatra[2',3';1,2]antraceno     | I  | (P55) | 1-metilbenzo[c]fenantreno    | I  |
| (P26) | benzo[1,2]pentaceno             | I  | (P56) | 2- metilbenzo[c]fenantreno   | I  |
| (P27) | 7,12-dimetilbenz[a]antraceno    | A  | (P57) | 11-metilbenz[a]antraceno     | I  |
| (P28) | 6,12-dimetilbenz[a]antraceno    | A  | (P58) | 9-metilbenz[a]antraceno      | I  |
| (P29) | 6,8,12-trimetilbenz[a]antraceno | A  | (P59) | 5-metilbenz[a]antraceno      | I  |
| (P30) | 2-metilbenzo[a]pireno           | A  | (P60) | 8-metilbenz[a]antraceno      | I  |

Tabela 5.2: Nomes dos HAPs originais com as respectivas atividades carcinogênicas (AC) associadas.

O segundo critério utilizado foi o de menor calor de formação. Em caso de dúvida na posição do anel ou do oxigênio referente ao plano da molécula, a estrutura com menor calor de formação foi a escolhida.

Foi suposto também que, embora a atividade carcinogênica do HAP original possa ser diferente do epóxido (veja por exemplo [98]), essa modificação não altera a classificação da molécula, ou seja, ela não passa de ativa para inativa e vice-versa. Assim, os epóxidos foram classificados como os HAPs originais (tabela 5.2).

Para obtermos as regras de classificação dos HAPs e dos respectivos epóxidos, realizamos cálculos de estrutura eletrônica desses compostos a fim de determinarmos os índices eletrônicos relevantes para essas regras. A estrutura eletrônica foi obtida com o método semi-empírico PM3 [99, 100] através do software Chem2Pac [101] após a otimização geométrica das estruturas. Detalhes sobre os métodos semi-empíricos podem ser vistos no Apêndice E.

Para testarmos se os descritores utilizados nas regras da MIE são eficientes quando utilizados em métodos tradicionais de relação estrutura-atividade, utilizamos o método de análise de componentes principais (PCA) [102].

PCA é um método largamente utilizado em problemas de reconhecimento de padrões, como em quimiometria aplicada na classificação qualitativa da atividade biológica de fármacos e na seleção de qualidade de alimentos. No nosso caso, estamos interessados em reconhecer um padrão de moléculas ativas e um de inativas. Geometricamente podemos imaginar um composto químico (HAP ou epóxido) representado em um espaço  $N$ -dimensional, onde  $N$  é o número total de descritores utilizados para descrever a atividade biológica do composto. Este é um espaço de descritores correlacionados, onde informações semelhantes são dadas por diferentes descritores, e o papel do PCA é construir um novo espaço de descritores descorrelacionados (espaço de componentes principais (PC)), no qual os compostos poderão ser investigados quanto à sua similaridade.

Assim, o PCA cria novos descritores (componentes principais) como combinação linear de todos os descritores iniciais do problema tal que a primeira PC (PC1) possui a maior variância, a segunda PC (PC2) contém a segunda maior e assim por diante. Assim, a PC1 carrega a maior informação estatística do conjunto. Isso resulta num novo espaço onde as primeiras PCs são responsáveis pela maior parte da informação relevante sobre a distribuição e a similaridade entre os compostos. Comumente analisa-se o gráfico composto pelas PC1 e PC2 (redução da dimensão do espaço inicial) para verificar se as PC1 e PC2 encontradas permitem separar bem os padrões desejados (compostos ativos de inativos). Uma boa separação de compostos ativos e inativos indicaria que os descritores iniciais utilizados nas PC1 e PC2 são os de maior importância, dentre os  $N$  possíveis, para descrever a atividade do conjunto dos compostos em questão.

Utilizamos 14 descritores iniciais para os conjuntos dos 60 HAPs e 60 epóxidos, obtidos de

cálculos com o método semi-empírico PM3. Assim, as PCs indicarão quais dentre esses quatorze estão os mais importantes para a separação de compostos ativos e inativos. Os descritores foram:

- as energias do HOMO, HOMO-1, LUMO+1 e LUMO;
- dureza [103], calculada como sendo  $H_D = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$ ;
- a diferença de energia entre o HOMO e o HOMO-1 ( $\Delta H = E_{HOMO} - E_{HOMO-1}$ );
- a diferença de energia entre o LUMO e o LUMO+1 ( $\Delta L = E_{LUMO+1} - E_{LUMO}$ );
- as contribuições do HOMO e HOMO-1 ( $C_H$  e  $C_{H-1}$ , respectivamente) para a densidade local de estados calculada sobre o anel onde ocorre a epoxidação e sua diferença  $\eta_H = C_H - C_{H-1}$ ;
- as contribuições do LUMO e LUMO+1 ( $C_L$  e  $C_{L+1}$ , respectivamente) para a densidade local de estados calculada sobre o anel onde ocorre a epoxidação e sua diferença  $\eta_L = C_{L+1} - C_L$ ;
- o calor de formação do composto.

### 5.3.3 Resultados

Os resultados dos cálculos de otimização de geometria e estrutura eletrônica estão apresentados nas tabelas 5.3 a 5.6.

Nesse estudo foram identificados como os níveis mais importantes para a descrição da atividade o LUMO e o LUMO+1, de forma que

$$\Delta = E_{LUMO+1} - E_{LUMO}. \quad (5.4)$$

Além disso, a região do anel onde ocorre a epoxidação foi a utilizada para o cálculo do  $\eta$ , assim

$$\eta = 2 \sum_m \left( |c_{mLUMO+1}|^2 - |c_{mLUMO}|^2 \right) \quad (5.5)$$

onde  $m$  corresponde agora aos orbitais atômicos associados aos átomos pertencentes ao anel em que ocorre a epoxidação.

As escolhas do orbitais LUMO e LUMO+1 e da região do anel de epoxidação foram feitas baseadas nos seguintes aspectos. Dentro do mecanismo de monooxigenação, o HAP final que interage com o DNA possui um caráter eletrofílico e se liga aos sítios nucleofílicos do DNA. Assim, seria de se esperar que o orbital LUMO tenha um papel importante na diferenciação de compostos ativos de inativos pois ele está diretamente ligado ao recebimento de elétrons. Além disso, já que as principais modificações estruturais de um HAP ao longo do mecanismo de ativação ocorrem no anel de epoxidação, também poderíamos esperar que esta seria uma região importante para a diferenciação da carcinogenicidade.

| Molécula | $H_F$ (Kcal/mol) | LUMO(eV) | CL    | $\Delta$ (eV) | $\eta$ |
|----------|------------------|----------|-------|---------------|--------|
| P1       | 98.011           | -1.288   | 0.285 | 0.605         | 0.207  |
| P2       | 81.677           | -1.221   | 0.349 | 0.739         | 0.395  |
| P3       | 100.582          | -1.461   | 0.269 | 0.936         | 0.322  |
| P4       | 93.474           | -1.163   | 0.323 | 0.588         | 0.126  |
| P5       | 102.451          | -1.212   | 0.381 | 0.532         | 0.045  |
| P6       | 102.418          | -1.421   | 0.264 | 0.809         | 0.251  |
| P7       | 87.926           | -0.918   | 0.322 | 0.273         | 0.141  |
| P8       | 120.426          | -1.41    | 0.211 | 0.744         | 0.324  |
| P9       | 92.249           | -0.875   | 0.415 | 0.306         | -0.014 |
| P10      | 109.526          | -1.228   | 0.269 | 0.526         | 0.223  |
| P11      | 93.173           | -0.787   | 0.326 | 0.056         | 0.117  |
| P12      | 74.463           | -0.934   | 0.389 | 0.48          | 0.278  |
| P13      | 70.854           | -0.783   | 0.414 | 0.349         | 0.346  |
| P14      | 77.55            | -0.748   | 0.475 | 0.218         | 0.151  |
| P15      | 87.934           | -0.902   | 0.372 | 0.218         | 0.006  |
| P16      | 86.912           | -0.907   | 0.391 | 0.345         | 0.062  |
| P17      | 76.56            | -0.967   | 0.441 | 0.428         | -0.015 |
| P18      | 55.026           | -0.535   | 0.691 | 0.185         | 0.282  |
| P19      | 68.276           | -0.556   | 0.473 | 0             | -0.018 |
| P20      | 96.364           | -1.297   | 0.42  | 0.808         | 0.009  |
| P21      | 99.316           | -0.795   | 0.283 | 0.112         | 0.188  |
| P22      | 86.149           | -0.824   | 0.299 | 0.169         | 0.199  |
| P23      | 100.696          | -0.889   | 0.265 | 0.13          | 0.183  |
| P24      | 89.525           | -0.93    | 0.43  | 0.269         | -0.175 |
| P25      | 106.957          | -1.026   | 0.119 | 0.206         | 0.287  |
| P26      | 119.499          | -1.573   | 0.318 | 1.007         | 0.063  |
| P27      | 66.488           | -0.916   | 0.381 | 0.523         | 0.265  |
| P28      | 65.792           | -0.913   | 0.391 | 0.51          | 0.236  |
| P29      | 57.414           | -0.903   | 0.381 | 0.52          | 0.265  |
| P30      | 72.371           | -1.194   | 0.352 | 0.723         | 0.374  |

Tabela 5.3: Calor de formação ( $H_F$ ) e índices eletrônicos (LUMO, contribuição do LUMO para a LDOS (CL),  $\Delta$  e  $\eta$ ) calculados para os 60 HAPs analisados. A LDOS foi calculada sobre o anel de ocorrência da epoxidação. CL e  $\eta$  estão em elétrons por nível eletrônico.

| <b>Molécula</b> | $H_F$ (Kcal/mol) | <b>LUMO</b> (eV) | <b>CL</b> | $\Delta$ (eV) | $\eta$ |
|-----------------|------------------|------------------|-----------|---------------|--------|
| P31             | 73.619           | -1.202           | 0.348     | 0.735         | 0.386  |
| P32             | 79.987           | -1.209           | 0.351     | 0.737         | 0.386  |
| P33             | 73.171           | -1.205           | 0.342     | 0.75          | 0.401  |
| P34             | 73.564           | -1.209           | 0.342     | 0.755         | 0.413  |
| P35             | 65.826           | -1.181           | 0.346     | 0.741         | 0.399  |
| P36             | 73.624           | -1.207           | 0.344     | 0.746         | 0.393  |
| P37             | 65.352           | -1.176           | 0.346     | 0.733         | 0.391  |
| P38             | 64.686           | -1.174           | 0.348     | 0.73          | 0.372  |
| P39             | 65.18            | -1.192           | 0.338     | 0.757         | 0.398  |
| P40             | 65.612           | -1.196           | 0.338     | 0.762         | 0.41   |
| P41             | 65.582           | -1.191           | 0.341     | 0.752         | 0.403  |
| P42             | 69.787           | -0.737           | 0.461     | 0.231         | 0.171  |
| P43             | 68.868           | -0.775           | 0.409     | 0.345         | 0.334  |
| P44             | 57.983           | -0.912           | 0.383     | 0.505         | 0.292  |
| P45             | 67.199           | -0.927           | 0.375     | 0.506         | 0.303  |
| P46             | 73.673           | -1.206           | 0.344     | 0.744         | 0.409  |
| P47             | 74.369           | -1.208           | 0.341     | 0.759         | 0.411  |
| P48             | 66.297           | -1.197           | 0.334     | 0.774         | 0.428  |
| P49             | 66.334           | -1.195           | 0.336     | 0.765         | 0.408  |
| P50             | 69.894           | -0.733           | 0.466     | 0.218         | 0.163  |
| P51             | 68.098           | -0.724           | 0.477     | 0.214         | 0.15   |
| P52             | 69.66            | -0.723           | 0.478     | 0.195         | 0.128  |
| P53             | 66.557           | -0.924           | 0.387     | 0.494         | 0.275  |
| P54             | 73.336           | -0.922           | 0.392     | 0.496         | 0.245  |
| P55             | 75.958           | -0.747           | 0.447     | 0.226         | 0.167  |
| P56             | 68.157           | -0.719           | 0.483     | 0.202         | 0.129  |
| P57             | 66.353           | -0.923           | 0.389     | 0.483         | 0.291  |
| P58             | 64.964           | -0.904           | 0.394     | 0.463         | 0.261  |
| P59             | 66.548           | -0.913           | 0.382     | 0.466         | 0.289  |
| P60             | 66.362           | -0.924           | 0.382     | 0.491         | 0.303  |

Tabela 5.4: Continuação da tabela 5.3.

| Molécula | $H_F$ (Kcal/mol) | LUMO(eV) | CL    | $\Delta$ (eV) | $\eta$ |
|----------|------------------|----------|-------|---------------|--------|
| 1        | 93.594           | -1.416   | 0.39  | 0.807         | -0.141 |
| 2        | 76.195           | -1.263   | 0.452 | 0.731         | 0.041  |
| 3        | 93.94            | -1.422   | 0.314 | 0.736         | 0.205  |
| 4        | 88.679           | -1.205   | 0.465 | 0.496         | -0.076 |
| 5        | 96.001           | -1.218   | 0.459 | 0.538         | -0.169 |
| 6        | 93.494           | -1.375   | 0.209 | 0.731         | 0.209  |
| 7        | 86.054           | -1.144   | 0.533 | 0.575         | -0.363 |
| 8        | 114.782          | -1.367   | 0.231 | 0.464         | 0.307  |
| 9        | 87.684           | -0.829   | 0.652 | 0.133         | -0.422 |
| 10       | 105.509          | -1.35    | 0.401 | 0.649         | -0.113 |
| 11       | 89.836           | -1.003   | 0.56  | 0.424         | -0.416 |
| 12       | 73.171           | -1.187   | 0.548 | 0.922         | -0.352 |
| 13       | 67.032           | -0.831   | 0.701 | 0.289         | -0.349 |
| 14       | 73.717           | -0.821   | 0.82  | 0.244         | -0.633 |
| 15       | 86.057           | -1.144   | 0.549 | 0.571         | -0.456 |
| 16       | 87.365           | -1.149   | 0.627 | 0.563         | -0.404 |
| 17       | 76.751           | -1.219   | 0.591 | 0.755         | -0.487 |
| 18       | 52.344           | -0.809   | 0.934 | 0.689         | -0.654 |
| 19       | 67.916           | -0.899   | 0.991 | 0.429         | -0.911 |
| 20       | 86.402           | -1.134   | 0.301 | 0.501         | 0.131  |
| 21       | 95.317           | -0.953   | 0.575 | 0.306         | -0.401 |
| 22       | 82.795           | -0.993   | 0.533 | 0.432         | -0.332 |
| 23       | 100.831          | -1.113   | 0.647 | 0.323         | -0.505 |
| 24       | 89.466           | -1.173   | 0.606 | 0.535         | -0.554 |
| 25       | 104.836          | -1.127   | 0.46  | 0.182         | -0.288 |
| 26       | 108.411          | -1.449   | 0.211 | 0.812         | 0.158  |
| 27       | 65.01            | -1.164   | 0.535 | 0.962         | -0.377 |
| 28       | 63.775           | -1.163   | 0.54  | 0.947         | -0.384 |
| 29       | 56.332           | -1.153   | 0.54  | 0.965         | -0.378 |
| 30       | 66.897           | -1.237   | 0.458 | 0.716         | 0.019  |

Tabela 5.5: Calor de formação ( $H_F$ ) e índices eletrônicos (LUMO, contribuição do LUMO para a LDOS (CL),  $\Delta$  e  $\eta$ ) calculados para os 60 epóxidos investigados. A LDOS foi calculada sobre o anel de ocorrência da epoxidação. CL e  $\eta$  estão elétrons por nível eletrônico.

| Molécula | $H_F$ (Kcal/mol) | LUMO(eV) | CL    | $\Delta$ (eV) | $\eta$ |
|----------|------------------|----------|-------|---------------|--------|
| 31       | 68.112           | -1.247   | 0.184 | 0.738         | -0.122 |
| 32       | 73.971           | -1.261   | 0.465 | 0.751         | 0.012  |
| 33       | 67.71            | -1.246   | 0.445 | 0.737         | 0.051  |
| 34       | 68.078           | -1.251   | 0.443 | 0.743         | 0.064  |
| 35       | 60.262           | -1.22    | 0.446 | 0.737         | 0.05   |
| 36       | 68.112           | -1.251   | 0.445 | 0.75          | 0.048  |
| 37       | 59.149           | -1.216   | 0.449 | 0.721         | 0.039  |
| 38       | 59.156           | -1.216   | 0.45  | 0.729         | 0.025  |
| 39       | 59.69            | -1.235   | 0.437 | 0.756         | 0.057  |
| 40       | 60.096           | -1.239   | 0.436 | 0.762         | 0.07   |
| 41       | 59.389           | -1.225   | 0.442 | 0.739         | 0.049  |
| 42       | 65.43            | -0.798   | 0.811 | 0.236         | -0.617 |
| 43       | 64.798           | -0.829   | 0.683 | 0.308         | -0.342 |
| 44       | 56.614           | -1.162   | 0.539 | 0.951         | -0.336 |
| 45       | 66.295           | -1.177   | 0.529 | 0.948         | -0.33  |
| 46       | 68.189           | -1.243   | 0.445 | 0.726         | 0.067  |
| 47       | 68.822           | -1.239   | 0.441 | 0.734         | 0.07   |
| 48       | 60.752           | -1.227   | 0.432 | 0.747         | 0.093  |
| 49       | 60.76            | -1.227   | 0.433 | 0.753         | 0.076  |
| 50       | 66.075           | -0.807   | 0.808 | 0.243         | -0.612 |
| 51       | 64.266           | -0.8     | 0.825 | 0.248         | -0.645 |
| 52       | 65.674           | -0.811   | 0.805 | 0.26          | -0.618 |
| 53       | 65.185           | -1.175   | 0.541 | 0.937         | -0.349 |
| 54       | 71.966           | -1.174   | 0.551 | 0.936         | -0.392 |
| 55       | 71.72            | -0.811   | 0.831 | 0.252         | -0.644 |
| 56       | 77.568           | -1.146   | 0.769 | 0.787         | -0.594 |
| 57       | 65.057           | -1.174   | 0.549 | 0.935         | -0.36  |
| 58       | 63.628           | -1.157   | 0.554 | 0.908         | -0.379 |
| 59       | 64.854           | -1.16    | 0.545 | 0.912         | -0.345 |
| 60       | 64.617           | -1.173   | 0.546 | 0.936         | -0.341 |

Tabela 5.6: Continuação da tabela 5.5.

## PAHs

Com esses descritores obtivemos as seguintes regras para a classificação dos HAPs:

Se  $\eta \geq 0.0123$  e  $\Delta \geq 0.504$  eV a molécula será prevista como ativa, caso contrário será inativa.

Os valores críticos foram obtidos através de uma busca sistemática em um *grid* de valores igualmente distribuídos dentro do intervalo dos valores mínimos e máximos de  $\eta$  e  $\Delta$ , onde os valores que proporcionavam o maior acerto foram escolhidos. A regra para os HAPs classifica o conjunto com 91.7 % de acerto.

Para compararmos essas porcentagens de acerto, realizamos uma análise PCA no conjunto dos 60 HAPs. As moléculas foram divididas em dois grupos: N1 e N2. O grupo N1 (treinamento) consiste de 26 compostos (compostos ativos 1-10 e inativos 11-26) e o grupo N2 (predição) de 34 compostos (ativos 27-49 e inativos 50-60). Dentre os 14 descritores iniciais, os que geraram uma melhor separação foram: a energia do LUMO, a diferença de energia entre o LUMO+1 e o LUMO ( $\Delta L$ ), a diferença de energia entre o HOMO e o HOMO-1 ( $\Delta H$ ) e a dureza ( $H_D$ ).

A figura 5.8 (a) mostra o gráfico de valores das componentes principais para as duas primeiras componentes principais para o conjunto N1. Vemos agrupamentos em duas regiões do gráfico: a região dos compostos ativos (esquerdo) e dos inativos (direito). 22 compostos dos 26 foram corretamente classificados, ou seja, existem compostos ativos localizados na região dos inativos por exemplo. Os compostos 7, 9, 20 e 26 foram incorretamente classificados, correspondendo a um acerto de 84.6 %. As duas componentes principais são dadas por:

$$PC1 = 0.50L - 0.50\Delta L - 0.49\Delta H + 0.50H_D \quad (5.6)$$

$$PC2 = 0.52L + 0.48\Delta L + 0.51\Delta H + 0.47H_D \quad (5.7)$$

A PC1 corresponde por 96.2 % da variância total enquanto a PC2 por 3.7 %.

Para testarmos o poder preditivo do PCA, realizamos a análise do conjunto N2, aplicando o PCA utilizando os mesmos quatro descritores da PC1 e PC2 selecionados. O resultado é mostrado na figura 5.8 (b). Dos 34 novos compostos acrescentados ao conjunto, 27 deles foram classificados corretamente (os compostos 27, 28, 29, 42, 43, 44, e 45 foram classificados incorretamente) o que corresponde a um acerto de 79.4 %. Portanto, do conjunto total de 60 HAPs, 49 compostos foram corretamente classificados, correspondendo a um acerto de 81.7 %.

Os descritores  $\Delta L$  e  $\Delta H$ , introduzidos pela MIE, apresentam um papel importante na análise PCA. Em particular,  $\Delta L$  também aparece na regra da MIE para os HAPs. A seleção desse descritor pela PCA indica sua importância na descrição do conjunto dos 60 HAPs analisados aqui.

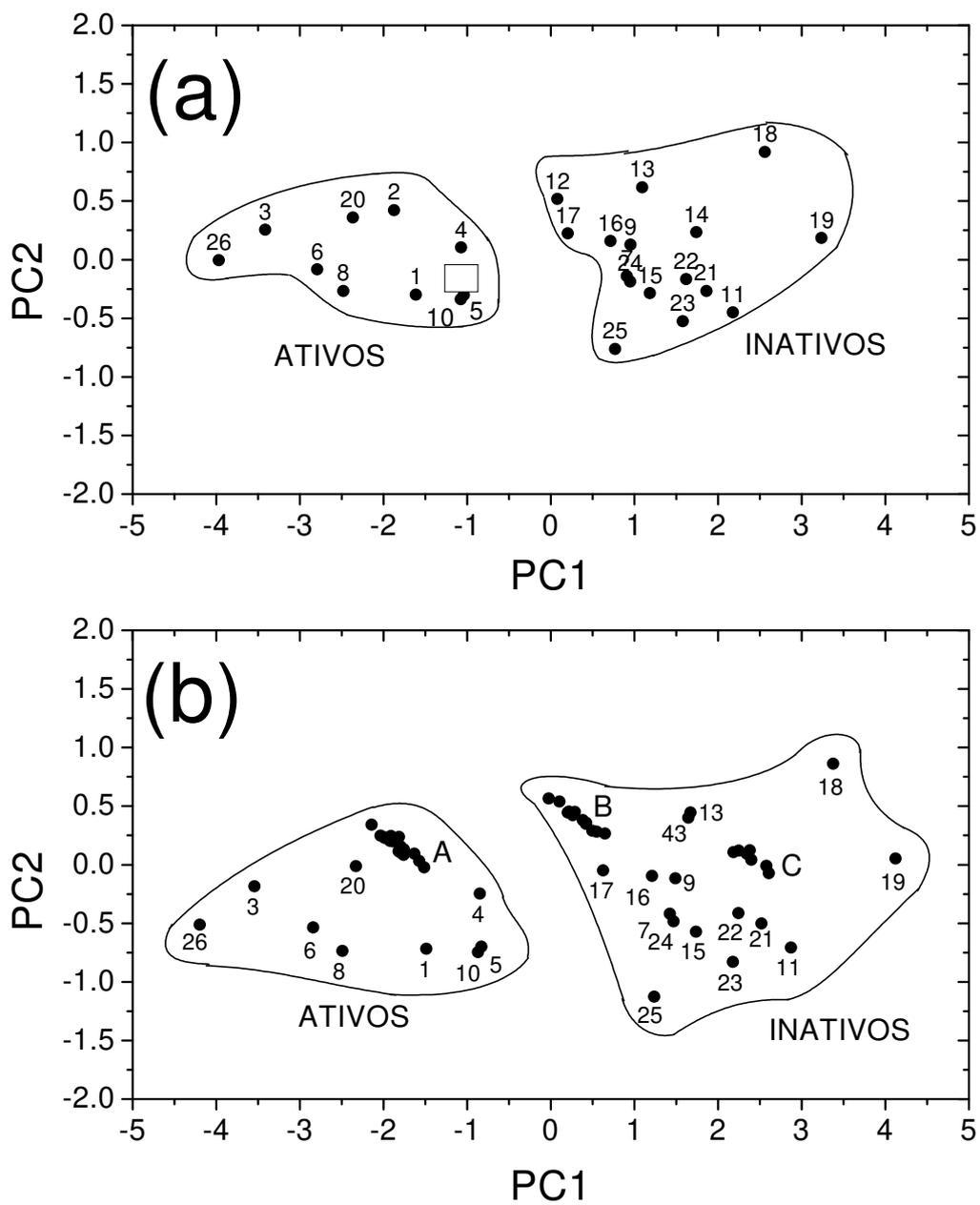


Figura 5.8: (a) Gráfico das duas primeiras componentes principais (PC1 and PC2) para o conjunto dos primeiros 26 HAPs (conjunto N1) e (b) para todos os 60 HAPs. Em (b) o grupo A corresponde aos compostos 2, 31-41, 46-49, B aos compostos 12, 28, 29, 44, 45, 53, 54, 57, 59 e 60 e C aos compostos 14, 42, 50-52, 55 e 56.

