

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Arivaldo Cutrim Carvalho

Interação de glicina com grafeno: uma abordagem de  
modelagem molecular

São Luís

2010

**ARIVALDO CUTRIM CARVALHO**

**INTERAÇÃO DE GLICINA COM GRAFENO:**  
uma abordagem de modelagem molecular

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. David Lima Azevedo.

São Luís

2010

Arivaldo Cutrim Carvalho

Interação de glicina com grafeno: uma abordagem de  
modelagem molecular

Dissertação apresentada a Pós-Graduação de Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada em:----/----/----

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. David Lima Azevedo (Orientador)  
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

---

Prof. Dr. Manoel Silva de Vasconcelos  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

---

Prof. Dr. Teldo Anderson Pereira da Silva  
Universidade Federal do Mato Grosso - UFMT

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvete Coradi Guerini  
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

À minha família e amigos.

---

## AGRADECIMENTOS

Meus primeiros agradecimentos vão à Deus, por me acompanhar em tudo que faço, dando-me força para enfrentar as dificuldades do dia-a-dia.

Aos meus pais, Marinete Cutrim Carvalho e Anivaldo Matos Carvalho, que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos, orientando, aconselhando e incentivando-me para que nunca desistisse da minha vida acadêmica. Tudo que consegui até hoje devo a eles, pois, os dois são a minha base e apesar das dificuldades enfrentadas, sempre estiveram apoiando-me emocionalmente e financeiramente.

Aos meus irmãos, Arinaldo Cutrim Carvalho, Alexandra Cutrim Carvalho e minha querida sobrinha Kaline Cutrim Carvalho, sempre estiveram do meu lado em todos os momentos. Em especial, minha querida avó, **Arthemizia Silva Cutrim** *in memoriam*, que infelizmente não pode acompanhar essa parte da minha vida, juntamente com o nascimento do bisneto, pois Deus precisou dela. Enfim, a toda minha família, tios(as), primos(as).

A minha esposa Wanessa Cristina Reis Ribeiro, pelo estímulo, incentivo, amor, compreensão e principalmente paciência em todos os momentos. Aos meus filhos, Arthur Ribeiro Carvalho e Pedro Ricardo Ribeiro, que são minha fonte de força e coragem.

Aos meus sogros Jorge Ribeiro e Kátia Ribeiro, aos meus cunhados Rafael e Ricardo, juntamente com suas esposas Marcela e Hosana pelos momentos de diversão e lazer. Aos meus irmãos da igreja, Alexandre, Eluilma, Alex e Glenda.

Ao professor Dr. David Lima Azevedo, pela orientação, incentivo, apoio e ensinamentos que foram essenciais para realização desse trabalho em curtíssimo tempo.

À todos os professores do Departamento de Física, em especial: Prof<sup>a</sup>. Ivone Lopes Lima, Prof. Dr. Carlos Alberto Feitosa, Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvete Coradi Guerini, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Consuelo Alves Lima e Prof. Dr. Humberto Filomeno da Silva Filho.

Em especial ao grande amigo e irmão