O outro descritor, a energia do LUMO, foi apontado [104] como sendo importante para o mecanismo de ativação dos HAPs. Para ambos os mecanismos discutidos anteriormente, o carcinogênico final é um agente eletrofílico que se liga covalentemente a sítios nucleofílicos do DNA. É conhecido [105] que reagentes eletrofílicos possuem baixa energia do LUMO.

O último descritor selecionado pelo PCA foi a dureza, que também pode ser relacionada com o mecanismo de ativação dos HAPs. Desde que os adutos HAP-DNA são ligados covalentemente, pode se esperar que a separação entre as energias do HOMO e LUMO deve favorecer a ligação como o DNA. Isso se deve pela proximidade que apareceria entre os orbitais de fronteira do HAP e do DNA nessa condição. De fato, para os 60 HAPs analisados, os ativos apresentam valores menores de dureza que os inativos.

Os resultados acima sugerem que grande parte da informação da atividade carcinogênica do passo IV do mecanismo de ativação está contida nos HAPs iniciais (passo I). Esperamos assim, que tais informações sejam mantidas nos passos seguintes.

### Epóxidos

Similarmente aos HAPs, realizamos a análise para os epóxidos. A regra obtida foi:

Se  $\eta \geq -0.3384$  e  $\Delta \geq 0.433$  eV a molécula será prevista como ativa, caso contrário será inativa.

Essa regra classifica o conjunto dos 60 epóxidos com 85 % de acerto. O valor crítico para  $\Delta L$  é próximo ao valor encontrado para os HAPs, enquanto que encontramos um valor muito diferente para o  $\eta_c$ . Essa diferença é o resultado de uma mudança no comportamento geral da estrutura eletrônica dos epóxidos que será discutida abaixo. A figura 5.9 ilustra os diferentes padrões encontrados para epóxidos ativos e inativos.

A similaridade das regras dos HAPs e epóxidos e as mesmas ordens de acerto sugerem a aplicabilidade da MIE ao longo do mecanismo de ativação dos HAPs, pelo menos nos estágios iniciais. Isso corrobora a idéia de universalidade dos descritores utilizados pela MIE.

Informações dos passos seguintes foram utilizadas por Zhou, Dai e Gu [106] num estudo de relação quantitativa de estrutura-atividade. Eles utilizaram a informação da estabilidade termodinâmica dos epóxidos para obter um modelo para a atividade carcinogênica dos HAPs.

Os resultados do PCA são mostrados na figura 5.10. Similarmente aos HAPs, em (a) temos o resultado para o conjunto N1 e em (b) para o conjunto completo dos 60 epóxidos. Novamente vemos a formação de dois grupos formados essencialmente de compostos ativos e inativos. Nesse caso, os descritores selecionados pelo PCA para obter tal separação foram: a energia do LUMO ( $L$ ), a contribuição do LUMO para a LDOS ( $C_L$ ),  $\eta L$  e a dureza ( $H_D$ ). As duas componentes principais para o conjunto N1 dos epóxidos são:

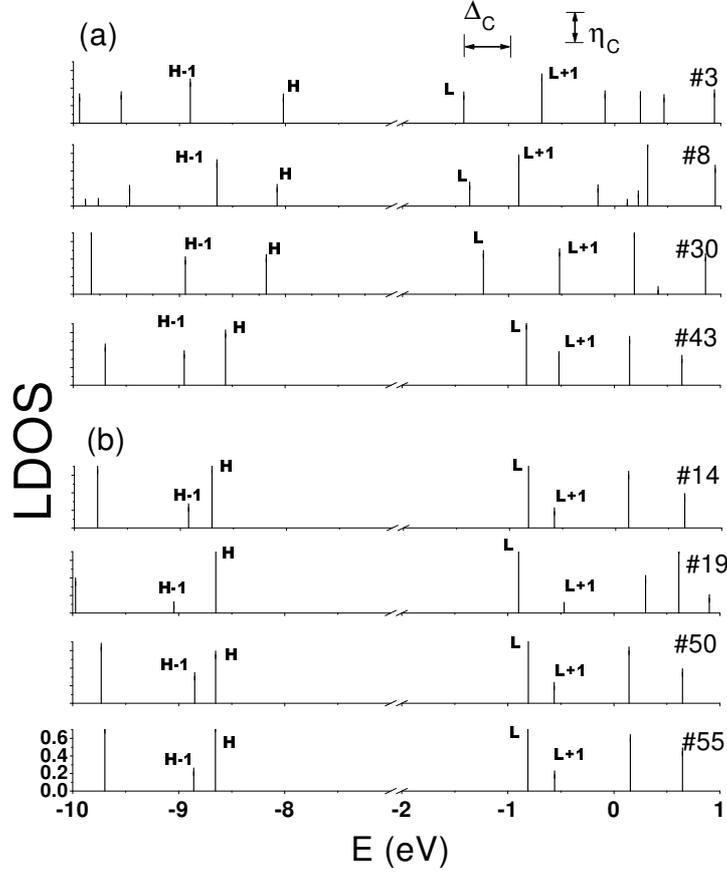


Figura 5.9: (a) Densidade local de estados calculada sobre o anel de epoxidação para 4 epóxidos classificados como ativos e (b) para 4 classificados como inativos. ( $L=LUMO$ ,  $L+1=LUMO+1$ ,  $H=HOMO$  e  $H-1=HOMO-1$ ). Estão também representados os valores de  $\Delta_c$  e  $\eta_c$  da regra para os epóxidos.

$$PC1 = 0.50L - 0.48\eta L + 0.51C_L + 0.51H_D \quad (5.8)$$

$$PC2 = 0.51L + 0.63\eta L - 0.36C_L + 0.46H_D \quad (5.9)$$

A PC1 corresponde por 89.3 % da variância total enquanto a PC2 por 9.3 %. Nesse caso, para o conjunto completo, os epóxidos 7, 9, 20, 26-29 e 42-45 foram classificados incorretamente pelo PCA. Esses epóxidos correspondem aos respectivos HAPs também classificados incorretamente. A tabela 5.7 resume os acertos encontrados com os métodos utilizados.

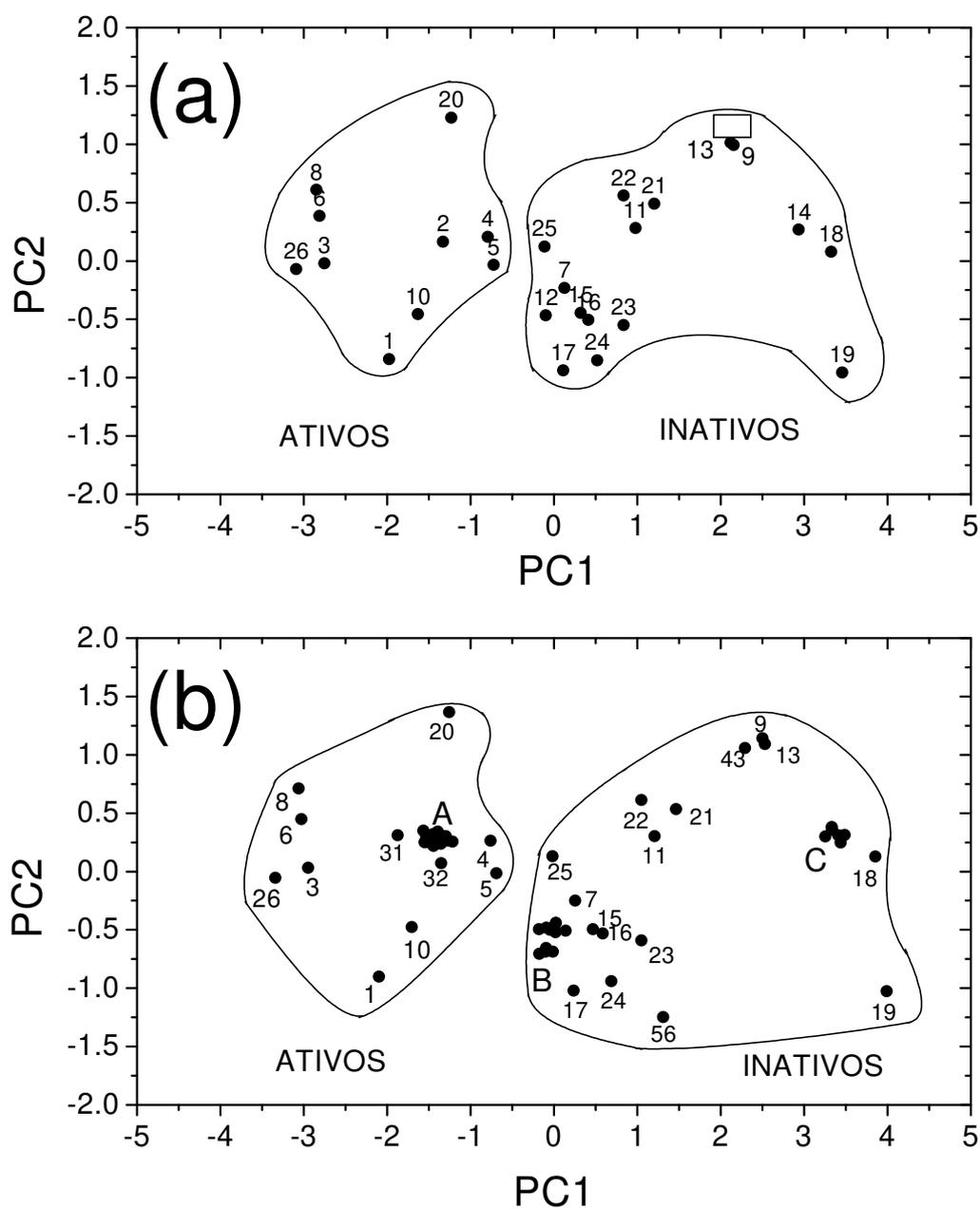


Figura 5.10: (a) Gráfico das duas primeiras componentes principais (PC1 and PC2) para o conjunto dos primeiros 26 epóxidos (conjunto N1) e (b) para todos os 60 epóxidos. Em (b) o grupo A corresponde aos compostos 2, 30, 33-41, 46-49, B aos compostos 12, 27-29, 44, 45, 53, 54, 57-60 e C aos compostos 14, 42, 50-52 e 55.

| <b>Método</b> | <b>N1 (26)</b> | <b>N2 (34)</b> | <b>N1+N2 (60)</b> |
|---------------|----------------|----------------|-------------------|
| MIE (PAHs)    | 88.5           | 94.1           | 91.7              |
| MIE (Epoxy.)  | 84.6           | 85.3           | 85.0              |
| PCA (PAHs)    | 84.6           | 79.4           | 81.7              |
| PCA (Epoxy.)  | 84.6           | 79.4           | 81.7              |

Tabela 5.7: Porcentagem de identificação correta da atividade carcinogênica obtida pelos métodos MIE e PCA.

Além da aplicabilidade da MIE para os epóxidos, os resultados acima apresentam também outros aspectos interessantes. O primeiro deles corresponde a evolução da energia do LUMO durante a transição dos HAPs para seus respectivos epóxidos e sua correlação com a atividade carcinogênica. Calculamos os valores médios das energias do HOMO e LUMO dos dados obtidos anteriormente para os 4 casos analisados: HAPs e epóxidos ativos e inativos. Esses valores estão apresentados na figura 5.11.

A primeira análise é feita para os HAPs e epóxidos separadamente. Em ambos os casos observa-se que os compostos ativos apresentam valores menores de LUMO que os inativos. Valores baixos de LUMO são associados a HAPs ativos dentro do mecanismo de ativação (figura 5.2) pois tal condição facilitaria a ligação covalente entre HAP e DNA.

Além disso, quando analisamos a transição HAP-epóxido, observamos uma pequena diminuição da energia do LUMO, indicando que os epóxidos ativos possuem os menores valores de LUMO. Esses resultados mostram que o padrão observado para a energia do LUMO nos HAPs é mantido nos epóxidos.

Por outro lado, as energias do HOMO apresentam valores maiores para os compostos ativos. Como a dureza é a combinação dos comportamentos do HOMO e LUMO, a presença da dureza e da energia do LUMO no PCA nos dois casos (HAPs e epóxidos) podem ser relacionados com essa análise.

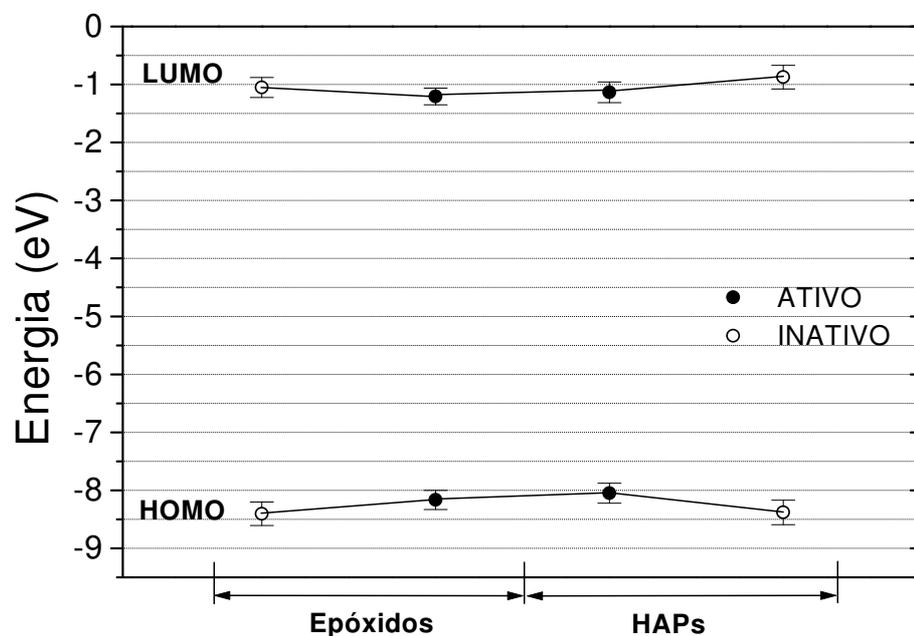


Figura 5.11: Representação dos valores médios das energias de LUMO e HOMO. As barras de erros correspondem ao desvio padrão de 27 compostos ativos e 33 inativos.

O segundo aspecto se relaciona com o comportamento geral da LDOS, ilustrado na figura 5.12. Podemos notar que os HAPs tanto ativos como inativos apresentam o mesmo padrão para as contribuições dos orbitais LUMO, LUMO+1, HOMO e HOMO-1 orbitais, ou seja,  $C_L$  ( $C_H$ ) possui um valor menor que  $C_{L+1}$  ( $C_{H-1}$ ). A identificação de ativos e inativos é feita utilizando a regra da MIE para os HAPs analisando os valores de  $\Delta$  e  $\eta$ .

Quando analisamos o padrão para os epóxidos na passagem dos HAPs, uma “inversão” é observada. Em média,  $C_L$  ( $C_H$ ) é maior que  $C_{L+1}$  ( $C_{H-1}$ ) para os compostos analisados aqui. Além disso, quando um HAP ativo sofre a epoxidação existe uma tendência dos valores de  $|\eta_H|$  e  $|\eta_L|$  serem menores enquanto que, para os inativos, a tendência é deles serem maiores.

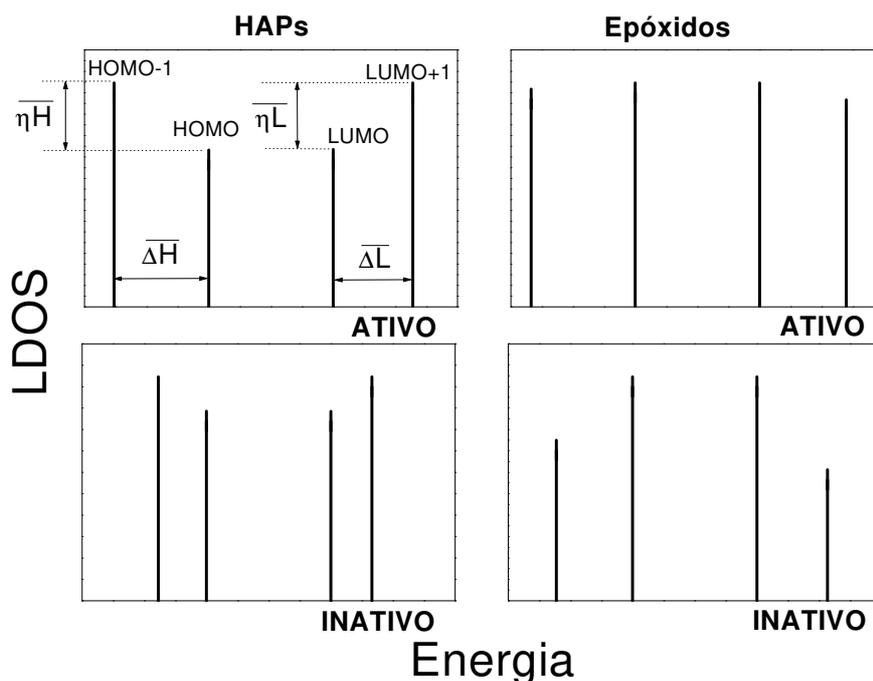


Figura 5.12: Representação esquemática do comportamento da LDOS calculada sobre o anel de epoxidação para os HAPs e epóxidos. Os valores médios  $\overline{\Delta H}$ ,  $\overline{\Delta L}$ ,  $\overline{\eta H}$  e  $\overline{\eta L}$  foram obtidos das tabelas 5.3 à 5.6.

## 5.4 Estudo da influência dos índices $\Delta$ e $\eta$ nos níveis de energia moleculares

Como vimos, a Metodologia dos Índices Eletrônicos é uma metodologia que foi desenvolvida para encontrar relações estrutura-atividade [12, 68]. Ela se utiliza de dois índices eletrônicos para a formulação de regras simples de diferenciação entre compostos ativos e inativos. O primeiro índice, denominado  $\eta$ , quantifica as diferenças das contribuições da densidade local de estados para níveis eletrônicos de fronteira específicos. O segundo, denominado  $\Delta$ , é definido como a diferença de energia entre esses níveis eletrônicos. Apesar dessa metodologia ter sido aplicada com razoável

sucesso para a classificação da atividade biológica de diversas classes de compostos orgânicos, as razões pelas quais esses dois índices utilizados se mostram capazes de diferenciar tão bem estes compostos quanto às suas atividades biológicas ainda não estão bem entendidas. O objetivo dessa seção é investigar o papel desses índices dentro de um modelo simplificado de interação entre dois sistemas para tentar identificar as razões mencionadas acima.

O fato de que esses índices foram aplicados para classes de compostos distintas com atividades biológicas diferentes, sugere que algum aspecto básico possa estar associado a eles. Dessa forma, estudaremos um dos aspectos mais básicos que envolve todas as moléculas: a ligação química.

Consideremos para isso inicialmente dois sistemas  $A$  e  $B$  que interagem entre si. Esses dois sistemas poderiam ser duas moléculas que interagem em algum momento. Para exemplificar poderíamos imaginar que um deles é um HAP (sistema  $A$ ) que interage, num certo instante, com um átomo de Oxigênio (sistema  $B$ ) formando um epóxido, dentro da rota metabólica que  $A$  segue até atingir seu alvo biológico (uma proteína, o DNA, ou mesmo ainda um outro composto). Vamos supor também que essa interação seja crucial para que  $A$  continue em sua rota metabólica. Assim, a atividade biológica desse composto dependeria do resultado dessa interação.

Vamos considerar também que essa interação envolve a formação de uma ligação química e que o sistema  $A$  age como o doador e o  $B$  como o receptor de elétrons. Sendo  $|\psi_H\rangle$  o orbital molecular de fronteira HOMO do sistema  $A$  e  $|\psi_L\rangle$  o orbital LUMO de  $B$  que irão interagir, podemos escrever os novos orbitais devido a essa interação como:

$$|\Psi_{HL}\rangle = a|\psi_H\rangle + b|\psi_L\rangle \quad (5.10)$$

e a energia desse sistema como:

$$E = \frac{\langle \Psi_{HL} | H_0 | \Psi_{HL} \rangle}{\langle \Psi_{HL} | \Psi_{HL} \rangle} \quad (5.11)$$

de modo que a determinação de  $a$  e  $b$  será obtida através da minimização de  $E$  com relação a esses parâmetros.  $H_0$  é o hamiltoniano que abrange os hamiltonianos individuais de cada sistema ( $H_A$  e  $H_B$ ) mais um termo de interação  $V_{int}$  que acopla os estados  $|\psi_H\rangle$  e  $|\psi_L\rangle$ , ou seja,  $H_0 = H_A + H_B + V_{int}$ .

Realizando a minimização em relação aos parâmetros  $a$  e  $b$  obtém-se os seguintes valores de energia para o sistema  $AB$ :

$$E_{\pm} = \frac{H_{HH} + H_{LL} - 2H_{HL}S \pm \sqrt{(2H_{HL}S - H_{HH} - H_{LL})^2 - 4(1 - S^2)(H_{HH}H_{LL} - H_{HL}^2)}}{2(1 - S^2)} \quad (5.12)$$

onde  $H_{HH} = \langle \psi_H | H_0 | \psi_H \rangle$ ,  $H_{LL} = \langle \psi_L | H_0 | \psi_L \rangle$ ,  $H_{HL} = \langle \psi_H | H_0 | \psi_L \rangle$  e  $S = \langle \psi_H | \psi_L \rangle$ .

A aproximação desses sistemas leva então à formação de dois níveis moleculares de energia  $E_{\pm}$ .

Vamos imaginar agora que durante a formação dessa ligação o sistema  $A$  sofra uma perturbação do meio externo. Essa perturbação, devido genericamente a um sistema  $C$ , pode ser produzida pela presença de outros átomos ou moléculas que não viriam a se ligar com o sistema  $A$ . À medida que os sistemas  $A$  e  $C$  se aproximam começa ocorrer uma modificação em suas distribuições de carga. A alteração na distribuição de carga, que pode ser associada com a mudança na forma da função de onda molecular, será mais significativa nos orbitais de fronteira, ou seja, nos  $|\psi_H\rangle$  e  $|\psi_L\rangle$ . Dessa forma, poderíamos imaginar que  $|\psi_H\rangle \rightarrow |\widetilde{\psi}_H\rangle$ , onde  $|\widetilde{\psi}_H\rangle$  é o orbital modificado pela interação com o sistema  $C$ . Uma vez  $|\widetilde{\psi}_H\rangle$  sendo diferente de  $|\psi_H\rangle$ , o novo orbital molecular de  $A$  começará a “sentir” a presença dos outros orbitais pois  $|\widetilde{\psi}_H\rangle$  pode não ser mais ortogonal aos demais orbitais. A perturbação causada pelo sistema  $C$  em  $A$  será representada efetivamente por um potencial  $V$  que acopla as funções de onda do sistema  $A$  através da interação de  $|\psi_H\rangle$  com os demais orbitais.

A idéia então aqui é investigar o comportamento dos níveis  $E_{\pm}$  com a hipótese da presença de  $V$ . Para isso analisaremos as mudanças de  $|\psi_H\rangle$  e dos termos correspondentes usando os resultados da teoria de perturbação [107].

O novo hamiltoniano será  $H = H_0 + V$  e a correção de primeira ordem para a função de onda é dada pela seguinte expressão:

$$|\widetilde{\psi}_H\rangle = |\psi_H\rangle + \sum_{p \neq H} \frac{\langle \psi_p | V | \psi_H \rangle}{E_H - E_p} |\psi_p\rangle. \quad (5.13)$$

Se considerarmos apenas a contribuição do orbital mais próximo em energia teremos:

$$\sum_{p \neq H} \frac{\langle \psi_p | V | \psi_H \rangle}{E_H - E_p} |\psi_p\rangle \simeq \frac{\langle \psi_{H-1} | V | \psi_H \rangle}{\Delta} |\psi_{H-1}\rangle, \quad (5.14)$$

onde  $|\psi_{H-1}\rangle$  é o orbital molecular associado ao HOMO-1 do sistema  $A$  e  $E_{H(H-1)}$  é a energia associada ao orbital molecular  $|\psi_{H(H-1)}\rangle$ .  $\Delta = E_H - E_{H-1}$ , que é um dos índices utilizados na MIE, aparece naturalmente na expressão. Com a expressão para  $|\widetilde{\psi}_H\rangle$  podemos calcular os novos termos de (5.12) onde  $|\psi_H\rangle$  estava envolvido. Fazendo isso teremos:

$$\widetilde{H}_{HL} = \langle \widetilde{\psi}_H | H_0 | \psi_L \rangle + \langle \widetilde{\psi}_H | V | \psi_L \rangle, \quad (5.15)$$

$$\widetilde{H}_{HL} = \left\{ \langle \psi_H | + \frac{W}{\Delta} \langle \psi_{H-1} | \right\} H_0 | \psi_L \rangle + \left\{ \langle \psi_H | + \frac{W}{\Delta} \langle \psi_{H-1} | \right\} V | \psi_L \rangle, \quad (5.16)$$

e como  $V$  não acopla funções de sistemas diferentes,

$$\widetilde{H}_{HL} = H_{HL} + \frac{W}{\Delta} \langle \psi_{H-1} | H_0 | \psi_L \rangle. \quad (5.17)$$

onde  $W = \langle \psi_{H-1} | V | \psi_H \rangle$ . No entanto, o termo  $\langle \psi_{H-1} | H_0 | \psi_L \rangle \cong 0$  pois consideraremos que  $\langle \psi_{H-1} | \psi_L \rangle$  é pequeno e que  $\langle \psi_{H-1} | V_{int} | \psi_L \rangle \ll \langle \psi_H | V_{int} | \psi_L \rangle$ . Conseqüentemente:

$$\widetilde{H}_{HL} \cong H_{HL} = (E_L + E_H)S + W_{int}, \quad (5.18)$$

onde  $W_{int} \equiv \langle \psi_H | V_{int} | \psi_L \rangle$ .

O outro termo afetado pela mudança de  $|\psi_H\rangle$  é:

$$\widetilde{H}_{HH} = \langle \widetilde{\psi}_H | H_0 | \widetilde{\psi}_H \rangle + \langle \widetilde{\psi}_H | V | \widetilde{\psi}_H \rangle \quad (5.19)$$

$$= \left\{ \langle \psi_H | + \frac{W}{\Delta} \langle \psi_{H-1} | \right\} H_0 \left\{ \frac{W}{\Delta} | \psi_{H-1} \rangle + | \psi_H \rangle \right\} + \quad (5.20)$$

$$+ \left\{ \langle \psi_H | + \frac{W}{\Delta} \langle \psi_{H-1} | \right\} V \left\{ \frac{W}{\Delta} | \psi_{H-1} \rangle + | \psi_H \rangle \right\}, \quad (5.21)$$

assim

$$\widetilde{H}_{HH} = H_{HH} + 2 \frac{W}{\Delta} \langle \psi_H | H_0 | \psi_{H-1} \rangle + \frac{W^2}{\Delta^2} \langle \psi_{H-1} | H_0 | \psi_{H-1} \rangle + 2 \frac{W^2}{\Delta}, \quad (5.22)$$

supondo que  $\langle \psi_H | V | \psi_H \rangle = \langle \psi_{H-1} | V | \psi_{H-1} \rangle = 0$ . Pelo fato de  $\langle \psi_H | H_0 | \psi_{H-1} \rangle = 0$  então teremos:

$$\widetilde{H}_{HH} = H_{HH} + \frac{W^2}{\Delta^2} \langle \psi_{H-1} | H_0 | \psi_{H-1} \rangle + 2 \frac{W^2}{\Delta}. \quad (5.23)$$

No entanto, utilizando a seguinte aproximação:

$$\langle \psi_{H-1} | H_0 | \psi_{H-1} \rangle = \langle \psi_{H-1} | H_A + H_B + V_{int} | \psi_{H-1} \rangle \simeq \langle \psi_{H-1} | H_A | \psi_{H-1} \rangle \simeq E_{H-1} = -\Delta. \quad (5.24)$$

Portanto:

$$\widetilde{H}_{HH} = H_{HH} + \frac{W^2}{\Delta}. \quad (5.25)$$

Utilizando de que  $H_0 = H_A + H_B + V_{int}$  então podemos escrever  $H_{HH} \simeq E_H$ ,  $H_{LL} \simeq E_L$ ,  $H_{HL} = (E_L + E_H)S + W_{int}$ .

Com  $\widetilde{H}_{HL}$  e  $\widetilde{H}_{HH}$  calculados podemos inserí-los em  $E_{\pm}$  de forma a obter  $\widetilde{E}_{\pm}(W, \Delta)$  dados os valores de  $E_H, E_L, W_{int}$  e  $S$ .

Para o caso onde  $E_H = E_L = 0.0$ ,  $W_{int} = 0.4$  e  $S = 0.02$  teremos que  $E_+ = \frac{W_{int}}{1+S} = 0.392$  e  $E_- = -\frac{W_{int}}{1-S} = -0.408$ . Obtém-se portanto as seguintes expressões para  $\widetilde{E}_{\pm}(W, \Delta)$ :

$$\widetilde{E}_+(W, \Delta) = E_+ - \frac{W^2}{2\Delta(1-S^2)}, \quad (5.26)$$

$$\widetilde{E}_-(W, \Delta) = E_- + \frac{W^2}{2\Delta(1-S^2)}. \quad (5.27)$$

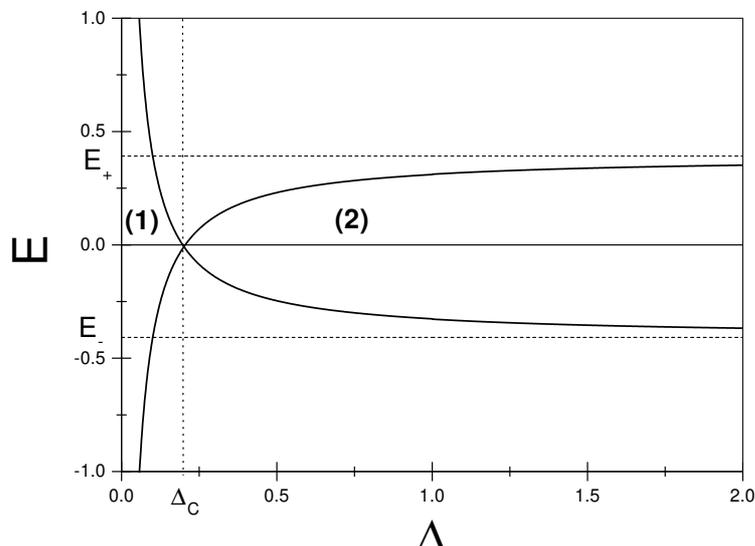


Figura 5.13: Comportamento das funções  $\widetilde{E}_{\pm}(W, \Delta)$ , para o caso onde  $E_H = E_L = 0.0$ ,  $W_{int} = 0.4$  e  $S = 0.02$ . As linhas horizontais pontilhadas indicam o comportamento quando  $W = 0$ . As curvas cheias representam o comportamento de  $\widetilde{E}_{\pm}(W, \Delta)$  quando  $W = 0.4$ . Como adotamos  $E_H = E_L = 0.0$ ,  $E = 0$  representa a posição dos níveis  $E_H$  e  $E_L$ .

O comportamento dessas funções é apresentado na Figura 5.13.

Desse comportamento podemos notar a existência de dois regimes com características distintas em relação à variação de  $\Delta$ . Esses dois regimes são definidos a partir de um valor de  $\Delta$ , que chamaremos de  $\Delta_C$ , onde  $\widetilde{E}_+$  se iguala à  $\widetilde{E}_-$ . O valor de  $\Delta_C$  pode ser facilmente obtido, sendo dado por

$$\Delta_C = \frac{W^2}{2W_{int}}. \quad (5.28)$$

Para definirmos melhor os dois regimes consideraremos aqui a seguinte quantidade. Definiremos como “probabilidade” de formação da ligação química entre A e B ( $P_{ab}$ ) a diferença entre a energia correspondente ao orbital ligante do sistema AB ( $\widetilde{E}_-$  para  $\Delta > \Delta_C$  e  $\widetilde{E}_+$  para  $\Delta < \Delta_C$ ) e a energia do orbital HOMO do sistema A ( $E_H$ ). Desse modo,  $0 \leq P_{ab} \leq E_-$ .

Com essa definição teremos que o regime (1) ( $\Delta < \Delta_C$ ) se caracteriza pelo crescimento de  $P_{ab}$  com a diminuição de  $\Delta$ , e o regime (2) ( $\Delta > \Delta_C$ ) pelo decréscimo de  $P_{ab}$  ao se diminuir  $\Delta$ .

Podemos então obter algumas conclusões baseadas nos resultados apresentados anteriormente.

A primeira é que a presença de um potencial perturbador  $V$ , que age nos orbitais  $|\psi_H\rangle$  e  $|\psi_{H-1}\rangle$

do sistema  $A$ , leva à formação de dois regimes diferentes, definidos a partir de um valor específico de  $\Delta$  ( $\Delta_C$ ).

Uma outra conclusão é que pudemos relacionar um dos índices da MIE, o  $\Delta$ , com o aspecto da ligação química entre dois sistemas. Isso é interessante pois, associar esse índice com algo de aspecto básico e presente em qualquer sistema químico e/ou biológico pode nos ajudar a entender a “universalidade” dos índices da MIE. Essa “universalidade” é caracterizada pela vasta aplicabilidade, até agora apresentada, por essa metodologia.

Finalmente, a última conclusão é que pôde-se obter uma relação entre  $\Delta_C$  com informações internas ao sistema  $A$ , através de  $W$ , e com informações externas à ele, através de  $W_{int}$ .

Assim, dessas conclusões obtidas de um modelo bem simplificado, podemos levantar novas questões relacionadas com os índices  $\Delta$  e  $\eta$ . Uma delas é a seguinte. Consideramos que a mudança do orbital  $|\psi_H\rangle$  se deve a interação com o sistema  $C$  através da alteração nas distribuições de carga e, com essa mudança, é gerado o potencial  $V$ . Como o outro índice da MIE, o  $\eta$ , pode ser visto como uma medida de carga, poderíamos imaginar a existência de uma relação entre  $W$  e  $\eta$ . Dessa maneira, com a simples suposição de que  $W \propto \eta$  poderíamos definir um novo parâmetro  $\gamma \equiv \frac{\eta^2}{\Delta}$  de forma a ter a seguinte expressão para  $\gamma_C$ :

$$\gamma_C \equiv 2W_{int}, \quad (5.29)$$

onde agora o parâmetro crítico  $\gamma_C$  relaciona os índices  $\Delta$  e  $\eta$ . Esse tipo de relação é interessante pois podemos associá-la com a existência das regras típicas da MIE. Essas regras geralmente se utilizam dos dois índices acoplados para prever as atividades dos compostos.

Outra questão que pode ser levantada é sobre o que determina os valores críticos de  $\Delta$  e  $\eta$ , ou no presente caso, de  $\gamma$ . Esse valor dependeria então da classe das moléculas em questão, o que é indiretamente uma medida do ambiente em que elas estão inseridas para a interação com a molécula alvo (sistema  $B$  no nosso modelo). Assim, para um conjunto de moléculas, poderíamos estimar um valor médio da interação entre elas e o alvo de modo que:

$$\gamma_C \simeq 2\overline{W_{int}} \quad (5.30)$$

onde  $\overline{W_{int}}$  é essa estimativa.

Dentro dessa idéia teríamos que a classe que se está estudando determinaria  $\overline{W_{int}}$ . Desse valor teríamos uma estimativa de  $\gamma_C$  e com ele estimativas para os valores críticos das regras utilizadas na MIE.

O fato de  $\gamma$  relacionar  $\Delta$  e  $\eta$  dá origem a várias combinações entre  $\Delta$  e  $\eta$  críticos de maneira a obter o mesmo  $\gamma_C$ . Temos observado nas diversas classes estudadas que é possível obter várias

regras envolvendo  $\Delta$  e  $\eta$ . Tais regras levam à diferentes porcentagens de acerto na classificação da atividade dos compostos. Assim, obter a melhor regra (melhor acerto) significaria obter a melhor estimativa do valor de  $\overline{W}_{int}$ .

A confirmação dessas idéias, suposições e conclusões necessitariam de estudos mais cuidadosos e detalhados que vão além do escopo desse trabalho. Quisemos apenas propor novas idéias relacionadas à tentativas de se explicar o sucesso e a físico-química por trás da MIE e estimular futuros estudos a seguirem nossos presentes esforços.

## 5.5 Conclusões

Realizamos um teste da aplicabilidade da Metodologia dos Índices Eletrônicos (MIE) para um mecanismo de ativação metabólica conhecido para compostos carcinogênicos (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos). Esse teste, feito num conjunto de 120 moléculas, indicou que a metodologia se aplicou com razoável nível de acerto durante os estágios iniciais (92% para o estágio I e 85% para o estágio II) de ativação do câncer. Esse foi o primeiro estudo utilizando essa metodologia num grupo grande de moléculas envolvendo alterações dos compostos durante o processo biológico que eles estão inseridos.

Propusemos também uma análise envolvendo a ligação química para associar os índices eletrônicos,  $\Delta$  e  $\eta$ , utilizados na MIE com a descrição de atividades biológicas. Essa análise utilizou a teoria de perturbação para encontrar modificações dos níveis moleculares. A causa da perturbação foi proposta como sendo devida à presença de uma interação entre os orbitais HOMO e HOMO-1 quando duas moléculas se aproximam. Com essa análise foi possível chegar à relação entre os índices  $\eta^2/\Delta$  que também se relaciona com a interação entre as moléculas que participam da ligação.



## Capítulo 6

# Conclusões

Nesse trabalho investigamos vários problemas nas áreas de Nanociência e Biofísica utilizando métodos clássicos e quânticos. As conclusões gerais dessa investigação são:

### i.) Nanotubos de carbono baseados na família dos Grafinos

Três famílias de tubos baseadas em grafinos foram propostas e suas propriedades investigadas. Em geral, os tubos propostos exibem poros de maiores dimensões que os encontrados nos nanotubos de carbono convencionais. Enquanto que duas delas,  $\alpha$  e  $\beta$ -grafino, apresentam comportamento metálico e semiconductor dependendo da geometria dos tubos, a outra família,  $\gamma$ -grafino, apresenta somente propriedades semicondutoras.

Para os tubos de  $\gamma$ -grafino, um *gap* de 0.4-0.5 eV foi previsto para todos os tubos, independentemente do diâmetro e quiralidade. Embora o *gap* seja o mesmo em todos os tubos, a variação desse *gap* quando os tubos são tensionados/comprimidos longitudinalmente depende fortemente de suas geometrias. Os estudos de injeção de carga nesses tubos indicaram que, para concentrações menores que 1%, os efeitos quânticos ditam as respostas eletromecânicas. Contrações e expansões em tubos armchair e zigzag são dependentes da carga injetada e dos índices  $n$  e  $m$ . Em tubos quirais, o movimento de rotação sobre o eixo do tubo também foi previsto e o sentido da rotação depende do tipo do tubo. Para as aproximações e parametrizações utilizadas aqui, as respostas eletromecânicas dos tubos de  $\gamma$ -grafino são quantitativamente menores que as previstas e observadas para os nanotubos de carbono convencionais.

### ii.) Nano-osciladores baseados em nanotubos de carbono

O arranjo axial de dois ou mais nanotubos de carbono, sendo o mais interno fechado e os demais abertos, foi investigado. Esse arranjo dá origem a um nanodispositivo que funciona como oscilador, onde o tubo interno oscila com frequências da ordem de gigahertz. O funcionamento

desse oscilador é devido às forças restauradoras de van der Waals que fazem com que o tubo interno seja puxado para o interior do tubo externo. Essas forças não agem quando o tubo interno está totalmente dentro do externo. Quando o acoplamento entre os tubos interno e externo é perfeito, o que significa uma diferença entre os raios de 3.4 Å, verificamos que o movimento oscilatório persiste sem amortecimento por períodos de tempo de até 50 ps. Por outro lado, quando o acoplamento não é perfeito, as oscilações são amortecidas e o movimento oscilatório perde seu caráter dentro desse intervalo de tempo.

Construindo um tubo interno dentro de um tubo externo composto por tubos de diferentes diâmetros unidos por junções foi possível desenvolver um nano-oscilador vedado. Esse arranjo evita a entrada no oscilador de átomos que poderiam prejudicar o acoplamento, interrompendo assim o movimento oscilatório contínuo. Verificamos frequências de oscilação da ordem de 40 GHz para esse tipo de dispositivo.

### iii.) Formação e evolução de nano-espírais de carbono

Investigamos o processo de enrolamento de folhas de grafite isoladas para dois tipos de enrolamentos iniciais. Para esses dois tipos, a evolução do enrolamento ocorre espontaneamente a partir do momento que existe uma sobreposição crítica entre as partes da folha. Desse enrolamento resulta uma estrutura estável tipo espiral. O enrolamento ocorre devido às forças de van der Waals que levam à atração entre as partes sobrepostas da folha. Quando a sobreposição crítica não ocorre, a estrutura inicial evolui para a folha de grafite plana. Verificamos que, ao injetar cargas na estrutura tipo espiral, o processo de atuação mecânica ocorre principalmente na direção radial através do desenrolamento da estrutura. Essa propriedade abre possibilidades para o uso de tais estruturas no desenvolvimento de nano-atuadores mecânicos e músculos artificiais.

### iv.) Metodologia dos Índices Eletrônicos

Realizamos um teste da aplicabilidade da Metodologia dos Índices Eletrônicos (MIE) para um mecanismo de ativação metabólica conhecido para compostos carcinogênicos (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos). Esse teste, feito num conjunto de 120 moléculas, indicou que a metodologia se aplicou com razoável nível de acerto durante os estágios iniciais (92% para o estágio I e 85% para o estágio II) de ativação do câncer. Esse foi o primeiro estudo utilizando essa metodologia num grupo grande de moléculas envolvendo alterações dos compostos durante o processo biológico que eles estão inseridos.

Propusemos também uma análise envolvendo a ligação química para associar os índices eletrônicos,  $\Delta$  e  $\eta$ , utilizados na MIE com a descrição de atividades biológicas. Essa análise utilizou a teoria de perturbação para encontrar modificações dos níveis moleculares. A causa da perturbação foi proposta como sendo devida à presença de uma interação entre os orbitais HOMO e HOMO-1 quando

duas moléculas se aproximam. Com essa análise foi possível chegar à relação entre os índices  $\eta^2/\Delta$  que também se relaciona com a interação entre as moléculas que participam da ligação.

Esses estudos possibilitaram uma formação abrangente e diversificada. Isso permitiu o contato com diversos e importantes problemas nas áreas de Nanociência e Biofísica e com várias técnicas e metodologias largamente utilizadas na área de simulação computacional e cálculos de estrutura eletrônica.

## Apêndice A

# Cálculo das Bandas $\pi$ para o plano de $\gamma$ -grafino baseado na aproximação *Tight-Binding*

Apresentamos aqui o procedimento utilizado para obter a estrutura de bandas dos planos de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -grafinos. Exemplificaremos tal procedimento com o cálculo para o caso do  $\gamma$ -grafinos.

A célula unitária para o plano de  $\gamma$ -grafino contém 12 átomos (A, ..., L) na base (Figura A.1).

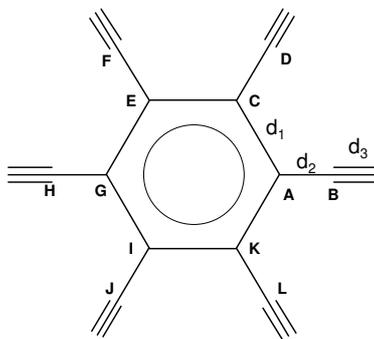


Figura A.1: Célula unitária para o plano de  $\gamma$ -grafino.

O procedimento adotado aqui para calcular a estrutura de bandas é o mesmo utilizado por Wallace [22], onde cada átomo de carbono é representado por um orbital  $2p_z$  com interações entre primeiros vizinhos. Devido à simetria considerada, os vetores da rede de Bravais para o  $\gamma$ -grafino são dados por  $\mathbf{a}_1 = a\hat{y}$  e  $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y})$  onde  $a = 6.86 \text{ \AA}$  [18, 31]. A função de onda total é

dada por

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=A}^L c_j \phi_j(\mathbf{r}), \quad (\text{A.1})$$

onde  $\phi_m(\mathbf{r}) \equiv \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_m} p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)$ . A função  $p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)$  corresponde à função  $2p_z$  para o átomo isolado de Carbono. A soma  $m$  é feita sobre os átomos de tipo  $m$  (tipo A por exemplo).

O procedimento agora então é multiplicar a equação de Schrödinger  $H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  por  $\phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)$  e integrar, obtendo assim as equações para os coeficientes  $c_m$ . Essas equações, depois de resolvidas, nos darão o melhor valor de  $E$  nessa aproximação.

Portanto, fazendo isso para  $\phi_A^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)$  temos

$$\int \phi_A^* H \psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r} = \int \phi_A^* E \psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r} \implies \int \phi_A^* H \sum_j c_j \phi_j d\mathbf{r} = E \int \phi_A^* \sum_m c_m \phi_m d\mathbf{r} \quad (\text{A.2})$$

resultando:

$$\sum_{m=A}^L c_m H_{Am} = S E c_A, \quad (\text{A.3})$$

onde  $H_{Am} = \langle \phi_A | H | \phi_m \rangle$ , e  $S = \langle \phi_A | \phi_A \rangle$ . Como os átomos são iguais então  $\langle \phi_A | \phi_A \rangle = \langle \phi_B | \phi_B \rangle = \dots, \langle \phi_L | \phi_L \rangle$ . Devido à ortogonalidade das funções  $2p_z$  pode se verificar que  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0$  para  $i \neq j$ .

Da mesma forma obtém-se as equações correspondentes para  $B, C, \dots, L$ . Considerando  $H_{AA} = H_{BB} = \dots = H_{LL}$  e interações somente entre primeiros vizinhos encontramos que  $H_{AA} = N E_0$  onde  $N$  é o número de células unitárias do cristal e  $E_0$  é a energia do orbital  $2p_z$ . Assim podemos escrever as equações para os coeficientes na seguinte forma matricial:

$$\begin{pmatrix}
1 - \frac{ES}{NE_0} & H'_{AB} & H'_{AC} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H'_{AK} & 0 \\
& 1 - \frac{ES}{NE_0} & H'_{BC} & 0 & 0 & 0 & 0 & H'_{BH} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
& & 1 - \frac{ES}{NE_0} & H'_{CD} & H'_{CE} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
& & & 1 - \frac{ES}{NE_0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H'_{DJ} & 0 & 0 & 0 \\
& & & & 1 - \frac{ES}{NE_0} & H'_{EF} & H'_{EG} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
& & & & & 1 - \frac{ES}{NE_0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H'_{FL} \\
& & & & & & 1 - \frac{ES}{NE_0} & H'_{GH} & H'_{GI} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
& & & & & & & 1 - \frac{ES}{NE_0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
& & C.C. & & & & & & 1 - \frac{ES}{NE_0} & H'_{IJ} & H'_{IK} & 0 & 0 \\
& & & & & & & & & 1 - \frac{ES}{NE_0} & H'_{KL} & 0 & 0 \\
& & & & & & & & & & & 1 - \frac{ES}{NE_0} & 0
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
c_A \\
c_B \\
c_C \\
c_D \\
c_E \\
c_F \\
c_G \\
c_H \\
c_I \\
c_J \\
c_K \\
c_L
\end{pmatrix}
= \mathbf{0}$$

(A.4)

onde  $H'_{AB} \equiv \frac{H_{AB}}{NE_0}$  e similarmente para os demais termos.

O próximo passo agora é calcular os elementos de matriz. Iniciaremos com  $H_{AB}$ .

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \int \sum_A e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_A} p_z^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) H \sum_B e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_B} p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) d\mathbf{r} = \\ &= \sum_{A,B} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B)} \int p_z^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) H p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

fazendo  $\mathbf{r}_B = \mathbf{0}$  teremos

$$H_{AB} = N \sum_A e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_A} \int p_z^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) H p_z(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.6})$$

Como  $B$  tem somente um vizinho do tipo  $A$  então a somatória só terá um elemento, portanto:

$$H_{AB} = N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} \gamma_0^{d_2}, \quad (\text{A.7})$$

onde  $\mathbf{d}_2 = -d_2 \hat{x}$  e  $\gamma_0^{d_2} \equiv \int p_z^*(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) H p_z(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ .

Como  $S = \langle \phi_A | \phi_A \rangle = \sum_{A,A'} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}'_A)} \int p_z^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_A) d\mathbf{r}$ , então, fazendo  $\mathbf{r}'_A = \mathbf{0}$  teremos que

$$S = N \sum_A e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_A} \int p_z^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) p_z(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.8})$$

Como essa integral só é diferente de zero quando  $\mathbf{r}_A = \mathbf{0}$ , então:

$$S = N \quad (\text{A.9})$$

e conseqüentemente:

$$H'_{AB} = \frac{\gamma_0^{d_2}}{E_0} \exp(ik_x d_2). \quad (\text{A.10})$$

Podemos obter os demais termos procedendo da mesma maneira, o que resulta:

$$H'_{AC} = \frac{\gamma_0^{d_1}}{E_0} \exp(-0.5id_1(k_x - \sqrt{3}k_y)), \quad (\text{A.11})$$

$$H'_{AK} = \frac{\gamma_0^{d_1}}{E_0} \exp(-0.5id_1(k_x + \sqrt{3}k_y)), \quad (\text{A.12})$$

$$H'_{CD} = \frac{\gamma_0^{d_2}}{E_0} \exp(0.5id_2(k_x + \sqrt{3}k_y)), \quad (\text{A.13})$$

$$H'_{CE} = \frac{\gamma_0^{d_1}}{E_0} \exp(-ik_x d_1), \quad (\text{A.14})$$

$$H'_{EF} = \frac{\gamma_0^{d_2}}{E_0} \exp(-0.5id_2(k_x - \sqrt{3}k_y)), \quad (\text{A.15})$$

$$H'_{EG} = \frac{\gamma_0^{d_1}}{E_0} \exp(-0.5id_1(k_x + \sqrt{3}k_y)), \quad (\text{A.16})$$

$$H'_{GH} = \frac{\gamma_0^{d_2}}{E_0} \exp(-ik_x d_2), \quad (\text{A.17})$$

$$H'_{GI} = \frac{\gamma_0^{d_1}}{E_0} \exp(0.5id_1(k_x - \sqrt{3}k_y)), \quad (\text{A.18})$$

$$H'_{IJ} = \frac{\gamma_0^{d_2}}{E_0} \exp(-0.5id_2(k_x + \sqrt{3}k_y)), \quad (\text{A.19})$$

$$H'_{IK} = \frac{\gamma_0^{d_1}}{E_0} \exp(ik_x d_1), \quad (\text{A.20})$$

$$H'_{KL} = \frac{\gamma_0^{d_2}}{E_0} \exp(0.5id_2(k_x - \sqrt{3}k_y)), \quad (\text{A.21})$$

$$H'_{FL} = \frac{\gamma_0^{d_3}}{E_0} \exp(-0.5id_3(k_x - \sqrt{3}k_y)), \quad (\text{A.22})$$

$$H'_{BH} = \frac{\gamma_0^{d_3}}{E_0} \exp(ik_x d_3), \quad (\text{A.23})$$

$$H'_{DJ} = \frac{\gamma_0^{d_3}}{E_0} \exp(0.5id_3(k_x + \sqrt{3}k_y)). \quad (\text{A.24})$$

O cálculo dos valores de  $E_0$ ,  $\gamma_0^{d_1}$ ,  $\gamma_0^{d_2}$  e  $\gamma_0^{d_3}$  foi feito utilizando os elementos de matriz da Teoria de Hückel Estendida [23], com a parametrização de Clementi [24] onde:

$$H = \sum_i \{ \alpha_i | i \rangle \langle i | + \beta_{i,i+1} | i \rangle \langle i+1 | \}, \quad (\text{A.25})$$

com  $\alpha_i = -I_i$  e  $\beta_{i,i+1} = -\frac{k_0}{2}(I_i + I_j)S_{ij}$ . Para dois orbitais  $2p_z$  de Carbono, os termos  $S_{ij}$  podem ser escritos da seguinte forma [25]:

$$S_{ij}(R_{ij}) = \exp(-p_{ij}) [1 + p_{ij} + 0.4p_{ij}^2 + p_{ij}^3/15] \quad (\text{A.26})$$

onde  $p_{ij} \equiv p_{ij}(R_{ij}) = \frac{\mu}{a_H} R_{ij}$ .  $\mu$  é o coeficiente de Slater,  $a_H$  é o raio de Bohr e  $R_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ . Com isso podemos identificar os termos de forma que

$$E_0 = -11.4eV, \quad \gamma_0^{(r)} = k_0 E_0 S(r) \quad (\text{A.27})$$

onde  $k_0 = 1.75$ ,  $\mu = 1.568$ ,  $a_H = 0.529167\text{\AA}$  e  $r \equiv R_{ij}$ .

Adotamos as seguintes distâncias interatômicas:  $d_1 = 1.43$ ,  $d_2 = 1.4$  e  $d_3 = 1.23 \text{\AA}$  [31] para a estrutura do plano de  $\gamma$ -grafino. Com isso, temos todos os parâmetros para calcular os elementos de matriz  $H_{ij}$ . Com os elementos de matriz determinados, as bandas para o  $\gamma$ -grafino foram encontradas diagonalizando numericamente (A.4). A Figura A.2 mostra a estrutura de bandas resultante.

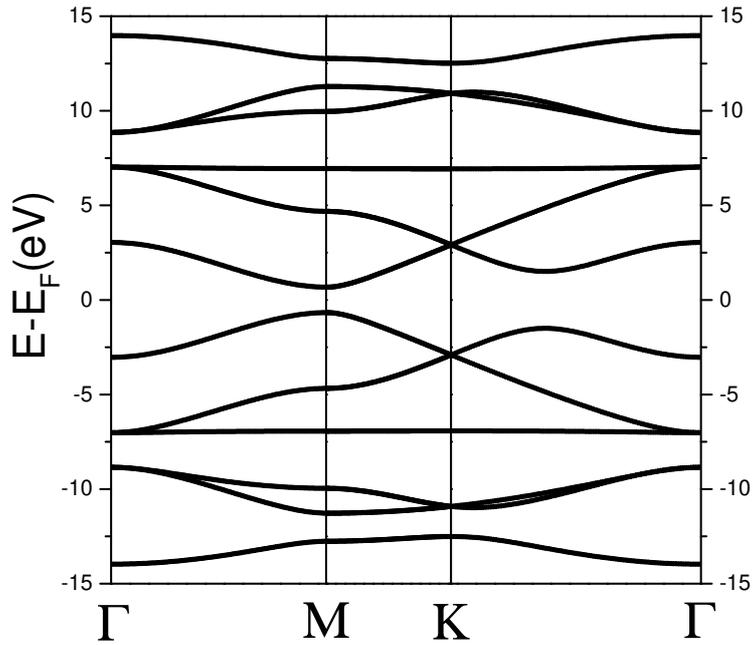


Figura A.2: Estrutura de bandas do  $\gamma$ -grafino calculada usando o método TB.  $E_F$  é a energia de Fermi. A definição dos pontos  $\Gamma$ ,  $M$  e  $K$  está apresentada na figura A.3.

Para testarmos se a aproximação TB usada aqui é adequada para o cálculo da estrutura de bandas do plano e, posteriormente para os tubos, realizamos cálculos *ab initio* usando o método do funcional densidade (DFT). Para isso utilizamos o código SIESTA [26] para calcular as bandas do plano de  $\gamma$ -grafino na mesma configuração geométrica adotada no cálculo TB. Adotamos

a aproximação de gradiente generalizado (GGA) com o funcional de correlação e troca Perdew-Burke-Ernzerhof [28]. A Figura A.3 apresenta o resultado desses cálculos. Podemos notar uma boa concordância qualitativa com os resultados TB indicando que a aproximação adotada nos cálculos TB é razoável. Os cálculos com TB são extremamente rápidos e nos permitiram analisar as propriedades eletrônicas de vários tipos de tubos para as três famílias investigadas nesse trabalho.

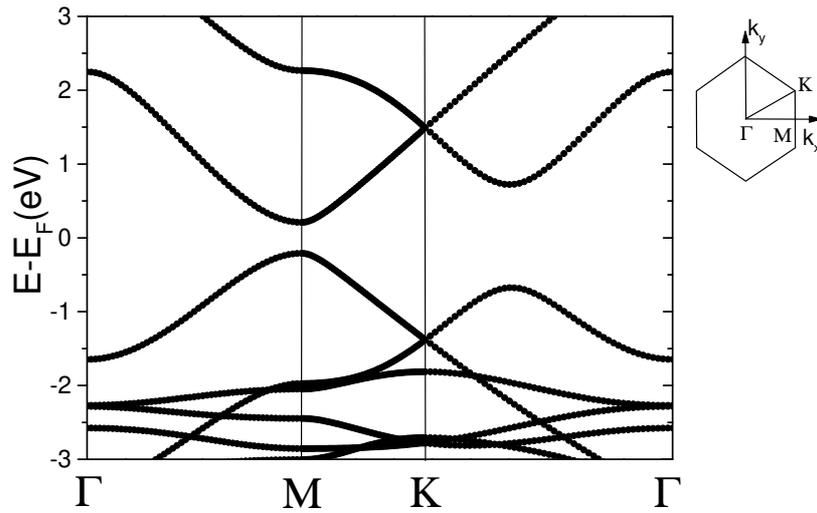


Figura A.3: Estrutura de bandas do  $\gamma$ -grafino calculada pelo método DFT. A primeira zona de Brillouin também é apresentada.

## Apêndice B

# Métodos Quânticos: Teoria do Funcional da Densidade

Nesse apêndice se descreve brevemente a teoria do funcional de densidade (DFT). Maiores detalhes da teoria podem ser encontrados nas referências [108, 109, 110, 111, 112].

O método da DFT é uma alternativa aos métodos *ab initio* baseados nas equações de Hartree-Fock-Roothaan e possui vantagens computacionais como ganho de velocidade de processamento dos cálculos e de memória. Em relação aos métodos semi-empíricos (Apêndice E), o hamiltoniano da DFT é bem definido e não possui aproximações computacionais injustificadas fisicamente. Em princípio, a DFT não possui em sua formulação parâmetros que precisam ser ajustados, sendo assim um método *ab initio*. A formulação do método foi realizada por Hohenberg, Kohn e Sham em trabalhos publicados em 1964 [108] e 1965 [109].

Diferentemente dos métodos Hartree-Fock, onde a função de onda é a entidade básica, na DFT é a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  que exerce o papel mais importante. Para um sistema de  $N$  elétrons sob a influência de um potencial externo  $v(\mathbf{r})$  e repulsão coulombiana, o hamiltoniano, em unidades atômicas, tem a forma

$$H = T + V + U, \tag{B.1}$$

onde  $V = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  é o potencial externo,  $U = 1/2 \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi^*(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$  é o termo coulombiano e  $T$  é a energia cinética.  $v(\mathbf{r})$  é o potencial resultante de  $M$  núcleos distribuídos espacialmente. É fácil entendermos que, conhecido  $v(\mathbf{r})$  então  $n(\mathbf{r})$  é um funcional de  $v$ , ou seja,  $n(\mathbf{r}) = n[v(\mathbf{r})]$ . Hohenberg e Kohn demonstraram que o inverso também se aplica, isto é, que  $v(\mathbf{r}) = v[n(\mathbf{r})]$ . Assim, como  $n$  determina  $v$  então conseqüentemente  $n$  determina o hamiltoniano  $H$  e, portanto qualquer propriedade molecular  $\Theta$  é um funcional da densidade eletrônica, ou seja,  $\Theta = \Theta[n(\mathbf{r})]$ .

Definindo o funcional de energia para um dado  $v(\mathbf{r})$

$$E_v[n] \equiv \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n], \quad (\text{B.2})$$

que, para o  $n(\mathbf{r})$  correto, ele se iguala à energia do estado fundamental  $E$  do sistema. Hohenberg e Kohn [108] mostraram que  $E_v[n]$  tem seu valor mínimo quando a densidade eletrônica é a correta para o  $v(\mathbf{r})$  dado quando o vínculo de que o número de partículas é fixo.  $F$  é denominado de funcional universal no sentido de ele não depende de  $v$  mas somente de  $n$ , sendo expresso por

$$F[n] = T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{B.3})$$

$$= T[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[n(\mathbf{r})], \quad (\text{B.4})$$

onde  $V_{ee}[n]$  representa todos os efeitos de interação elétron-elétron, incluindo a repulsão clássica (segundo termo de (B.4)) e quânticos (energia de troca e correlação  $E_{XC}[n]$ ).  $T[n]$  corresponde à energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes de densidade  $n(\mathbf{r})$ .

A energia do estado fundamental do sistema é obtida determinando a densidade de carga que minimiza  $E_v[n(\mathbf{r})]$  para a condição de que o número de partículas  $N$  seja dado, ou seja,

$$\frac{\partial E_v[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} = 0, \quad (\text{B.5})$$

com

$$N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (\text{B.6})$$

O resultado dessa minimização leva à [109]

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[n(\mathbf{r}); \mathbf{r}]\psi_i = \epsilon_i\psi_i, \quad (\text{B.7})$$

onde

$$V_{eff}[n(\mathbf{r}); \mathbf{r}] = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}[n(\mathbf{r})], \quad (\text{B.8})$$

e

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (\text{B.9})$$

O primeiro termo de (B.8) corresponde ao potencial externo, o segundo termo ao potencial clássico coulombiano e o terceiro ao potencial de troca e correlação.  $\psi_i$  são os orbitais de Kohn-Sham. Na representação de Kohn-Sham, o potencial  $V_{XC}$  é definido como a derivada funcional da energia total de correlação e troca

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n}. \quad (\text{B.10})$$

As equações em (B.7) são chamadas de equações de Kohn-Sham e são resolvidas auto consistentemente para se determinar  $n(\mathbf{r})$ : considera-se um  $n(\mathbf{r})$  inicial, determina-se  $V_{eff}$  e encontra o novo  $n(\mathbf{r})$  com (B.7) e (B.9).

A metodologia apresentada acima tem suas bases nos métodos de Hartree (Apêndice E) sendo que a principal diferença é que a metodologia da DFT inclui os efeitos de correlação eletrônica explicitamente. A qualidade dos resultados obtidos é função principalmente do tipo do operador  $V_{XC}$  utilizado. Uma variedade grande de técnicas dentro da DFT têm surgido na literatura para a representação desse termo. A aproximação mais simples para o termo de correlação e troca foi proposta por Kohn e Sham [109] em 1965 e é conhecida por aproximação da densidade local (LDA - *Local Density Approximation*). Eles mostraram que se  $n$  varia lentamente com a posição, isto é, cada região da molécula comporta-se como o gás uniforme de elétrons, tem-se então

$$E_{XC}^{LDA} = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r}, \quad (\text{B.11})$$

onde  $\varepsilon_{xc}$  é a energia de troca e correlação por partícula do gás de elétrons de densidade  $n$  associada ao potencial LDA

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r})\frac{\partial\varepsilon_{xc}[n]}{\partial n(\mathbf{r})}. \quad (\text{B.12})$$

O termo  $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$  pode ser escrito como a soma das partes de troca e correlação

$$\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(n(\mathbf{r})) \quad (\text{B.13})$$

onde

$$\varepsilon_x(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (n(\mathbf{r}))^{1/3}. \quad (\text{B.14})$$

A parte referente à correlação,  $\varepsilon_c(n(\mathbf{r}))$ , foi calculada por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) [113] e foi expressa em um forma bastante complicada em função de  $n$ . Assim,

$$\varepsilon_c(n(\mathbf{r})) = \varepsilon_c^{VWN}(n(\mathbf{r})). \quad (\text{B.15})$$

O funcional LDA sofre sérios problemas quando aplicado a sistemas reais de interesse que não se comportam como um gás homogêneo. Devido a isso, tentativas para melhorar a aproximação LDA têm sido feitas introduzindo-se as chamadas correções não-locais, importantes por exemplo nas previsões energéticas de reações químicas. Nas aproximações que consideram correções não-locais, as energia de troca e correlação são escritas da forma

$$E_{XC} = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \dots)d\mathbf{r}, \quad (\text{B.16})$$

onde agora esta depende das variações de  $n$  com a posição. O funcional  $E_{XC}$  é também usualmente dividido nas partes de correlação e troca, as quais são modeladas separadamente utilizando considerações teóricas do comportamento da densidade em várias situações extremas, e freqüentemente algum parâmetro empírico é introduzido. Um exemplo dessas aproximações é a determinada por Perdew e Wang [114], conhecida por aproximação generalizada do gradiente (GGA - *Generalized Gradient Approximation*), sendo dada por

$$E_X^{GGA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int (n(\mathbf{r}))^{4/3} \beta(s) d\mathbf{r}, \quad (\text{B.17})$$

onde  $\beta(s) = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{1/15}$  com  $s = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_F n(\mathbf{r})}$  e  $k_F = [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3}$ .

## Apêndice C

# Análise de soluções simétricas e assimétricas em sistemas unidimensionais

O objetivo desse apêndice é justificar as hipóteses utilizadas no capítulo 2. Uma dessas hipóteses envolvia a consideração de uma distribuição uniforme de carga ao longo do nanotubo, a partir da qual se extraía as respostas mecânicas induzidas pela injeção de tal carga. A outra hipótese era que a análise a baixas temperaturas ainda permitia o uso da distribuição homogênea de carga ao longo do tubo.

Para alcançar esse objetivo, procedemos da seguinte maneira. Inicialmente faremos a análise de duas cadeias lineares de átomos conectadas e com interação elétron-fônon fraca à temperatura  $T = 0$  na aproximação adiabática. Isso seria para introduzirmos a idéia de soluções assimétricas e simétricas e mostrar que, aumentando o valor da carga injetada, ocorre uma transição assimétrica  $\rightarrow$  simétrica. Após isso, faremos a generalização para o caso de um tubo, encontrando a dependência da concentração crítica para a transição com o diâmetro do tubo.

Como é bem conhecido, sistemas unidimensionais com interação elétron-fônon são instáveis quanto à formação de estados polarônicos. Dessa forma, poderíamos esperar que as soluções simétricas, que representariam soluções uniformes, poderiam se transformar em soluções polarônicas (não uniformes). No entanto, mostraremos com a análise de temperaturas finitas que, após certa temperatura, as soluções simétricas são estáveis, não levando à estados polarônicos. Finalmente, estimaremos que, para o caso dos nanotubos de  $\gamma$ -grafino, essa temperatura de transição é baixa. Isso nos levou a considerar uma análise de  $T = 0$  para o estudo de deformações mecânicas induzidas por carga nesses tubos.

## C.1 Análise para $T = 0$

### C.1.1 Soluções estáveis

A análise aqui é feita considerando um sistema à temperatura zero ( $T = 0$ ) de duas cadeias lineares conectadas. Nesse caso, quando  $n$  elétrons por átomo forem inseridos no sistema, eles ocuparão os estados de menor energia com vetor de onda até o vetor de onda de Fermi  $k_F = fn$ , onde  $f = \pi/2a$ .

Utilizaremos uma dispersão de bandas de energia parabólica, ou seja,

$$\epsilon_1(k) = k^2/2m_1 - \alpha x_1 \quad (\text{C.1})$$

e

$$\epsilon_2(k) = k^2/2m_2 - \alpha x_2, \quad (\text{C.2})$$

onde  $\alpha$  é a constante de acoplamento elétron-fônon da cadeia e  $x_1$  e  $x_2$  correspondem às deformações das ligações das cadeias 1 e 2, respectivamente ( $k_B = \hbar = 1$ ). Definindo as seguintes energias  $\lambda = f^2/2m_1$  e  $\beta\lambda = f^2/2m_2$  ( $0 < \beta < 1$ ), a energia total do sistema, composta pela soma das energias eletrônica e elástica, é dada por

$$E = -\alpha(x_1 n_1 + x_2 n_2) + \lambda n_1^3/3 + \beta\lambda n_2^3/3 + K(x_1^2 + x_2^2)/2, \quad (\text{C.3})$$

sendo  $K$  a constante elástica.

Dada uma energia de Fermi inicial  $E_F^0$  podemos determinar a concentração total de elétrons no sistema por

$$n = n_1^{(0)} + n_2^{(0)} = \left( \frac{1 + \sqrt{\beta}}{\sqrt{\beta}} \right) \sqrt{E_F^0/\lambda}. \quad (\text{C.4})$$

Essa concentração eletrônica total no sistema fará a rede se distorcer para minimizar a energia total, levando à novas concentrações  $n_1$  and  $n_2$  em cada banda. Como a nova energia de Fermi  $E_F$ , devida agora às essas novas concentrações, deve ser a mesma em ambas as bandas, teremos que

$$E_F + \alpha x_1 = \lambda n_1^2, \quad E_F + \alpha x_2 = \beta\lambda n_2^2, \quad (\text{C.5})$$

de forma que

$$\alpha w = \lambda(n_1^2 - \beta n_2^2)/2, \quad (\text{C.6})$$

$$E_F = \lambda(n_1^2 + \beta n_2^2)/2 - \alpha z. \quad (\text{C.7})$$

onde  $z = (x_1 + x_2)/2$  e  $w = (x_1 - x_2)/2$ .

Utilizando  $w$  e  $z$ , a energia total pode ser reescrita como

$$E = -\alpha n z + \alpha w(n_2 - n_1) + \lambda(n_1^3/3 + \beta n_2^3/3) + K(w^2 + z^2). \quad (\text{C.8})$$

Estamos interessados em encontrar os valores das novas concentrações  $n_1$  e  $n_2$  que minimizem  $E$ , com o vínculo de que a distribuição total e constante seja  $n = n_1 + n_2$ .  $w$  é determinado completamente por  $n_1$  e  $n_2$  mas  $z$  não. Então, o primeiro passo é determinar o valor de  $z$  que minimiza  $E$ . Esse valor é facilmente obtido e é  $\alpha n/2K$ . Substituindo esse valor em (C.8) obtém-se

$$E = -gn^2/4 + \lambda\{(n_2 - n_1 + (n_1^2 - \beta n_2^2)\lambda/2g)(n_1^2 - \beta n_2^2)/2 + (n_1^3 + \beta n_2^3)/3\}. \quad (\text{C.9})$$

É importante mencionar que  $\lambda$  representa o custo energético associado à energia cinética do elétron enquanto  $g \equiv \alpha^2/K$  é o ganho em energia devido a relaxação causada pela interação elétron-fônon.

Utilizando a seguinte definição

$$n_1 = nx^2, \quad n_2 = ny^2, \quad (\text{C.10})$$

podemos reescrever (C.9) como

$$E = -gn^2/4 + \lambda n^3\{(y^2 - x^2 + (x^4 - \beta y^4)\lambda n/2g)(x^4 - \beta y^4)/2 + (x^6 + \beta y^6)/3\}. \quad (\text{C.11})$$

que deve ser minimizada sujeita ao vínculo  $x^2 + y^2 = 1$ . Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange, a função que agora temos que minimizar é

$$\tilde{E} = E - \gamma(x^2 + y^2 - 1). \quad (\text{C.12})$$

onde  $\gamma$  é o multiplicador de Langrange. A minimização de  $\tilde{E}$  leva à

$$x\{x^4 + (y^2 - x^2 + (x^4 - \beta y^4)\lambda n/2g)x^2 + (x^4 - \beta y^4)(\lambda n x^2/g - 1)/2 - \gamma\} = 0, \quad (\text{C.13})$$

$$y\{\beta y^4 - (y^2 - x^2 + (x^4 - \beta y^4)\lambda n/2g)\beta y^2 - (x^4 - \beta y^4)(\lambda n \beta y^2/g - 1)/2 - \gamma\} = 0. \quad (\text{C.14})$$

Dessas equações, podemos facilmente ver que o caso assimétrico ( $x = 0, y \neq 0$  ou  $x \neq 0, y = 0$ ), onde somente uma das bandas é preenchida, é um extremo. Para analisarmos o caso simétrico,  $x, y \neq 0$ , faz-se (C.13)=(C.14), o que resulta em

$$\frac{\lambda n}{g}(x^4 - \beta y^4) - (x^2 - y^2) = 0, \quad (\text{C.15})$$

e, utilizando o vínculo  $y^2 = 1 - x^2$ , obtemos que

$$x^4(1 - \beta) + (\beta - g/n\lambda)(2x^2 - 1) = 0. \quad (\text{C.16})$$

É fácil de notar que quando  $\beta = 1$  ( $\lambda_1 = \lambda_2$ ) a solução de (C.16) é o caso simétrico ( $x^2 = y^2 = 1/2$ ), e conseqüentemente as cargas se distribuem igualmente em cada banda ( $n_1 = n_2 = n/2$ ).

De agora em diante utilizaremos o fator de massa anisotrópico  $\mu \equiv m_2/m_1$  ( $1 < \mu < \infty$ ) que se relaciona com  $\beta$  através de  $\mu = 1/\beta$ . Assim, para os outros casos ( $\lambda_1 \neq \lambda_2$ ) teremos

(i)  $n \leq g/\lambda$

$$x^2 = \frac{1}{\mu - 1} \left( \frac{\mu g}{\lambda n} - 1 \right) \left\{ 1 \pm \sqrt{\mu \frac{1 - g/\lambda n}{1 - \mu g/\lambda n}} \right\}. \quad (\text{C.17})$$

Um análise de (C.11) e (C.17) indica que ambas as soluções correspondem ao caso assimétrico.

(ii)  $n > g/\lambda$

$$x^2 = \frac{1}{\mu - 1} \left( \frac{\mu g}{\lambda n} - 1 \right) \left\{ 1 - \sqrt{\mu \frac{1 - g/\lambda n}{1 - \mu g/\lambda n}} \right\}. \quad (\text{C.18})$$

Nesse caso, para  $g/\lambda < n < \mu g/\lambda$  a solução leva à situação assimétrica enquanto, para  $n > \mu g/\lambda$ , uma situação “quasi-simétrica” é obtida. Os limites dessa situação pode ser vista analisando a solução para  $n \gg g/\lambda$ , ou seja,

$$x_{(n \rightarrow \infty)}^2 = \frac{\sqrt{\mu} - 1}{\mu - 1}, \quad (\text{C.19})$$

de onde podemos ver claramente que

$$\lim_{\mu \rightarrow 1} x_{(n \rightarrow \infty)}^2 = 1/2. \quad (\text{C.20})$$

O limite (C.19) corresponde à razão  $n_1^{(0)}/n$ . Assim, para o caso “quasi-simétrico” (ou simétrico se  $\mu = 1$ ), a carga ótima em cada banda seria precisamente sua carga inicial.

A conclusão física dessa análise é que para concentrações baixas, elétrons vão preferir ficar em somente uma banda já que o ganho de energia pela relaxação da rede (termo  $g$ ) é mais importante. No entanto, após uma certa concentração crítica, o termo de energia cinética (termo  $\lambda$ ) se torna mais forte e a distribuição eletrônica em ambas as bandas é preferida.

### C.1.2 Dependência do diâmetro do tubo

Apresentaremos nessa seção a determinação da dependência da concentração crítica para a transição assimétrica→simétrica com o diâmetro do tubo. Isso foi importante para a análise e determinação de que as soluções simétricas são as mais estáveis para o caso dos nanotubos de  $\gamma$ -grafino. Para  $T = 0$ , o número de elétrons  $N_e$  por unidade de comprimento  $L$  é dado por

$$\frac{N_e}{L} = n_l = 2 \int_{-k_F}^{k_F} \frac{dk}{2\pi}, \quad (\text{C.21})$$

e portanto

$$k_F = \frac{\pi}{2} n_l. \quad (\text{C.22})$$

Assim, o número de elétrons por átomo  $n$  será

$$n = \frac{N_e}{N_u N_c} = \frac{n_l L}{N_u N_c} = \frac{n_l a}{N_c}, \quad (\text{C.23})$$

e

$$k_F = \left( \frac{N_c \pi}{2a} \right) n = \tilde{f} n, \quad (\text{C.24})$$

onde  $N_u$  é o número total de células unitárias,  $N_c$  o número de átomos em cada célula do tubo e  $a$  é o comprimento da célula unitária. Para o caso de 1 cadeia  $N_c = 1$  e  $\tilde{f} = f$ . Por outro lado, para nanotubos de carbono convencionais [30],

$$N_c = 4C_h^2/d_R, \quad (\text{C.25})$$

portanto

$$\tilde{f} = \frac{2\pi C_h^2}{ad_R}, \quad \lambda = \tilde{f}^2/2m, \quad (\text{C.26})$$

e

$$\lambda n/g = n/n_{crit} = \frac{2}{m} \left( \frac{\pi C_h^2}{ad_R} \right)^2 \frac{K}{\alpha^2} n. \quad (\text{C.27})$$

Logo, a transição assimétrica  $\rightarrow$  simétrica acontecerá quando

$$n > n_{crit} = \frac{m\alpha^2}{2K} \left( \frac{ad_R}{\pi C_h^2} \right)^2 \quad (\text{C.28})$$

e desde que  $ad_R = \sqrt{3}a_0 C_h$  e  $C_h = \pi d_t/a_0$  ( $d_t$  é o diâmetro do tubo), a carga crítica para a transição  $n_{crit}$  tem a seguinte dependência com o diâmetro

$$n_{crit} \sim 1/d_t^2. \quad (\text{C.29})$$

## C.2 Análise para $T \neq 0$

### C.2.1 Caso de uma cadeia

Analisaremos aqui o efeito da temperatura inicialmente para o caso de uma cadeia. Por simplicidade utilizaremos  $k_B = \hbar = 1$  e  $a = 1$  com  $g = \alpha^2/K$ ,  $\lambda = \pi^2/8m$ . O intuito aqui é determinar regiões de temperatura e de densidade de carga onde soluções uniformes (distribuição homogênea de carga ao longo da cadeia) são estáveis. Fora dessas regiões, soluções não-uniformes (distribuição não-homogênea de carga) seriam estáveis, permitindo a formação de polarons.

A banda de energia tem a forma

$$\epsilon(k) = \mu_0(x) + \epsilon_k, \quad (\text{C.30})$$

onde  $\mu_0(x) = -\alpha x$  e  $\epsilon_k = k^2/2m$ .

Para determinarmos a estabilidade das soluções uniformes para o caso de uma cadeia, analisaremos aqui a pressão  $P$  do sistema. Pressões negativas significarão que o sistema tende a se encolher, preferindo formar fases densas (polarons). Isso ocorreria pois não existiriam forças que previnam que isto aconteça.

Nosso ponto de partida é a energia livre de Helmholtz  $F$ , da qual podemos determinar a pressão através de  $P = -\partial F/\partial L$ . Para um dado  $x$ ,  $F$  é determinada por

$$F(x) = \mu(x)N + \Omega(x), \quad (\text{C.31})$$

onde  $N$  é o número de elétrons,  $\mu(x) = \mu_0(x) + \mu'$  é o potencial químico e  $\Omega$  é o grande potencial termodinâmico. De agora em diante todas as quantidades com primo significarão aquelas onde nenhuma interação com a rede foi considerada ( $\alpha = K = 0$ ). Para um dado  $N$ , ou para uma densidade  $n = N/L$ , o potencial químico  $\mu'$  é obtido de

$$N = 2 \sum_k \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_k - \mu')/T}}, \quad (\text{C.32})$$

que pode ser reescrito no limite contínuo como

$$n = \sqrt{\frac{T}{\lambda}} \int_0^\infty \frac{dy}{1 + e^{y^2} e^{-\mu'/T}}. \quad (\text{C.33})$$

O grande potencial termodinâmico  $\Omega$  é dado por

$$\Omega = L \frac{Kx^2}{2} + \Omega', \quad (\text{C.34})$$

onde, da estatística de Fermi-Dirac,

$$\Omega' \equiv -T \sum_k \ln \left[ 1 + e^{-(\epsilon_k - \mu')/T} \right], \quad (\text{C.35})$$

e após efetuar a somatória ele se reduz a

$$\Omega' = -2L \sqrt{\frac{T^3}{\lambda}} \int_0^\infty \frac{y^2 dy}{1 + e^{y^2} e^{-\mu'/T}}. \quad (\text{C.36})$$

Minimizando  $F$  com relação à  $x$  obtém-se que o ótimo  $F$  é dado por

$$F = -\frac{gN^2}{2L} + F', \quad (\text{C.37})$$

com  $F' = \mu'N + \Omega'$ , e finalmente

$$P = -\frac{gN^2}{2L^2} - \frac{\Omega'}{L}, \quad (\text{C.38})$$

ou

$$P = -\frac{gn^2}{2} + 2\sqrt{\frac{T^3}{\lambda}} \int_0^\infty \frac{y^2 dy}{1 + e^{y^2} e^{-\mu'/T}}. \quad (\text{C.39})$$

É interessante expressar todas as quantidades em termos de  $n_c \equiv 3/4 g/\lambda$  e  $E_b \equiv 3/16 g^2/\lambda$ , onde  $n_c$  é a densidade que uma gota estável de carga teria em  $T = 0$  e  $P = 0$  de forma que, para  $n > n_c$ , teríamos a situação onde as gotas começariam a se sobrepor.  $E_b$  tem o significado da energia de ligação do polaron também em  $T = 0$ . Resolvendo (C.33) e (C.39) obtém-se os resultados apresentados na Figura C.1. A Figura C.2 apresenta o diagrama de fase para caso de uma cadeia e mostra as regiões onde temos estabilidade/instabilidade das soluções uniformes. Da Figura C.2 podemos extrair que a temperatura necessária para destruir soluções não-uniformes é  $T \gtrsim 0.62E_b$ . Assim vemos que a temperatura necessária para estabilizar soluções uniformes é da ordem de  $E_b$ .

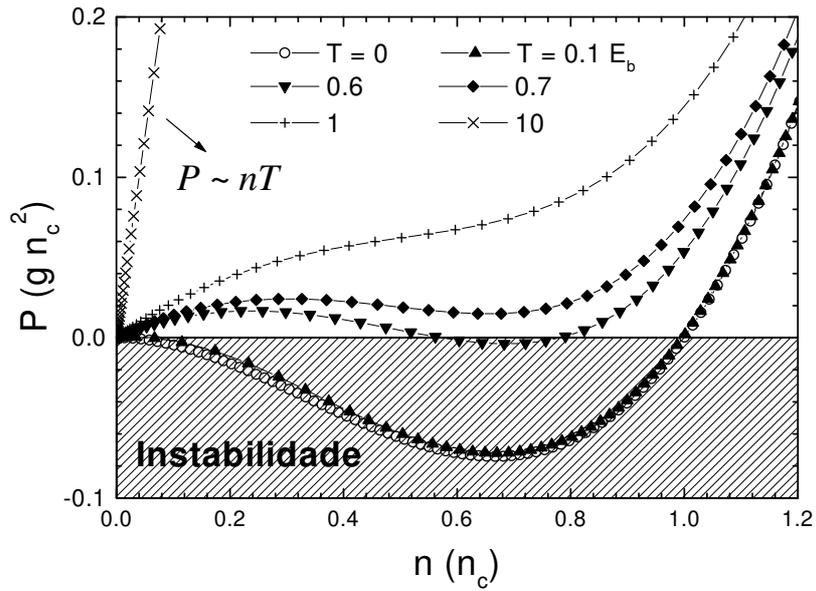


Figura C.1: Pressão para o caso de uma cadeia como função da carga total para várias temperaturas.

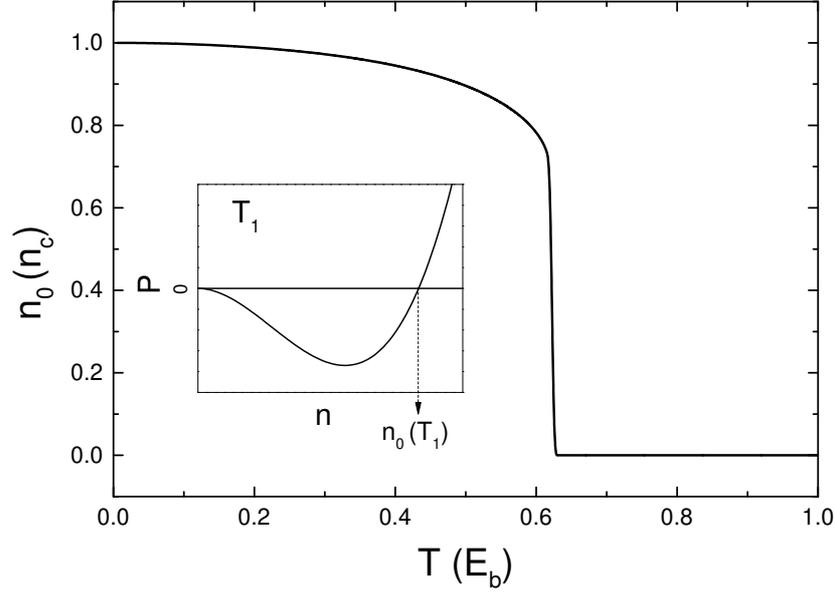


Figura C.2: Diagrama de fase para o caso de uma cadeia ( $n_0(T)$ ). O gráfico interno apresenta a definição de  $n_0(T)$ . Para temperaturas quando  $n_0(T) \neq 0$ , o sistema apresenta estabilidade para soluções não-uniformes (polarons), caso contrário, soluções uniformes prevalecem.

### C.2.2 Caso de duas cadeias

As bandas de energia são dadas agora por

$$\epsilon_1(k) = -\alpha x + \epsilon_k, \quad (\text{C.40})$$

$$\epsilon_2(k) = \alpha x + \epsilon_k, \quad (\text{C.41})$$

onde  $\epsilon_k = k^2/2m$ . Como foi feito para o caso de uma cadeia, também escreveremos a energia livre de Helmholtz  $F$ , considerando as bandas de energia  $\epsilon_1(k)$  e  $\epsilon_2(k)$ ,

$$F(x) = \mu N + \Omega_1 + \Omega_2 + L \frac{Kx^2}{2}, \quad (\text{C.42})$$

ou escrevendo-a por átomo

$$f(x) = f^0(n_1) + f^0(n_2) + \alpha x(n_2 - n_1) + Kx^2/2, \quad (\text{C.43})$$

onde  $f^0$  é a energia livre de um gás de elétrons usual e as cargas em cada banda são obtidas com  $f^0(n_{1,2}) = f^0(\mu \pm \alpha x)$  e  $n_{1,2}(x) = \tilde{n}(\mu \pm \alpha x)$ , com a carga total dada por

$$n = n_1 + n_2. \quad (\text{C.44})$$

e

$$f^0(\mu) = \sqrt{\frac{T^3}{\lambda}} \int_0^\infty \frac{y^2 dy}{1 + e^{y^2} e^{-\mu/T}} \quad (\text{C.45})$$

e

$$\tilde{n}(\mu) = \sqrt{\frac{T}{\lambda}} \int_0^\infty \frac{dy}{1 + e^{y^2} e^{-\mu/T}}. \quad (\text{C.46})$$

Como estamos interessados no estudo da estabilidade de soluções simétricas ( $n_1 = n_2 = n/2$ ) podemos expandir  $f^0(n_1)$  e  $f^0(n_2)$  considerando  $n_1 = n/2 + \delta n$  e  $n_2 = n/2 - \delta n$  com  $\delta n \ll 1$ . Isso nos leva à

$$f = 2f^0(n/2) + \gamma \delta n^2 [\gamma/g - 1], \quad (\text{C.47})$$

onde

$$\gamma = \left( \frac{\partial \mu}{\partial \tilde{n}} \right)_{\tilde{n}=n/2} > 0 \quad (\text{C.48})$$

Para se ter estabilidade, devemos satisfazer a condição  $\gamma/g - 1 > 0$  ou  $\gamma > g$  de forma que  $f$  seja uma parábola de concavidade para cima. Portanto,  $\gamma$  pode ser considerado o parâmetro de estabilidade.

A Figura C.3 apresenta o comportamento de  $\gamma$  como função de  $n$  e  $T$ . Como vemos, a estabilidade de soluções simétricas é atingida para  $T > E_b$  (ou mais precisamente para  $T \gtrsim 0.82E_b$ , veja o gráfico interno da Figura C.3). Unindo esse resultado com a conclusão da seção anterior, onde se mostrou que distribuições uniformes são estáveis também para  $T > E_b$ , podemos ver que para  $T > E_b$  as soluções simétricas são uniformes, ou seja, distribuições iguais nas bandas são uniformes.

Cálculos realizados em nanotubos [40, 115] estimaram a temperatura de transição como sendo da ordem de 1 K ou ainda menor. Estimando tais temperaturas para o caso do  $\gamma$ -grafino, obtivemos que deveríamos ter  $T \gtrsim 0.1K$ . Devido a isso, realizamos a análise das respostas eletromecânicas em função da carga injetada nos tubos de  $\gamma$ -grafino considerando formalmente  $T = 0$  e soluções simétricas para a distribuição dos elétrons injetados nas bandas com distribuições eletrônicas uniformes ao longo dos nanotubos.

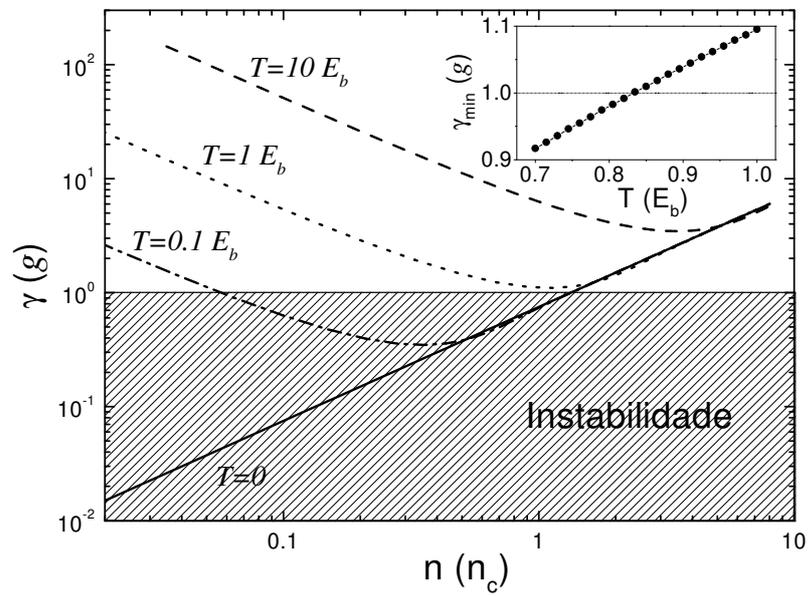


Figura C.3: Comportamento de  $\gamma$  como função da carga injetada para diferentes temperaturas. A região de instabilidade das soluções simétricas também é apresentada. O gráfico interno apresenta o valor mínimo de  $\gamma$  ( $\gamma_{min}$ ) como função da temperatura na região de transição instabilidade/estabilidade.

## Apêndice D

# Métodos Clássicos: Dinâmica Molecular

Apresentaremos nesse apêndice uma descrição simplificada da metodologia de dinâmica molecular. O estudo dos movimentos de um sistema de  $N$  átomos por simulação pode ser feito pela técnica de dinâmica molecular. Quando efeitos quânticos são importantes para a descrição do sistema como por exemplo em reações químicas, uma dinâmica molecular quântica deve ser empregada. Por outro lado, quando esses efeitos não se mostram essenciais para a descrição do sistema, as equações da dinâmica clássica são adequadas.

Para o caso clássico, o estado microscópico do sistema pode ser especificado através das posições e dos momentos dos átomos que o constituem. A hamiltoniana é então descrita pela soma das energias cinética  $T$  e potencial  $V$ , ou seja,

$$H(\{\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i\}) = T(\{\mathbf{p}_i\}) + V(\{\mathbf{q}_i\}), \quad (\text{D.1})$$

onde  $\{\mathbf{q}_i\} = \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N$  e  $\{\mathbf{p}_i\} = \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$  são as coordenadas e momentos generalizados, respectivamente.

A energia cinética tem a forma:

$$T(\{\mathbf{p}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_i}, \quad (\text{D.2})$$

com  $m_i$  sendo a massa do átomo  $i$ .

A energia potencial para um sistema molecular clássico pode ser expresso como a soma de termos de interação entre átomos ligados ( $V_L$ ) e não ligados ( $V_{NL}$ ) tal que as coordenadas cartesianas  $\mathbf{r}_i$

podem ser utilizadas como as coordenadas generalizadas, ou seja,

$$V(\{\mathbf{r}_i\}) = V_L(\{\mathbf{r}_i\}) + V_{NL}(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (\text{D.3})$$

O termo  $V_L$  é geralmente composto por termos envolvendo a ligação ( $V_{lig}$ ), os ângulos entre ligações consecutivas ( $V_{ang}$ ), diedrais ( $V_d$ ) e de inversão ( $V_{inv}$ ) entre os átomos. Esses termos podem apresentar, por exemplo, as seguintes expressões

$$V_L = V_{lig} + V_{ang} + V_d + V_{inv} \quad , \quad (\text{D.4})$$

onde

$$V_{lig} = \sum_{i=1}^{N_d} K_i^d (d_i - d_i^0)^2, \quad (\text{D.5})$$

$$V_{ang} = \sum_{i=1}^{N_\theta} K_i^\theta (\theta_i - \theta_i^0)^2, \quad (\text{D.6})$$

$$V_d = \sum_{i=1}^{N_\phi} K_i^\phi (\phi_i - \phi_i^0)^2, \quad (\text{D.7})$$

$$V_{inv} = \sum_{i=1}^{N_\chi} K_i^\chi [1 + \cos(n_i \chi_i - \chi_i^0)]. \quad (\text{D.8})$$

Essas expressões, bem como o valor dos parâmetros, dependem do campo de força utilizado.

O potencial para as interações entre átomos não ligados é descrito pelos potenciais de van der Waals ( $V_{vdW}$ ) e eletrostático ( $V_{Coul}$ )

$$V_{NL} = V_{vdW} + V_{Coul}, \quad (\text{D.9})$$

onde

$$V_{vdW} = \sum_i \sum_{j>i} \left[ \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right], \quad (\text{D.10})$$

$$V_{Coul} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (\text{D.11})$$

As equações que descrevem a evolução temporal do sistema são obtidas a partir das equações de Hamilton:

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (\text{D.12})$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i}, \quad (\text{D.13})$$

que levam às equações de movimento de Newton:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i, \quad (\text{D.14})$$

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \equiv G[\mathbf{r}_i(t), t]. \quad (\text{D.15})$$

A dinâmica molecular consiste portanto na resolução numérica das equações (D.14) e (D.15). Existem vários algoritmos para fazer essa resolução, no entanto exemplificaremos aqui utilizando o mais simples deles - o algoritmo de Verlet [116]. Mais detalhes desse algoritmo e de dinâmica molecular podem ser vistos em [112]. O algoritmo de Verlet é derivado somando as expansões de Taylor para  $\mathbf{r}_i$  em  $t \pm \Delta t$  sobre  $t$ , ou seja,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 G[\mathbf{r}_i(t), t] + O(\Delta t^4). \quad (\text{D.16})$$

Os momentos são dados por

$$\frac{\mathbf{p}_i(t)}{m_i} = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2). \quad (\text{D.17})$$

Sempre precisa-se dos dois últimos valores de  $\mathbf{r}_i$  para determinar o seguinte. Como temos as posições  $\mathbf{r}_i(0)$  e velocidades  $\mathbf{v}_i(0)$  iniciais, aproxima-se  $\mathbf{r}_i(\Delta t)$  por

$$\mathbf{r}_i(\Delta t) = \mathbf{r}_i(0) + \mathbf{v}_i(0)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2} G[\mathbf{r}_i(0), 0] + O(\Delta t^3). \quad (\text{D.18})$$

Com isso, a evolução do sistema fica determinada, permitindo assim que simulações computacionais de tais sistemas sejam realizadas.

## Apêndice E

# Métodos Quânticos: Semi-empíricos

Nesse apêndice é apresentada uma breve introdução à teoria dos métodos semi-empíricos utilizados em Química Quântica. Para isso será descrito inicialmente o desenvolvimento teórico para a obtenção das equações de Hartree-Fock-Roothaan. Em seguida descreveremos os métodos semi-empíricos partindo do ZDO (*Zero Differential Overlap*) e concluindo com o utilizado nesse trabalho, o PM3 (*Parametric Method 3*).

### E.1 Teoria de Campo Auto-Consistente

O tratamento eletrônico de átomos multieletrônicos e moléculas é feito separando-se o movimento eletrônico do nuclear. Essa simplificação do problema é possível devido ao fato de que a aproximação de separar o movimento do núcleo do dos elétrons é razoável (aproximação de Born-Oppenheimer). Ela é razoável pois a massa nuclear é milhares de vezes maior que a dos elétrons fazendo assim com que o movimento nuclear seja muito lento comparado ao dos elétrons. Dessa maneira, podemos supor que os elétrons se ajustam instantaneamente às novas posições do núcleo (ou núcleos como no caso de moléculas), o que permite tratar o problema como se o núcleo estivesse fixo e somente os elétrons, sujeitos ao campo do núcleo, em movimento.

Assim, do hamiltoniano total  $H_{TOT} = H_{EL} + H_{NUCLEAR}$  ( $H_{NUCLEAR}$  é constante para cada configuração), é analisado somente o hamiltoniano eletrônico  $H_{EL}$ , o qual depende somente das coordenadas e momentos dos elétrons. Portanto, é esse hamiltoniano  $H \equiv H_{EL}$  que será analisado ao longo desse apêndice.

Vamos inicialmente tratar o caso mais simples: um átomo de núcleo pontual de carga  $Ze$  com dois elétrons. O Hamiltoniano para esse sistema é dado por

$$H = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}}, \quad (\text{E.1})$$

onde

$$H_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}, \quad (\text{E.2})$$

com  $r_i$  sendo a distância do elétron  $i$  ao núcleo e  $\frac{1}{r_{12}}$  o termo de interação entre os dois elétrons.

É comum se trabalhar com unidades atômicas  $m_e = 1$ ,  $e = 1$  e  $\hbar = 1$  sendo  $1 \text{ Hartree} = \frac{1}{a_0} = 27,212 \text{ eV} = 627.5 \text{ Kcal/mol}$  e  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ .

Se não houvesse o termo de interação, ou seja,  $\frac{1}{r_{12}} \rightarrow 0$ ,  $H$  seria escrito com a soma de operadores monoelétrônicos, de forma que, supondo que a função de onda total seja escrita como:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2), \quad (\text{E.3})$$

onde  $\psi_1(\mathbf{r}_1)$  é a função de onda para o elétron 1 e  $\psi_2(\mathbf{r}_2)$  para o elétron 2, teríamos:

$$H_1\psi_1(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_1\psi_1(\mathbf{r}_1) \quad (\text{E.4})$$

$$H_2\psi_2(\mathbf{r}_2) = \varepsilon_2\psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (\text{E.5})$$

e:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2. \quad (\text{E.6})$$

O trabalho de Hartree baseou-se nessa situação, ou seja, ele modelou o sistema multieletrônico de forma que o Hamiltoniano total fosse escrito como a soma de operadores monoelétrônicos.

Nessa aproximação o elétron 1 é governado pela equação de Schrödinger de uma partícula:

$$H_1^{ef} \psi_1(\mathbf{r}_1) = \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + V(\mathbf{r}_1, \psi_2) \right\} \psi_1(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_1 \psi_1(\mathbf{r}_1), \quad (\text{E.7})$$

onde  $V(\mathbf{r}_1, \psi_2) = e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_2(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|}$  é o potencial de uma distribuição estática de densidade de carga  $e|\psi_2(\mathbf{r}')|^2$  devido ao elétron 2. É importante notar que conhecendo  $\psi_2(\mathbf{r}')$ ,  $V(\mathbf{r}_1, \psi_2)$  depende somente da coordenada do elétron 1.

Analogamente para o elétron 2 temos

$$H_2^{ef} \psi_2(\mathbf{r}_2) = \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} + V(\mathbf{r}_2, \psi_1) \right\} \psi_2(\mathbf{r}_2) = \varepsilon_2 \psi_2(\mathbf{r}_2). \quad (\text{E.8})$$

O conjunto de equações diferenciais acopladas E.7 e E.8 é conhecido como equações de Hartree.

O campo médio devido ao potencial  $V$  e ao de atração do elétron pelo núcleo foi chamado por Hartree de campo auto-consistente [117] pois, como veremos a seguir, este é determinado auto-consistentemente.

A generalização para um sistema de  $N$  elétrons é direta de maneira que as  $N$  equações de Hartree ficam na forma:

$$H_i^{ef} \psi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{E.9})$$

com

$$H_i^{ef} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}_j \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{E.10})$$

sendo  $E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$  e  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N)$ .

A resolução dessas equações, ou seja, a obtenção de  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$  e  $\varepsilon_i$  é feita através de um processo iterativo. Inicialmente considera-se um conjunto  $\{\psi_i(\mathbf{r}_i)\}$  de funções de onda tentativas, as quais são usadas para:

- (i) calcular os potenciais “experimentados” pelos elétrons devido à presença dos demais elétrons do sistema;
- (ii) com os potenciais calculados obtém-se um conjunto de equações de autovalores envolvendo Hamiltonianos de uma partícula, auto-funções e as auto-energias (equações de Hartree);
- (iii) Resolve-se esse conjunto de equações determinando as auto-energias e as novas funções de onda;

Realiza-se uma comparação entre os novos potenciais, calculados com as novas funções de onda, e, se eles forem iguais (ou pelos menos iguais dentro de uma tolerância) aos utilizados inicialmente na iteração, finaliza-se o processo. Caso contrário, o processo é continuado até que se atinja a condição de convergência descrita acima. Além do potencial também é feita uma comparação entre as funções de onda.

O nome auto-consistente vem portanto desse processo onde as funções e os potenciais finais de uma interação devem ser iguais (dentro de uma tolerância), àqueles utilizados para iniciar a interação, para que o cálculo convirja.

A fundamentação teórica das considerações intuitivas de Hartree foi realizada por Slater e Gaunt [118]. Eles obtiveram as equações de Hartree como sendo precisamente as condições de otimização da solução:

$$F\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (\text{E.11})$$

onde:

$$F = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right\} + \sum_{j>i} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{E.12})$$

tendo como solução *aproximada*:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (\text{E.13})$$

A condição de otimização é obtida através do método variacional mantendo as  $N$  condições de normalização das funções  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ . A energia  $E$  a ser minimizada pelo método é dada por:

$$E = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{j>i} \sum_{i=1}^N J_{ij} \quad (\text{E.14})$$

onde:

$$H_i \equiv \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{E.15})$$

e:

$$J_{ij} \equiv \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{|\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{E.16})$$

As integrais  $J_{ij}$  são chamadas de integrais de Coulomb e representam as energias potenciais de interação entre as distribuições de carga, enquanto que as integrais  $H_i$  são os valores esperados do operador de uma partícula do Hamiltoniano  $F$ .

Uma melhoria no formalismo descrito acima foi feita por Slater e Fock [118] através da inclusão do spin eletrônico e da construção da função de onda antisimétrica utilizando o determinante de Slater.

Dessa forma, denotando-se:

$$\phi(x) = \psi(\mathbf{r}) \begin{cases} \alpha \\ \text{ou} \\ \beta \end{cases} \quad (\text{E.17})$$

como as funções spin orbitais e  $x$  como o vetor do espaço quadrimensional das coordenadas espaciais e de spin, teremos que a função de onda total mais simples do sistema de  $N$  elétrons será dada pelo seguinte determinante de Slater:

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{(N!)^{\frac{1}{2}}} \left| \begin{pmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \cdots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \cdots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \cdots & \cdots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \cdots & \cdots & \phi_N(x_N) \end{pmatrix} \right|. \quad (\text{E.18})$$

Onde agora  $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$  é uma função de onda antisimétrica obedecendo assim ao princípio de exclusão de Pauli [119]. Com a função de onda (E.18) e obedecendo às condições de normalização para as funções  $\phi_i(x_i)$ , do Hamiltoniano (E.12) encontra-se:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{j>i} \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (\text{E.19})$$

onde agora:

$$H_i \equiv \int dx \phi_i^*(x) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right\} \phi_i(x), \quad (\text{E.20})$$

$$J_{ij} \equiv \int \int dx dx' \phi_i^*(x) \phi_j^*(x') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \phi_j(x') \phi_i(x), \quad (\text{E.21})$$

e

$$K_{ij} \equiv \int \int dx dx' \phi_i^*(x) \phi_j^*(x') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \phi_i(x') \phi_j(x), \quad (\text{E.22})$$

com a convenção  $\int dx \equiv \sum_{spin} \int d\mathbf{r}$ .

As integrais  $H_i$  e  $J_{ij}$  são equivalentes às Eqs. (E.15) e (E.16). As integrais  $K_{ij}$  são conhecidas como integrais de troca, não possuindo um análogo clássico. O termo de troca surge da inclusão do princípio de Pauli sendo resultado portanto de um efeito quântico.

Reproduzindo o método variacional descrito anteriormente pode-se escrever as equações de Hartree-Fock:

$$\mathfrak{S}_i \phi_i(x_i) = \varepsilon_i \phi_i(x_i), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{E.23})$$

com:

$$\mathfrak{S}_i \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int dx' \phi_j^*(x') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} (1 - P_{ij}) \phi_j(x') \quad (\text{E.24})$$

tal que  $P_{ij} \phi_j(x) \phi_i(x) = \phi_i(x) \phi_j(x)$ .

Obtendo, portanto, as soluções de (E.23), teremos as formas otimizadas dos spin orbitais que tornam  $E_{el}$  (E.19) mínima. Esse resultado não é, no entanto, a solução exata para o sistema, mas sim a melhor solução para uma função de onda total escrita na forma do determinante de Slater.

As autoenergias de (E.23) são escritas como

$$\varepsilon_i = H_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (\text{E.25})$$

A transformação do problema íntegro-diferencial das equações (E.23) para um problema algébrico linear foi feita por Roothaan [117, 120], com a representação dos spin orbitais como uma combinação linear de um conjunto conhecido de funções de uma base, ou seja,

$$\phi_i(x) = \sum_{\alpha=1}^M c_{i\alpha} \chi_{\alpha}(x), \quad (\text{E.26})$$

onde  $M$  é o número de elementos da base.

Para o tratamento de sistemas moleculares, utiliza-se a base como sendo um conjunto de orbitais atômicos. Com essa representação obtém-se

$$H_i \equiv \sum_{\alpha, \beta} c_{i\alpha}^* c_{i\beta} [\alpha | \beta], \quad (\text{E.27})$$

$$J_{ij} \equiv \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \lambda} c_{i\alpha}^* c_{i\beta} c_{j\gamma}^* c_{j\lambda} [\alpha\beta | \gamma\lambda] \quad (\text{E.28})$$

e:

$$K_{ij} \equiv \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \lambda} c_{i\alpha}^* c_{i\beta} c_{j\gamma}^* c_{j\lambda} [\alpha\lambda | \gamma\beta] \quad (\text{E.29})$$

com:

$$[\alpha | \beta] \equiv \int dx \chi_{\alpha}^*(x) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_n \frac{Z_n}{r_n} \right\} \chi_{\beta}(x), \quad (\text{E.30})$$

sendo as integrais de um elétron e:

$$[\alpha\beta | \gamma\lambda] \equiv \int \int dx dx' \chi_{\alpha}^*(x) \chi_{\beta}(x) |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \chi_{\gamma}^*(x') \chi_{\lambda}(x'), \quad (\text{E.31})$$

as integrais de dois elétrons. Tais integrais também são chamadas integrais de 2,3 ou 4-centros, dependendo do número de índices  $\alpha, \beta, \gamma, \lambda$  distintos. O termo  $Z/r$  foi substituído por  $\sum_n Z_n/r_n$

por estarmos agora tratando sistemas moleculares (a soma é calculada sobre todos os átomos do sistema).

Escrevendo a energia total com o uso de (E.27), (E.28) e (E.29) e minimizando-a com relação aos coeficientes, é possível encontrar [120]:

$$\sum_{\beta=1}^M (\mathfrak{S}_{\alpha\beta} - \varepsilon_i S_{\alpha\beta}) c_{i\beta} = 0, \quad \alpha = 1, 2, \dots, M \quad (\text{E.32})$$

onde:

$$\mathfrak{S}_{\alpha\beta} \equiv [\alpha | \beta] + \sum_j \sum_{\gamma\lambda} c_{j\gamma}^* c_{j\lambda} ([\alpha\beta | \gamma\lambda] - [\alpha\lambda | \gamma\beta]) \quad (\text{E.33})$$

e:

$$S_{\alpha\beta} \equiv \int dx \chi_{\alpha}^*(x) \chi_{\beta}(x) \quad (\text{E.34})$$

chamada de integral de recobrimento (*overlap*).

As equações (E.32) são conhecidas como equações de Roothaan-Hall. Para termos soluções não triviais de (E.32) devemos fazer com que:

$$\mathbf{det} (\mathfrak{S}_{\alpha\beta} - \varepsilon_i S_{\alpha\beta}) = 0. \quad (\text{E.35})$$

Com isso encontra-se  $M$  valores de  $\varepsilon$  e conseqüentemente  $M$  conjuntos de coeficientes  $c$  que determinarão os orbitais moleculares. O sistema (E.35) é resolvido auto-consistentemente até se obter os valores desejados dentro de uma tolerância previamente estipulada.

O limite para o método Hartree-Fock para a energia total do sistema é alcançado quando se faz  $M \rightarrow \infty$ . Calculando-se a diferença entre a energia exata do sistema (obtida experimentalmente) e a energia limite do método Hartree-Fock obtém-se a energia de correlação. Tal energia é associada à repulsão instantânea entre os elétrons na molécula, a qual não é considerada na aproximação Hartree-Fock. Em geral, a energia de correlação é da ordem de 1% da energia exata. Embora esse erro seja pequeno para a energia total, ele se torna grande quando se trata de diferenças de energia como por exemplo, em cálculos de ionização e ligação química. Um exemplo é o caso da molécula de água. A energia de correlação para esse caso é de aproximadamente de -975 kJ/mol (=0,5% da energia exata), no entanto, o valor da energia de ligação é aproximadamente -492 KJ/mol. O cálculo da energia de correlação é feito através de métodos de perturbação e de interação de configurações [121].

## E.2 Métodos Semi-empíricos

No tratamento de sistemas moleculares grandes (acima de  $\sim 10$  átomos), o cálculo explícito das integrais de 1 e 2 elétrons torna-se computacionalmente muito custoso. Faz-se então o uso de métodos semi-empíricos, ou seja, de métodos que utilizam valores obtidos experimentalmente para serem utilizados como aproximações dos valores dessas integrais, e/ou utilizam funções mais simples para descrevê-las. Essa metodologia permite tratar sistemas grandes com uma precisão razoável.

A parte de maior consumo de tempo nos métodos que calculam todas as integrais (métodos *ab initio*) para a resolução das equações de Roothaan-Hall é o cálculo do grande número de integrais de repulsão eletrônica  $[\alpha\beta | \gamma\lambda]$ .

Para diminuir esse tempo, várias aproximações são feitas para esses tipos de integrais. Como as integrais de recobrimento  $S_{\alpha\beta}$  possuem valores próximos de zero para  $\alpha \neq \beta$ , a aproximação ZDO (*Zero Differential Overlap*) considera esses valores desprezíveis, impondo assim [122]:

$$S_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}, \quad (\text{E.36})$$

onde  $\delta_{\alpha\beta}$  é a delta de Kronecker. Nessa aproximação

$$[\alpha\beta | \gamma\lambda] = [\alpha\alpha | \lambda\lambda] \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\lambda}, \quad (\text{E.37})$$

de modo que as integrais de 3 e 4 centros são identicamente nulas.

Uma outra aproximação chamada NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) não despreza integrais de recobrimento entre orbitais localizados no mesmo átomo como na aproximação ZDO. Assim, na NDDO temos

$$[\alpha\alpha | \lambda\lambda] \neq 0 \left\{ \left( \begin{array}{l} \text{todos } \alpha \text{ em A} \\ \text{todos } \lambda \text{ em B} \end{array} \right) \right\} \quad (\text{E.38})$$

e

$$[\alpha\beta | \gamma\lambda] \neq 0 \left\{ \left( \begin{array}{l} \alpha \text{ e } \beta \text{ em A ou B} \\ \gamma \text{ e } \lambda \text{ em A ou B} \end{array} \right) \right\}. \quad (\text{E.39})$$

Nesse método consideram-se apenas os elétrons de valência, os quais se movimentam no campo de um caroço fixo (núcleo mais elétrons interiores em camadas fechadas).

Na aproximação MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) [123], os valores das integrais de 1-centro  $[\alpha | \beta]$  e de dois elétrons são obtidos através da associação com valores experimentais de átomos separados. Para as integrais de 2-centros, o produto dos orbitais é representado por um modelo de cargas pontuais. Adota-se também que a integral de 2-centros e um elétron é

proporcional à integral de recobrimento onde a constante de proporcionalidade é um parâmetro ajustável do método.

A energia total da molécula é escrita como

$$E_{TOT}^{mol} = E_{el}^{HF} + V_{nn} \quad (\text{E.40})$$

onde  $V_{nn} = \sum_{A<B} E_N(A, B) = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$  é a energia associada à repulsão entre os caroços dos átomos  $A$  e  $B$ .

Para a MNDO  $E_N(A, B)$  é substituído por

$$E_N^{MNDO}(A, B) = Z_A Z_B [\alpha = s_A, \alpha = s_A | \beta = s_B, \beta = s_B] [1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})] \quad (\text{E.41})$$

onde  $s_{A,B}$  representam as funções atômicas do tipo  $s$  e  $\alpha_A$  e  $\alpha_B$  são parâmetros ajustáveis do modelo.

A determinação dos parâmetros é feita através da comparação dos valores calculados com os conhecidos experimentalmente para a geometria molecular, calor de formação, potencial de ionização e momento dipolar de um número grande de moléculas.

No entanto, o MNDO falha na reprodução das pontes de Hidrogênio. Assim, com o intuito de superar essa falha sem um grande aumento de tempo computacional de cálculo, desenvolveu-se o método AM1 (*Austin Method 1*) [124]. Essa falha é relacionada à superestimativa da repulsão entre os átomos quando estão mais afastados que a distância de van der Waals. A única diferença entre o AM1 e o MNDO está na modificação do termo de repulsão  $V_{nn}$ , ou seja,

$$E_N^{AM1}(A, B) = Z_A Z_B [\alpha = s_A, \alpha = s_A | \beta = s_B, \beta = s_B] [1 + \xi(A) + \xi(B)] \quad (\text{E.42})$$

onde

$$\xi(A) = \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \sum_i k_{Ai} \exp [L_{Ai} (R_{AB} - M_{Ai})^2] \quad (\text{E.43})$$

e

$$\xi(B) = \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum_j k_{Bj} \exp [L_{Bj} (R_{AB} - M_{Bj})^2] \quad (\text{E.44})$$

com  $\alpha_A, \alpha_B, k_{Ai}, k_{Bj}, L_{Ai}, L_{Bj}, M_{Ai}$  e  $M_{Bj}$  sendo os parâmetros ajustáveis. As gaussianas são utilizadas para reduzir a repulsão à distâncias inter-nucleares grandes.

Considerando as mesmas expressões do AM1 e alterando-se a maneira de realizar a otimização dos parâmetros mostrados acima, o método PM3 (*Parametric Method 3*) foi criado [99]. O PM3

usa as derivadas dos valores calculados para as propriedades relacionadas aos parâmetros ajustáveis para determinar os valores otimizados dos mesmos. Ao todo foram otimizados 18 parâmetros para 12 elementos da tabela periódica. Com os parâmetros otimizados a diferença média entre os calores de formação calculados pelo PM3 e os valores experimentais para 657 compostos é de 7.8 kcal/mol. Essa diferença é de 13.9 e 12.7 kcal/mol para os métodos MNDO e AM1, respectivamente [100].

## Apêndice F

# Análise da posição do *gap* em nanotubos de carbono baseados em $\gamma$ -grafino

Os nanotubos de carbono baseados em  $\gamma$ -grafino foram previstos no capítulo 2 de terem a propriedade de possuírem o mesmo valor de *gap* independentemente do diâmetro e da quiralidade. O objetivo desse apêndice é determinar a posição, na primeira zona de Brillouin desses tubos, onde o *gap* aparece. Isso será feito obtendo os pontos de cruzamento das linhas obtidas pelas regras de quantização com os pontos M1, M3 e M5 onde o *gap* do plano de  $\gamma$ -grafino ocorre. Essas linhas são cortes nas bandas do plano e representam as bandas de energia dos tubos.

Qualquer ponto da rede recíproca do plano de  $\gamma$ -grafino pode ser escrito como combinação dos vetores de base da rede recíproca:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\hat{y}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\hat{x} + \frac{\hat{y}}{\sqrt{3}}\right). \quad (\text{F.1})$$

Em particular cada elemento do conjunto  $\mathbf{A}$ , que se refere aos pontos M1, M3 e M5 e seus correspondentes, pode ser escrito dessa forma, assim:

$$\mathbf{M}_1 = \frac{\mathbf{b}_1}{2} + p\mathbf{b}_1 + q\mathbf{b}_2 \quad (\text{F.2})$$

$$= \frac{2\pi}{a}\left(q\hat{x} + (2p + q + 1)\frac{\hat{y}}{\sqrt{3}}\right) \quad (\text{F.3})$$

e

$$\mathbf{M}_{3,5} = \frac{\pi}{a}(\pm\hat{x} + \frac{\hat{y}}{\sqrt{3}}) + p\mathbf{b}_1 + q\mathbf{b}_2 \quad (\text{F.4})$$

$$= \frac{\pi}{a}((2q \pm 1)\hat{x} + (4p + 2q + 1)\frac{\hat{y}}{\sqrt{3}}), \quad (\text{F.5})$$

onde  $p$  e  $q$  são inteiros e o sinal  $+(-)$  corresponde ao ponto  $\mathbf{M}_3(\mathbf{M}_5)$ .

A posição do *gap* nos tubos é determinada pelo cruzamento das linhas de quantização com pelo menos um dos elementos do conjunto  $\mathbf{A}$ . Vimos que todos os tubos apresentam o *gap* no ponto  $\Gamma(\equiv k = 0)$  da zona de Brillouin. Para provarmos isso devemos mostrar que sempre será possível encontrar pontos das linhas de quantização que cruzam pelo menos um dos elementos de  $\mathbf{A}$ . Esses pontos são dados pelo vetor

$$l \mathbf{k}_1 = \frac{l\pi}{ac_h^2}((2n + m)\hat{x} - \sqrt{3}m\hat{y}), \quad (\text{F.6})$$

onde  $l = 0, \dots, N - 1$  com  $N = 2c_h^2/d_R$  ( $d_R = \text{gcd}(-(2m + n), 2n + m)$ ).

Isso equivale dizer que devemos encontrar  $p$  e  $q$  inteiros para algum  $l$  permitido tal que

$$l \mathbf{k}_1 = \mathbf{M}_1 \quad \text{ou} \quad l \mathbf{k}_1 = \mathbf{M}_{3,5}. \quad (\text{F.7})$$

Verificamos também que, para alguns tubos, o *gap* também aparece no ponto  $X(\equiv k = \pm\pi/T, T = \sqrt{3}c_h a/d_R)$ . Assim, para mostrar quais são esses tubos devemos seguir o mesmo procedimento descrito acima porém agora com

$$\mathbf{S} = \mathbf{M}_1 \quad \text{ou} \quad \mathbf{S} = \mathbf{M}_{3,5} \quad (\text{F.8})$$

onde

$$\mathbf{S} = l \mathbf{k}_1 \pm \mathbf{h}, \quad (\text{F.9})$$

com  $\mathbf{h} = \frac{\pi}{T} \frac{\mathbf{k}_2}{|\mathbf{k}_2|}$ ,  $\mathbf{h} \perp l \mathbf{k}_1$ , ou seja,

$$\mathbf{h} = -\frac{\pi d_R}{2ac_h^2}(m\hat{x} + (2n + m)\frac{\hat{y}}{\sqrt{3}}). \quad (\text{F.10})$$

Utilizando essas expressões  $\mathbf{S}$  é dado por

$$\mathbf{S} = \frac{\pi}{ac_h^2}[(2n + m)l \mp \frac{md_R}{2})\hat{x} + (\sqrt{3}ml \pm \frac{(2n + m)d_R}{2\sqrt{3}})\hat{y}]. \quad (\text{F.11})$$

A figura F.1 ilustra essa idéia.

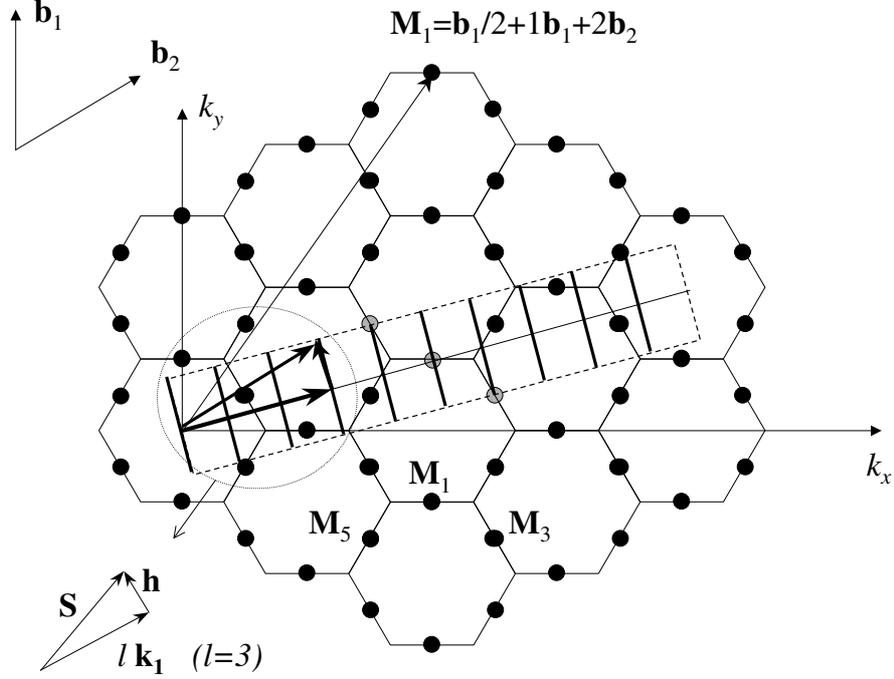


Figura F.1: Espaço recíproco  $(k_x, k_y)$  do plano de  $\gamma$ -grafino. A primeira zona de Brillouin do plano é indicada pelos hexágonos e os pontos de ocorrência do *gap* do plano ( $M_1, M_3$  e  $M_5$ ) por círculos. Um exemplo de um ponto tipo  $M_1$  escrito como combinação de  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  e os vetores  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{h}$  e  $l \mathbf{k}_1$  (para  $l=3$ ) são apresentados. A banda de energia para um tubo está ilustrada pelas linhas cheias dentro do retângulo tracejado. Essas linhas representam cortes na banda de energia do plano. Nesse caso particular, os círculos cinza indicam os pontos onde as linhas cruzam os pontos equivalentes à  $M_1, M_3$  e  $M_5$ , fazendo com que a posição do *gap* do tubo apareça nos pontos  $\Gamma$  e  $X$ .

Resolvendo as expressões (F.7) e (F.8) para  $p$  e  $q$  obtemos

### Ponto $\Gamma$

i.) Cruzando o ponto  $M_1$ :

$$q = \frac{l}{2c_h^2}(2n + m), \quad p = -\frac{1}{2} + \frac{l}{2c_h^2}(2m + n). \quad (\text{F.12})$$

ii.) Cruzando o ponto  $M_{3,5}$ :

$$q = \mp \frac{1}{2} + \frac{l}{2c_h^2}(2n + m), \quad p = \frac{(-1 \pm 1)}{4} - \frac{l}{2c_h^2}(2m + n). \quad (\text{F.13})$$

**Ponto X**

i.) Cruzando o ponto  $\mathbf{M}_1$ :

$$q = \frac{1}{2c_h^2}[(2n + m)l \mp \frac{md_R}{2}], \quad p = -\frac{1}{2} + \frac{1}{4c_h^2}[-2(2m + n)l \mp nd_R]. \quad (\text{F.14})$$

ii.) Cruzando o ponto  $\mathbf{M}_{3,5}$ :

$$q = \mp \frac{1}{2} + \frac{1}{2c_h^2}[(2n + m)l \mp \frac{md_R}{2}], \quad p = \frac{(-1 \pm 1)}{4} + \frac{1}{4c_h^2}[-2(2m + n)l \mp nd_R]. \quad (\text{F.15})$$

Dessas expressões pode se verificar que, dados  $n$  e  $m$ , sempre é possível encontrar um valor de  $l$  dentro dos permitidos tal que  $p$  e  $q$  sejam inteiros. Com esses  $p$  e  $q$  obtidos determina-se a posição do *gap* ( $\Gamma$  e/ou  $X$ ) do tubo. As tabelas F.1 e F.2 apresentam exemplos de alguns tubos com a localização desse *gap*. Um sumário desses resultados foi mostrado na Figura 2.11 do capítulo 2. Os resultados das tabelas indicam novamente que todos os tubos de  $\gamma$ -grafino possuem o mesmo *gap* e mostram a origem das posições desse *gap*. Como exemplo, o tubo (3,2) apresenta o *gap* na posição  $\Gamma$  sendo originário do cruzamento do ponto tipo M1 de coordenadas  $\mathbf{b}_1/2 - 4\mathbf{b}_1 + 4\mathbf{b}_2$  com a linha de quantização de índice 19. Já para o tubo (4,2), o *gap* aparece nos pontos  $\Gamma$  e  $X$  e é devido ao cruzamento dos pontos M1, M3 e M5 com as respectivas linhas de índices 14, 11, 17, 3 e 25.

| TUBO  | $\Gamma$                  | $X$   |
|-------|---------------------------|---|
| (2,2) | M5( $l=2, p=-1, q=1$ )    | M1( $\mathbf{1}, -1, 0$ ), M1( $\mathbf{3}, -1, 1$ ), M3( $\mathbf{1}, 0, 0$ ), M3( $\mathbf{3}, -1, 0$ ) |
| (3,3) | M5( $\mathbf{3}, -1, 1$ ) |   |
| (4,4) | M5( $\mathbf{4}, -1, 1$ ) | M1( $\mathbf{2}, -1, 0$ ), M1( $\mathbf{6}, -1, 1$ ), M3( $\mathbf{2}, 0, 0$ ), M3( $\mathbf{6}, -1, 0$ ) |
| (5,5) | M5( $\mathbf{5}, -1, 1$ ) |   |
| (3,0) | M1( $\mathbf{3}, -1, 1$ ) |   |
| (4,0) | M1( $\mathbf{4}, -1, 1$ ) | M3( $\mathbf{2}, 0, 0$ ), M3( $\mathbf{6}, -1, 1$ ), M5( $\mathbf{2}, -1, 1$ ), M5( $\mathbf{6}, -1, 2$ ) |
| (5,0) | M1( $\mathbf{5}, -1, 1$ ) |   |
| (6,0) | M1( $\mathbf{6}, -1, 1$ ) | M3( $\mathbf{3}, 0, 0$ ), M3( $\mathbf{9}, -1, 1$ ), M5( $\mathbf{3}, -1, 1$ ), M5( $\mathbf{9}, -1, 2$ ) |

Tabela F.1: Pontos de ocorrência do *gap* ( $\Gamma$  e  $X$ ) para alguns tubos armchair e zigzag. Estão indicados o ponto de cruzamento (M1, M3, M5) e sua posição, através de  $p$  e  $q$ , no espaço recíproco do plano de  $\gamma$ -grafino e o índice  $l$  da banda do tubo que cruza esse ponto.

| <b>TUBO</b> | $\Gamma$              | $X$  |
|-------------|-----------------------|--|
| (3,1)       | M5( <b>13</b> , -2,4) |  |
| (4,1)       | M3( <b>7</b> , -1,1)  |  |
| (5,1)       | M5( <b>31</b> , -4,6) |  |
| (6,1)       | M3( <b>43</b> , -4,6) |  |
| (3,2)       | M1( <b>19</b> , -4,4) |  |
| (4,2)       | M3( <b>14</b> , -2,2) | M1( <b>11</b> , -2,2), M1( <b>17</b> , -3,3), M5( <b>3</b> , -1,1), M5( <b>25</b> , -4,5)  |
| (5,2)       | M1( <b>13</b> , -2,2) |  |
| (6,2)       | M5( <b>26</b> , -3,4) | M1( <b>15</b> , -2,2), M1( <b>37</b> , -4,5), M3( <b>11</b> , -1,1), M3( <b>41</b> , -4,5) |
| (4,3)       | M3( <b>37</b> , -5,5) |  |
| (5,3)       | M5( <b>49</b> , -6,7) |  |
| (6,3)       | M3( <b>21</b> , -2,2) |  |
| (7,3)       | M5( <b>79</b> , -7,9) |  |
| (5,4)       | M1( <b>61</b> , -7,7) |  |
| (6,4)       | M1( <b>38</b> , -4,4) | M5( <b>5</b> , -1,1), M5( <b>71</b> , -7,8), M3( <b>33</b> , -3,3), M3( <b>43</b> , -4,4)  |
| (7,4)       | M1( <b>31</b> , -3,3) |  |
| (8,4)       | M3( <b>28</b> , -2,2) | M1( <b>22</b> , -2,2), M1( <b>34</b> , -3,3), M5( <b>6</b> , -1,1), M5( <b>50</b> , -4,5)  |

Tabela F.2: Pontos de ocorrência do *gap* para alguns tubos quirais.

## Apêndice G

# Lista de Publicações

Nesse apêndice apresentamos os trabalhos desenvolvidos ao longo do período dessa tese.

- 1.) V.R. Coluci, R. Vendrame, R.S. Braga, D.S. Galvão, *Identifying relevant molecular descriptors related to carcinogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using pattern recognition methods*, **Journal of Chemical Information and Computer Sciences** **42**(6), p. 1479-89 (2002).
- 2.) R. Vendrame, V.R. Coluci, R.S. Braga, D.S. Galvão, *Structure-activity relationship (SAR) studies of the tripos benchmark steroids*, **Journal of Molecular Structure-Theochem** **619**, p. 195-205 (2002).
- 3.) S.B. Legoas, V.R. Coluci, S.F. Braga, P.Z. Coura, S.O. Dantas, D.S. Galvão, *Molecular-Dynamics Simulations of Carbon Nanotubes as Gigahertz Oscillators*, **Physical Review Letters** **90**, p. 055504/1-4 (2003).
- 4.) V.R. Coluci, S.F. Braga, S.B. Legoas, D.S. Galvão e R.H. Baughman, *Families of Carbon Nanotubes: Graphyne-based Nanotubes*, **Physical Review B**, **68**, p. 035430/1-6 (2003).
- 5.) V.R. Coluci, D.S. Galvão e R.H. Baughman, *Theoretical investigation of electromechanical effects for graphyne carbon nanotubes*, **The Journal of Chemical Physics** **121**, p. 3228-3237 (2004).
- 6.) S.F. Braga, V.R. Coluci, S.B. Legoas, R. Giro, D.S. Galvão e R.H. Baughman, *The Structure and Dynamics of Carbon Nanoscrolls*, **Nano Letters**, **4**, p. 881-884 (2004).
- 7.) J.A. Sanchez, W. Zeng, V.R. Coluci, C. Simpson, and H.R. Lasker, *How similar are branching networks in nature? A view from the ocean: Caribbean gorgonian corals*, **Journal of Theoretical**

**Biology** **222**(1) p. 135-138 (2003).

8.) V.R. Coluci, S.F. Braga, S.B. Legoas, D.S. Galvão e R.H. Baughman, *Graphyne nanotubes: New Families of Carbon Nanotubes*, **Materials Research Society Symposium Proceedings** **739**, p. H.5.6.1-6 (2003).

9.) S.B. Legoas, V.R. Coluci, S.F. Braga, P.Z. Coura, S.O. Dantas, D.S. Galvão, *Gigahertz Nanomechanical Oscillators Based on Carbon Nanotubes*, **Nanotechnology**, **15**, p. S184-S189 (2004).

10.) V.R. Coluci, S.F. Braga, S.B. Legoas, D.S. Galvão e R.H. Baughman, *New Families of Carbon Nanotubes based on Graphyne Motifs*, **Nanotechnology**, **15**, p. S142-S149 (2004).

11.) *Teoria eletrônica do câncer e a origem da vida: base para o desenvolvimento de parâmetros “universais” para métodos de estrutura-atividade*, Vitor R. Coluci, Scheila F. Braga, Rosana Vendrame, Paulo M. V. B. Barone e Douglas S. Galvão p.202-223 em **Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica**, eds. Hélio Santos; Pablo Coura; Sócrates Dantas; Paulo Barone, Ed. Livraria da Física, 1<sup>a</sup> edição (2003).

12.) R. Vendrame, V.R. Coluci e D.S. Galvão, *Comparative Parametric Method 5 (PM5) study of trans-stilbene*, submetido.

13.) R. Vendrame, V.R. Coluci e D.S. Galvão, *Molecular structure analysis of bithiophene using the PM5 semiempirical method*, submetido.

14.) V.R. Coluci, R. Vendrame e D.S. Galvão, *Analysis of the applicability of electronic indices methodology for the case of carcinogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons and their metabolized forms (arene oxides)*, em preparação.

15.) L.L. Mazzali, V.R. Coluci, e D.S. Galvão, *Structure-Activity Relationship study of some N-Phenylphthalimides Analogs*, em preparação.

16.) V.R. Coluci, A.A. Zakhidov e V.M. Agranovich, *Phonon-polariton in heat conduction*, em preparação.

17.) V.R. Coluci, S.B. Legoas, M.A.M. de Aguiar e D.S. Galvão, *Chaos in Carbon Nanotube Oscillators*, submetido.

# Referências Bibliográficas

- [1] A. G. Rinzler *et al.* “Unraveling Nanotubes - Field-emission from an atomic wire”. *Science*, **269**:1550–1553, 1995.
- [2] S. J. Tans *et al.* “Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires”. *Nature*, **386**:474–477, 1997.
- [3] M. Kociak *et al.* “Superconductivity in ropes of single-walled carbon nanotubes”. *Physical Review Letters*, **86**:2416–2419, (2001).
- [4] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi e C. Dekker. “Logic circuits with carbon nanotube transistors”. *Science*, **294**:1317–1320, 2001.
- [5] V.R. Coluci, S. Braga, S. Legoas, D.S. Galvão e R.H. Baughman. “Families of Carbon Nanotubes: Graphyne-based Nanotubes”. *Physical Review B*, **68**:035430/1–6, 2003.
- [6] V.R. Coluci, S.F. Braga, S.B. Legoas, D.S. Galvão e R.H. Baughman. “New Families of Carbon Nanotubes based on Graphyne Motifs”. *Nanotechnology*, **15**:S142–S149, 2004.
- [7] V.R. Coluci, D.S. Galvão e R.H. Baughman. “Theoretical investigation of electromechanical effects for graphyne carbon nanotubes”. *The Journal of Chemical Physics*, **121**:3228–3237, 2004.
- [8] S.B. Legoas, V.R. Coluci, S.F. Braga, P.Z. Coura, S.O. Dantas e D.S. Galvão. “Molecular-Dynamics Simulations of Carbon Nanotubes as Gigahertz Oscillators”. *Physical Review Letters*, **90**:055504, 2003.
- [9] S.B. Legoas, V.R. Coluci, S.F. Braga, P.Z. Coura, S.O. Dantas e D.S. Galvão. “Gigahertz Nanomechanical Oscillators Based on Carbon Nanotubes”. *Nanotechnology*, **15**:S184–S189, 2004.
- [10] L.M. Viculis, J.J. Mack e R.B. Kaner. “A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls”. *Science*, **299**:1361, 2003.

- [11] S.F. Braga, V.R. Coluci, S.B. Legoas, R. Giro, D.S. Galvão e R.H. Baughman. “Structure and Dynamics of Carbon Nanoscrolls”. *Nano Letters*, **4**:881–884, 2004.
- [12] P.M.V.B. Barone, A. Camilo Jr. e D.S. Galvão. “Theoretical approach to identify carcinogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons”. *Physical Review Letters*, **77**:1186–1189, 1996.
- [13] M. Cyrillo e D.S. Galvão. “Structure-activity relationship study of some inhibitors of HIV-1 integrase”. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **464**:267–272, 1999.
- [14] R.S. Braga, R. Vendrame e D.S. Galvão. “Structure-activity relationship studies of substituted 17 alpha-acetoxypogesterone hormones”. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, **40**:1377–1385, 2000.
- [15] L.L.D. Santo e D.S. Galvão. “Structure-activity study of indolequinones bioreductive alkylating agents”. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **464**:273–279, 1999.
- [16] S.F. Braga e D.S. Galvão. “A structure-activity study of taxol, taxotere, and derivatives using the electronic indices methodology (EIM)”. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, **43**:699–706, 2003.
- [17] R. Vendrame, V.R. Coluci, R.S. Braga, e D.S. Galvão. “Structure-activity relationship (SAR) studies of the tripos benchmark steroids”. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **619**:195–205, 2002.
- [18] R. H. Baughman, H. Eckhardt, e M. Kertesz. “Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases constaining  $sp^2$  and  $sp$  atoms”. *Journal of Chemical Physics*, **87**:6687–6699, 1987.
- [19] N. Hamada, S. Sawada e A. Oshiyama. “New One-dimensional conductors - graphitic microtubules”. *Physical Review Letters*, **68**:1579–1581, 1992.
- [20] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus e M.S. Dresselhaus. “Electronic Structure of Graphene Tubules based on  $C_{60}$ ”. *Physical Review B*, **46**:1804–1811, 1992.
- [21] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus e M.S. Dresselhaus. “Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules”. *Applied Physics Letters*, **60**:2204–2206, 1992.
- [22] P.R. Wallace. “The Band Theory of Graphite”. *Physical Review*, **71**:622–634, 1947.
- [23] R. Hoffmann. “An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons”. *The Journal of Chemical Physics*, **39**:1397–1412, 1963.

- [24] E. Clementi e D. L. Raimondi. “Atomic Screening Constants from SCF Functions”. *The Journal of Chemical Physics*, **38**:2686–2689, 1963.
- [25] R. S. Mülliken, C. A. Rieke, D. Orloff e H. Orloff. “Formulas and Numerical Tables for Overlap Integrals”. *The Journal of Chemical Physics*, **17**:1248–1267, 1949.
- [26] P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler. “Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems”. *Physical Review B*, **53**:R10441–R10444, 1996.
- [27] J. P. Perdew e A. Zunger . “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. *Physical Review B*, **23**:5048–5079, 1981.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof. “Generalized gradient approximation made simple”. *Physical Review Letters*, **77**:3865–3868, 1996.
- [29] N. Troullier e J.L. Martins . “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations ”. *Physical Review B*, **43**:1993–2006, 1991.
- [30] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, (1998).
- [31] N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki e K. Nakao. “Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family”. *Physical Review B*, **58**:11009–11014, (1998).
- [32] M.M. Haley, S.C. Brand e J.J. Pak. “Carbon networks based on dehydrobenzoannulenes: Synthesis of graphdiyne substructures”. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **36**:836–838, 1997.
- [33] J.M. Kehoe, J.H. Kiley, J.J. English, C.A. Johnson, R.C. Petersen e M.M. Haley. “Carbon networks based on dehydrobenzoannulenes. 3. Synthesis of graphyne substructures”. *Organic Letters*, **2**:969–972, 2000.
- [34] N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki e K. Nakao. “Electronic structure of three-dimensional graphyne”. *Phys. Rev. B*, **62**:11146–11151, (2000).
- [35] T. Kawase, Y. Seirai, H.R. Darabi, M. Oda, Y. Sarakai, e K. Tashiro. “All-Hydrocarbon inclusion complexes of carbon nanorings: ciclic 6- and 8-paraphenyleneacetylenes”. *Angewandte Chemie International Edition*, **42**:1621–1624, 2003.
- [36] L.D. Landau e E.M. Lifshitz. *Theory of Elasticity*. Pergamon, Oxford, (1970).

- [37] Liu Yang, M.P. Anantram, Jie Han e J. P. Lu. “Band-gap change of carbon nanotubes: Effect of small uniaxial and torsional strain”. *Physical Review B*, **60**:13874–13878, 1999.
- [38] Yu.N. Gartstein, A.A. Zakidov e R.H. Baughman. “Mechanical and electromechanical coupling in carbon nanotube distortions”. *Physical Review B*, **68**:115415, 2003.
- [39] Yu.N. Gartstein, A.A. Zakidov e R.H. Baughman. “Charge-Induced Anisotropic Distortions of Semiconducting and Metallic Carbon Nanotubes”. *Physical Review Letters*, **89**:045503–1/4, 2002.
- [40] M. Verissimo-Alves, R.B. Capaz, B. Koiller, E. Artacho e H. Chacham. “Polarons in Carbon Nanotubes”. *Physical Review Letters*, **86**:3372–3375, 2001.
- [41] M. Verissimo-Alves, , B. Koiller, H. Chacham e R.B. Capaz . “Electromechanical Effects in Carbon Nanotubes: Ab initio and analytical tight-binding calculations”. *Physical Review B*, **67**:161401, 2003.
- [42] A. Girlando, A. Painelli e Z.G. Soos. “Electron-phonon coupling in conjugated polymers: Reference force field and transferable coupling constants for polyacetylene”. *Journal of Chemical Physics*, **98**:7459–7465, 1993.
- [43] V.K. Mitra, W. Risen Jr. e R.H. Baughman. “A laser Raman study of the stress dependence of vibrational frequencies of a monocrystalline polydiacetylene”. *The Journal of Chemical Physics*, **66**:2731–2736, 1977.
- [44] Q. Zheng e Q. Jiang. “Multiwalled carbon nanotubes as gigahertz oscillators”. *Physical Review Letters*, **88**:045503, 2002.
- [45] J. Cumings e A. Zettl. “Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes”. *Science*, **289**:602–604, 2000.
- [46] Q. Zheng, J. Z. Liu e Q. Jiang. “Excess van der Waals interaction energy of a multiwalled carbon nanotube with a extruded core and the induced core oscillation”. *Physical Review B*, **65**:245409, 2002.
- [47] UFF-Valbond1.1 Molecular Force Field.
- [48] <http://www.accelrys.com/cerius2/>.
- [49] J. L. Rivera, C. McCabe e P. T. Cummings. “Oscillatory behavior of double-walled nanotubes under extension: a simple nanoscale damped spring”. *Nano Letters*, **3**:1001–1005, 2003.

- [50] W. Guo, Y. Guo, H. Gao, Q. Zheng e W. Zhong. “Energy dissipation in gigahertz oscillators from multiwalled carbon nanotubes”. *Physical Review Letters*, **91**:125501, 2003.
- [51] Y. Zhao, C.C Ma, G.Chen e Q. Jiang. “Energy dissipation mechanisms in carbon nanotube oscillators”. *Physical Review Letters*, **91**:175504, 2003.
- [52] W. Mickelson, S. Aloni, W.Q. Han, J. Cumings e A. Zettl. “Packing C60 in Boron Nitride Nanotubes”. *Science*, **300**:467–469, 2003.
- [53] O. Zhou, R.M. Fleming, D.W. Murphy, C.H. Chen, R.C. Haddon, A.P. Ramirez e S.H. Glarum. “Defects in carbon nanostructures”. *Science*, **263**:1744–1747, 1994.
- [54] S. Amelinckx, D. Bernaerts, X.B. Zhang, G. van Tendeloo e J. van Landuyt. “A structure model and growth mechanism for multisheel carbon nanotubes”. *Science*, **267**:1334–1338, 1995.
- [55] W. Ruland, A.K. Schaper, H. Hou e A. Greiner. “Multi-wall carbon nanotubes with uniform chirality: evidence for scroll structures”. *Carbon*, **41**:423–427, 2003.
- [56] J.G. Lavin, S. Subramoney, R.S. Ruoff, S. Berber e D. Tomanek. “Scrolls and nested tubes in multiwall carbon nanotubes”. *Carbon*, **40**:1123–1130, 2002.
- [57] H. Shioyama e T. Akita. “A new route to carbon nanotubes”. *Carbon*, **41**:179–198, 2003.
- [58] Universal 1.02 Molecular Force Field.
- [59] Uma espiral tipo arquimedean troncada é definida pela equação paramétrica  $r = a\phi + a_0$ , onde  $a$  e  $a_0$  são constantes não nulas e  $r$  e  $\phi$  são as coordenadas cilíndricas usuais. O parâmetro  $a$  se relaciona como o espaçamento inicial entre camadas  $d$  através de  $a = d/2\pi$ , onde  $d = 3.4$  Å.
- [60] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth e M. Kertesz. “Carbon Nanotube Actuators”. *Science*, **284**:1340–1344, 1999.
- [61] K. Nakada, M. Fujita, F. Dresselhaus e M. Dresselhaus. “Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence”. *Physical Review B*, **54**:17954–17961, 1996.
- [62] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada e K. Kusakabe. “Peculiar localized states at zigzag graphite edge”. *Journal of the Physical Society of Japan*, **65**:1920–1923, 1996.

- [63] M. Fujita, M. Igami e K. Nakada. “Lattice distortion in Nanographite Ribbons”. *Journal of the Physical Society of Japan*, **66**:1864–1867, 1997.
- [64] V.Z. Mordkovich, M. Baxendale, S. Yoshimura e R.P. Chang. “Intercalation into carbon nanotubes”. *Carbon*, **34**:1301–1303, 1996.
- [65] Y. Kopelevich, P. Esquinazi, J.H.S. Torres, R.R. da Silva, H. Kempa, F. Mrowka e R. Ocana. “Metal-insulator-metal transitions, superconductivity and magnetism in graphite”. *Los Alamos National Laboratory, Preprint Archive, Condensed Matter (2002)*, 1-48, <http://xxx.lanl.gov/pdf/cond-mat/0209442>.
- [66] K. Harigaya. “New type of antiferromagnetic state in stacked nanographite”. *Chemical Physics Letters*, **340**:123–128, 2001.
- [67] R. Ricardo da Silva, J. H. S. Torres e Y. Kopelevich. “Indication of Superconductivity at 35 K in Graphite-Sulfur Composites”. *Physical Review Letters*, **87**:147001–4, 2001.
- [68] V.R. Coluci, S.F. Braga, R. Vendrame, P.M.V.B. Barone e D.S. Galvão. *Teoria eletrônica do câncer e a origem da vida: base para o desenvolvimento de parâmetros “universais” para métodos de estrutura-atividade, em Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, eds. H. Santos, P. Coura, S. Dantas e P. Barone. 1ª edição, Editora Livraria da Física, 202-223 (2003).*
- [69] P.M.V.B. Barone, R.S. Braga, A. Camilo Jr. e D.S. Galvão. “Electronic indices from semi-empirical calculations to identify carcinogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons”. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **505**:55–66, 2000.
- [70] Ricardo S. Braga. *Tese de Doutorado*, 2000.
- [71] J. Ladik. “*The Beginnings of Cancer in the Cell*”. Springer Verlag, 1994.
- [72] P. Löwdin. “Some current models of carcinogenesis”. *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Biology Symposium*, **4**:185–196, 1977.
- [73] D. Trichopoulos, F.P. Li e D.J. Hunter. “What Causes Cancer?”. *Scientific American*, Setembro:50–57, 1996.
- [74] R.A. Weinberg. “How Cancer Arises”. *Scientific American*, Setembro:32–40, 1996.
- [75] R.A. Weinberg. “*Uma célula renegada - como o câncer começa*”. Ciência Atual - Rocco - Rio de Janeiro, 2000.

- [76] C. J. Tabin, S.M. Bradley, C.I. Bargman, R. A. Weinberg, A.G. Papageorge, E.M. Scolnick, R. Dhar, D.R. Lowy e E.H. Chang. "Mechanism of activation of a human oncogene". *Nature*, **300**:143–149, 1982.
- [77] E. Ruoslahti. "How Cancer Spreads". *Scientific American*, Settembre:42–47, 1996.
- [78] J. Yokota. "Tumor Progression and Metastasis". *Carcinogenesis*, **21**:497–503, 2000.
- [79] E.L. Cavalieri e E.G. Rogan. "Central role of radical cations in metabolic activation of polycyclic aromatic hydrocarbons". *Xenobiotica*, **25**:677–688, 1995.
- [80] R.G. Harvey e N.E. Geacintov. "Intercalation and Binding of Carcinogenic Hydrocarbon Metabolites to Nucleic-Acids". *Accounts of Chemical Research*, **21**:66–73, 1988.
- [81] C.A. Coulson. "Electronic Configuration and Carcinogenesis". *Advances in Cancer Research*, **1**:1–56, 1953.
- [82] W. Herndon. "Quantum Theory of Aromatic Hydrocarbon Carcinogenesis". *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Biology Symposium*, **1**:123–134, 1974.
- [83] J. Gayoso e S. Kimri. "Unification of Quantum Theories of polyacene carcinogenesis. 1. M, L and B regions theory.". *International Journal of Quantum Chemistry*, **38**:461–486, 1990.
- [84] J. Gayoso e S. Kimri. "Unification and Quantum Theories of polyacene carcinogenesis. 2. Role of K-region in metabolic activation process leading to the ultimate carcinogen - M, L, and BK regions theory.". *International Journal of Quantum Chemistry*, **38**:487–495, 1990.
- [85] A. Pullman. "Structure Electronique el Activite Cancerogene des Hydrocarbures Aromatiques". *Bulletin de la Societe Chimique de France*, **21**:595–603, 1954.
- [86] A. Pullman e B. Pullman. "Electronic Structure and Carcinogenic Activity of Aromatic Molecules - New Developments". *Advances in Cancer Research*, **3**:117–169, 1955.
- [87] J.P. Lowe e B.D. Silverman. "Predicting Carcinogenicity of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons". *Accounts of Chemical Research*, **17**:332–338, 1984.
- [88] L.V. Szentpály. "Carcinogenesis by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Multilinear Regression on New Type PMO Indices". *Journal of American Chemical Society*, **106**:6021–6028, 1984.

- [89] D. Villemin, D. Cherqaoui e A. Mesbah. "Predicting carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons from backpropagation neural network". *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, **34**:1288–1293, 1994.
- [90] K. Hemminki. "DNA adducts, mutations and cancer". *Carcinogenesis*, **14**:2007–2012, 1993.
- [91] F. Jie Zhang, C. Cortez e R.G. Harvey. "New Synthetic Approaches to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Carcinogenic Oxidized Metabolites: Derivates of Benzo[s]picene, Benzo[*rst*]pentaphene, and Dibenzo[b,def]chrysene". *Journal of Organic Chemistry*, **65**:3952–3960, 2000.
- [92] D. H. Phillips. "Fifty years of benzo[a]pyrene". *Nature*, **303**:468–472, 1983.
- [93] D. Chakravarti, J.C. Pelling, E.L. Cavalieri e E.G. Rogan. "Relating aromatic hydrocarbon-induced DNA adducts and c-Ha-*ras* mutations in mouse skin papillomas: the role of apurinic sites". *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*, **92**:10422–10426, 1995.
- [94] S.S. Hecht, Z.A. Ronai, L. Dolan, D. Desai e S. Amin. "Comparative mouse skin tumorigenicity and induction of Ha-*ras* mutatuions by bay region diol epoxides of 5-methylchrysene and 5,6-dimethylchrysene". *Carcinogenesis*, **19**:157–160, 1998.
- [95] E. L. Cavalieri, E.G. Rogan, R.W. Roth, R.K. Saugier e A. Hakam. "The relationship between ionization potential and Horseradish-peroxidase Hydrogen-peroxide catalyzed binding of aromatic-hydrocarbon to DNA". *Chemico-Biological Interactions*, **47**:87, 1983.
- [96] R. Vendrame, R.S. Braga, Y. Takahata e D.S. Galvão. "Structure-carcinogenic activity relationship studies of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with pattern-recogniton methods". *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **539**:253–265, 2001.
- [97] S. K. Yang e B. D. Silverman. "*Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Carcinogenesis: Structure-activity Relationships. Volume II.*". CRC, Florida, 1988.
- [98] E. Bresnick, T.A. Stoming, J.B. Vaught, D.R. Thakker e D.M. Jerina. "Nuclear metabolism of benzo[a]pyrene and ( $\pm$ )-trans-7,8-Dihydroxy-7,8,-Dihydrobenzo[a]pyrene". *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **183**:31–37, 1977.
- [99] J.J.P. Stewart. "Optimization of Parameters for Semiempirical Methods I. Method". *Journal of Computational Chemistry*, **10**:209–220, 1989.
- [100] J.J.P. Stewart. "Optimization of Parameters for Semiempirical Methods II. Applications". *Journal of Computational Chemistry*, **10**:221–264, 1989.

- [101] M. Cyrillo e D.S. Galvão. “Chem2Pac: A computational chemistry integrator for Windows”. *EPA Newsletter*, **67**:31–34, 1999. (<http://www.ifi.unicamp.br/gsonm/chem2pac>).
- [102] K. Fukunaga e W.L.G. Koontz. “Application of Karhunen-Loeve expansion to feature selection and ordering”. *IEEE Trans. Comp.*, **C-19**:311, 1970.
- [103] R.G. Parr e R.G. Pearson. “Absolute hardness - companion parameter to absolute electronegativity”. *Journal of American Chemical Society*, **105**:7512–7516, 1983.
- [104] M.B.C. Leão e A.C. Pavão. “Molecular orbital analysis of chemical carcinogens”. *International Journal of Quantum Chemistry*, **62**:323–328, 1997.
- [105] I. Fleming. “*Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*”. Wiley, New York, 1976.
- [106] Z. Zhou, Q. Dai e T. Guo. “A QSAR model of PAHs carcinogenesis based on thermodynamic stabilities of biactive sites”. *Journal of Chemical Information and Computer Science*, **43**:615–621, 2003.
- [107] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu e Franck Laloe. *Quantum Mechanics - Vol. II*. John Wiley & Sons, New York, (1977).
- [108] P. Hohenber e W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. *Physical Review*, **136**:864–871, 1964.
- [109] W. Kohn e L.J. Sham. “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. *Physical Review*, **140**:1133–1139, 1965.
- [110] N.H. Morgon e R. Custódio. “Teoria do funcional de densidade”. *Química Nova*, **18**:44–55, 1995.
- [111] R.G. Parr e W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford, Oxford University Press, (1989).
- [112] J.M. Thijssen. *Computational Physics*. Cambridge, Cambridge University Press, (1999).
- [113] S.H. Vosko, L. Wilk e M. Nusair. “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations - a critical analysis”. *Canadian Journal of Physics*, **58**:1200–1211, 1980.
- [114] J.P. Perdew e Y. Wang. “Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation”. *Physical Review B*, **33**:8800–8802, 1986.

- [115] C. Chamon. “Solitons in Carbon Nanotubes”. *Physical Review B*, **62**:2806–2812, 2000.
- [116] L. Verlet. “Computer ‘experiments’ on classical fluids I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules”. *Physical Review*, **159**:98–103, 1967.
- [117] R. S. Mulliken. “Spectroscopy, Molecular Orbitals and Chemical Bonding”. *Science*, **157**:13–24, 1967.
- [118] S. M. Blinder. “Basic Concepts of Self-Consistent Field Theory”. *American Journal of Physics*, **33**:431–443, 1965.
- [119] G. Gamov. “The Exclusion Principle”. *Scientific American*, **201**:74–86, 1959.
- [120] C.C.J. Roothaan. “New Development in Molecular Orbital Theory”. *Reviews of Modern Physics*, **23**:69–89, 1951.
- [121] A. Szabo e N.S. Ostlund. “*Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*”. McGraw-Hill-New York, 1989.
- [122] J.A. Pople e D.L. Beveridge. “*Approximate Molecular Orbital Theory*”. McGraw-Hill-New York, 1970.
- [123] M.J.S. Dewar e W. Thiel. “Ground States of Molecules: The MNDO Method. Approximations and Parameters”. *Journal of Chemical Society*, **99**:4899–4907, 1977.
- [124] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy e J.J.P. Stewart. “AM1: A new general purpose Quantum Mechanical Molecular Model”. *Journal of American Chemical Society*, **107**:3902–3909, 1985.

# Lista de Figuras

|      |  |    |
|------|--|----|
| 2.1  | Exemplos de fases de carbono baseadas nos grafinos [18]. . . . .   | 6  |
| 2.2  | Relações estruturais entre planos de carbono e os correspondentes nanotubos formados para o (a) grafeno, (b) $\alpha$ -grafino e (c) $\gamma$ -grafino. . . . .  | 7  |
| 2.3  | Visão tridimensional de um (a) nanotubo convencional, (b) $\alpha$ -GNT e (c) de um $\gamma$ -GNT. O mesmo raio de van der Waals foi utilizado para as três estruturas. . . . .  | 8  |
| 2.4  | Plano de $\gamma$ -grafino e sua relação com os $\gamma$ -GNTs apresentada através dos vetores quirais. A célula unitária do plano (hexágono tracejado) e alguns vetores quirais também estão representados. . . . .   | 10 |
| 2.5  | Estrutura de bandas do plano de $\gamma$ -grafino obtida com cálculos <i>ab initio</i> na aproximação DFT-GGA. A zona de Brillouin e os pontos de simetria $\Gamma$ ( $\mathbf{k} = (0, 0)$ ), $M$ ( $\mathbf{k} = 2\pi/3a(0, \sqrt{3})$ ), e $K$ ( $\mathbf{k} = 2\pi/3a(1, \sqrt{3})$ ) são apresentados. $E_F$ é a energia de Fermi. . . . .  | 12 |
| 2.6  | Representação bidimensional das bandas de condução de menor energia do plano de $\gamma$ -grafino. Os tons mais claros (escuros) indicam valores maiores (menores) de energia. . . . .   | 12 |
| 2.7  | Banda de condução para alguns tubos $\gamma$ -GNTs armchair selecionados. Os pontos $\Gamma \equiv (k = 0)$ e $X \equiv (k = \pm\pi/T)$ são o centro e o extremo da primeira zona de Brillouin, respectivamente. As correspondentes linhas de quantização $l$ para cada banda estão também indicadas. O ajuste parabólico para o fundo das bandas está mostrado pela linha tracejada e as linhas horizontais indicam o limite até onde esse ajuste é razoável. Devido à metodologia aplicada nos cálculos TB a banda de valência é simplesmente a reflexão da banda de condução. . . . . | 17 |
| 2.8  | Banda de condução para o $\gamma$ -GNT tipo armchair (61,0). . . . .   | 17 |
| 2.9  | Banda de condução para alguns $\gamma$ -GNTs tipo zigzag selecionados. . . . .   | 18 |
| 2.10 | Banda de condução para alguns $\gamma$ -GNTs quirais selecionados. . . . .   | 18 |
| 2.11 | Posição do <i>gap</i> dos $\gamma$ -GNTs. O <i>gap</i> ocorre somente ou no ponto $k=0$ ou nos pontos $k=0$ e $k=\pm\pi/T$ . . . . .   | 19 |
| 2.12 | Estrutura de bandas do $\gamma$ -GNT (3,3) obtida por (a) DFT-LDA e (b) TB (“cortes”). Para esse caso específico, utilizamos a geometria obtida por um cálculo de mecânica molecular com o campo de força Universal. Esse tubo possui 72 átomos em sua célula unitária. Para o cálculo DFT foram utilizados 120 pontos $k$ , o que permitiu a convergência das energias totais. . . . .  | 19 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.13 | Variação do <i>gap</i> do plano de $\gamma$ -grafino sob a influência de tensão e compressão mecânicas. $t_0$ vale aproximadamente 5 eV. . . . .  | 22 |
| 2.14 | Variação da estrutura de bandas do $\gamma$ -GNT (a) (5,0), (b) (4,4) e (c) (4,2) ao se aplicar tensões ( $\delta L/L > 0$ , linhas cheias finas)/compressões ( $\delta L/L < 0$ , linhas pontilhadas) longitudinais. . . . .   | 23 |
| 2.15 | Variação do <i>gap</i> durante a aplicação de deformações mecânicas para alguns $\gamma$ -GNTs selecionados tipo armchair ((a) e (b)), tipo zigzag (c) e quirais (d). . . . .   | 24 |
| 2.16 | Representação esquemática das mudanças na célula unitária do plano de $\gamma$ -grafino. A célula não deformada está representada pelo triângulo equilátero cinza. As definições dos átomos na célula unitária também estão mostradas. . . . .  | 26 |
| 2.17 | Representação dos aspectos ligante e anti-ligante obtida dos sinais dos coeficientes calculados para o ponto $M1$ . As setas indicam o movimento dos átomos (deformação nos comprimentos de ligações) quando um elétron ocupa o estado do ponto $M1$ . . . . .  | 28 |
| 2.18 | Estrutura de bandas (lado esquerdo) e densidade de estados (DOS) (lado direito) para os $\gamma$ -GNTs (5,0) e (9,0). A área cinza na DOS representa a ocupação das bandas uma concentração total de carga injetada de $\delta n = 1\%$ . Bandas de maior energia são alcançadas para os mesmos níveis de injeção para nanotubos de maior diâmetro. . . . . | 30 |
| 2.19 | Estrutura de bandas e DOS para os $\gamma$ -GNTs (4,4) e (5,5). Os gráficos representam a diferença entre os casos dos tubos com $n$ par e ímpar. . . . .   | 31 |
| 2.20 | Respostas eletromecânicas longitudinais para alguns $\gamma$ -GNTs tipo armchair em função do nível de carga injetada. . . . .  | 31 |
| 2.21 | Respostas eletromecânicas longitudinais para alguns $\gamma$ -GNTs tipo zigzag em função do nível de carga injetada. . . . .  | 32 |
| 2.22 | Respostas mecânicas longitudinais para alguns $\gamma$ -GNTs quirais em função do nível de carga injetada. . . . .  | 33 |
| 2.23 | Estrutura química e representação da célula unitária do plano de (a) grafeno e (b) $\alpha$ -grafino[18]. . . . .   | 34 |
| 2.24 | Estrutura de bandas do plano de (a) grafeno ( $a = 1.42 \text{ \AA}$ ) e (b) $\alpha$ -grafino obtida com cálculos DFT. A zona de Brillouin também é apresentada. . . . .   | 35 |
| 2.25 | Variação do <i>gap</i> em função do diâmetro obtida com cálculos TB para tubos $\alpha$ -GNTs tipo zigzag. . . . .  | 35 |
| 2.26 | Estrutura química e representação da célula unitária do plano de $\beta$ -grafino[18]. A célula unitária possui 18 átomos. . . . .  | 36 |
| 2.27 | Estrutura de bandas do plano de $\beta$ -grafino obtida com cálculos DFT. A seta indica o ponto $\mathbf{k}^*$ onde ocorre o cruzamento de bandas. . . . .  | 37 |
| 2.28 | Dependência do <i>gap</i> com o diâmetro de $\beta$ -GNTs tipo zigzag obtida de cálculos TB. As setas indicam os valores de $m$ onde o comportamento metálico é esperado. . . . .   | 38 |

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 3.1 | (a) Representação esquemática do experimento de Cumings e Zettl [45] utilizando um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução. Em (A)-(B), um MWNT é aberto em uma das pontas, expondo os tubos internos. O nano-manipulador do microscópio é conectado aos tubos internos em (C). Em (D), o tubo interno é estendido e recolhido repetidamente e é então liberado do manipulador em (E) voltando rapidamente para o interior do MWNT. (b) Ilustração esquemática dos osciladores baseados em MWNTs propostos por Zheng <i>et al.</i> [44, 46] onde os dois lados do MWNT são desencapados. Em (F), o tubo interno é estendido e depois liberado. Devido ao excesso de força de van der Waals, o tubo interno retorna em (G). Quando o tubo interno alcança o lado oposto o movimento é invertido (H). . . . . | 40 |
| 3.2 | Representação de um nano-oscilador composto por um tubo interno (fechado) e um externo (aberto).  | 41 |
| 3.3 | Imagens obtidas da simulação de dinâmica molecular do movimento oscilatório de um nanotubo (9,0) dentro de um (18,0). Das imagens (A) a (G) podemos ver um ciclo completado pelo tubo interno.  | 44 |
| 3.4 | Resultados de (a) energia potencial e (b) força obtidos da simulação de dinâmica molecular para o caso de um movimento oscilatório sem dissipação. (c) Visão da seção transversal do caso de um nanotubo de duas camadas (tubos (9,0) e (18,0)) com um acoplamento perfeito, permitindo assim o regime oscilatório sustentável. . . . .   | 44 |
| 3.5 | Resultados de (a) energia potencial e (b) força obtidos da simulação de dinâmica molecular para o caso de um movimento oscilatório com dissipação. (c) Visão da seção transversal de um nanotubo de duas camadas (tubos (5,5) e (19,0)) com um acoplamento imperfeito, levando assim ao regime oscilatório não sustentável. . . . .   | 45 |
| 3.6 | Representação da proposta de um nano-oscilador vedado. O tubo interno oscilaria dentro de um sistema de dois nanotubos conectados por junções. . . . .  | 47 |
| 4.1 | Estruturas de carbono: grafeno (folha única de grafite), nanotubo (CNT) e nano-espiral (CNS). . .   | 51 |
| 4.2 | (a) Representação de uma folha de grafeno de largura $W$ e comprimento $H$ . $x_1$ e $y_1$ são os eixos do <i>scroll</i> , os quais são rotacionados por um ângulo $\theta$ com relação ao sistema de coordenadas de referência $xy$ . O <i>scroll</i> é gerado enrolando a folha em torno do eixo $y_1$ . Exemplos de CNSs (b) tipo $\alpha$ e (c) tipo $\beta$ (com $\theta=45^\circ$ ). . . . .  | 53 |
| 4.3 | Variação da energia total (relativa a folha de grafeno plana) durante o enrolamento de uma folha de grafeno para gerar um CNS. A energia de torção mais de inversão ( $E_{Bend}$ ) e de van der Waals ( $E_{vdW}$ ) são apresentadas no gráfico interno. As energias correspondem às energias de espirais tipo arquimedeanas não otimizadas, geradas a partir de diferentes enrolamentos da folha de grafeno. . . .   | 54 |
| 4.4 | Evolução temporal da estrutura e da energia relativa $\Delta E$ obtida de simulações de dinâmica molecular para estruturas tipo $\alpha$ para o caso de $T=5K$ . . . . .  | 55 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.5  | Mudanças da (a) energia total ( $E_{Total}$ ), (b) de van der Waals ( $E_{vdW}$ ) e de (c) torção mais inversão ( $E_{Bend}$ ) durante o processo dinâmico de formação do <i>scroll</i> para os tipo $\alpha$ e $\beta$ ( $\theta=0$ , $W=146$ e $H=45$ Å, $T=5K$ ). . . . .  | 57 |
| 4.6  | Evolução da estrutura de um CNS tipo $\alpha$ durante sua formação (Fig. 4.5). . . . .  | 57 |
| 4.7  | Evolução da estrutura de um CNS tipo $\beta$ durante sua formação (Fig 4.5). . . . .  | 58 |
| 4.8  | (a) Visão tridimensional de um CNS com 19 210 átomos obtido da simulação. A simulação foi realizada a 300 K durante 48 ps utilizando uma estrutura tipo $\beta$ com $\theta=60^\circ$ . (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um <i>scroll</i> [10]. . . . .   | 59 |
| 4.9  | Estrutura de bandas para um CNS com $W=169$ Å. O nível de Fermi está localizado em $E = 1$ . . . . .  | 60 |
| 4.10 | Densidade de estados para dois diferentes CNSs otimizados. A contribuição relativa dos estados de borda é menor para CNSs de maior $W$ . . . . .  | 60 |
| 5.1  | Exemplos de HAPs. (1) dibenzo[3,4;9,10]pireno, (2) benzo[3,4]pireno, (3) dibenzo[1;2;3,4]pireno, (4) 7,12 dimetilbenzo[a]antraceno, (5) fenantreno, (6) dibenzo[1,2;5,6]pireno, (7) benzo[1,2]pireno e (8) antraceno. Os compostos (1), (2), (3) e (4) são ativos enquanto que (5), (6), (7) e (8) são inativos [12, 79]. . . . . | 70 |
| 5.2  | Mecanismo de ativação do Benzo[a]pireno via ação da enzima P450 mono-oxigenase. . . . .   | 72 |
| 5.3  | Interação HAP-DNA através de radicais catiônicos produzidos pelo mecanismo de oxidação de um elétron. . . . .   | 73 |
| 5.4  | Aduto HAP-DNA 7-metilbenz[a]antraceno-12-CH <sub>2</sub> -N7Ade [79]. . . . .   | 74 |
| 5.5  | Espectro eletrônico obtido através de cálculos de (a) DOS e (b) LDOS realizados nas regiões indicadas. . . . .  | 77 |
| 5.6  | Estrutura molecular dos HAPs originais. $M$ corresponde ao grupo metil (CH <sub>3</sub> ). . . . .  | 79 |
| 5.7  | Estruturas moleculares dos epóxidos estudados. . . . .  | 80 |
| 5.8  | (a) Gráfico das duas primeiras componentes principais (PC1 and PC2) para o conjunto dos primeiros 26 HAPs (conjunto N1) e (b) para todos os 60 HAPs. Em (b) o grupo A corresponde aos compostos 2, 31-41, 46-49, B aos compostos 12, 28, 29, 44, 45, 53, 54, 57, 59 e 60 e C aos compostos 14, 42, 50-52, 55 e 56. . . . .        | 89 |
| 5.9  | (a) Densidade local de estados calculada sobre o anel de epoxidação para 4 epóxidos classificados como ativos e (b) para 4 classificados como inativos. (L=LUMO, L+1=LUMO+1, H=HOMO e H-1=HOMO-1). Estão também representados os valores de $\Delta_c$ e $\eta_c$ da regra para os epóxidos. . . . .                              | 91 |
| 5.10 | (a) Gráfico das duas primeiras componentes principais (PC1 and PC2) para o conjunto dos primeiros 26 epóxidos (conjunto N1) e (b) para todos os 60 epóxidos. Em (b) o grupo A corresponde aos compostos 2, 30, 33-41, 46-49, B aos compostos 12, 27-29, 44, 45, 53, 54, 57-60 e C aos compostos 14, 42, 50-52 e 55. . . . .       | 92 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 5.11 | Representação dos valores médios das energias de LUMO e HOMO. As barras de erros correspondem ao desvio padrão de 27 compostos ativos e 33 inativos. . . . .  | 94  |
| 5.12 | Representação esquemática do comportamento da LDOS calculada sobre o anel de epoxidação para os HAPs e epóxidos. Os valores médios $\overline{\Delta H}$ , $\overline{\Delta L}$ , $\overline{\eta H}$ e $\overline{\eta L}$ foram obtidos das tabelas 5.3 à 5.6. . . . .   | 95  |
| 5.13 | Comportamento das funções $\widetilde{E}_{\pm}(W, \Delta)$ , para o caso onde $E_H = E_L = 0.0$ , $W_{int} = 0.4$ e $S = 0.02$ . As linhas horizontais pontilhadas indicam o comportamento quando $W = 0$ . As curvas cheias representam o comportamento de $\widetilde{E}_{\pm}(W, \Delta)$ quando $W = 0.4$ . Como adotamos $E_H = E_L = 0.0$ , $E = 0$ representa a posição dos níveis $E_H$ e $E_L$ . . . . .   | 99  |
| A.1  | Célula unitária para o plano de $\gamma$ -grafino. . . . .  | 106 |
| A.2  | Estrutura de bandas do $\gamma$ -grafino calculada usando o método TB. $E_F$ é a energia de Fermi. A definição dos pontos $\Gamma$ , $M$ e $K$ está apresentada na figura A.3. . . . .  | 111 |
| A.3  | Estrutura de bandas do $\gamma$ -grafino calculada pelo método DFT. A primeira zona de Brillouin também é apresentada. . . . .  | 112 |
| C.1  | Pressão para o caso de uma cadeia como função da carga total para várias temperaturas. . . . .  | 123 |
| C.2  | Diagrama de fase para o caso de uma cadeia ( $n_0(T)$ ). O gráfico interno apresenta a definição de $n_0(T)$ . Para temperaturas quando $n_0(T) \neq 0$ , o sistema apresenta estabilidade para soluções não-uniformes (polarons), caso contrário, soluções uniformes prevalecem. . . . .   | 124 |
| C.3  | Comportamento de $\gamma$ como função da carga injetada para diferentes temperaturas. A região de instabilidade das soluções simétricas também é apresentada. O gráfico interno apresenta o valor mínimo de $\gamma$ ( $\gamma_{min}$ ) como função da temperatura na região de transição instabilidade/estabilidade. . . . .   | 126 |
| F.1  | Espaço recíproco ( $k_x, k_y$ ) do plano de $\gamma$ -grafino. A primeira zona de Brillouin do plano é indicada pelos hexágonos e os pontos de ocorrência do <i>gap</i> do plano ( $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_3$ e $\mathbf{M}_5$ ) por círculos. Um exemplo de um ponto tipo $M1$ escrito como combinação de $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$ e os vetores $\mathbf{S}$ , $\mathbf{h}$ e $l \mathbf{k}_1$ (para $l=3$ ) são apresentados. A banda de energia para um tubo está ilustrada pelas linhas cheias dentro do retângulo tracejado. Essas linhas representam cortes na banda de energia do plano. Nesse caso particular, os círculos cinza indicam os pontos onde as linhas cruzam os pontos equivalentes à $M1$ , $M3$ e $M5$ , fazendo com que a posição do <i>gap</i> do tubo apareça nos pontos $\Gamma$ e $X$ . . . . . | 142 |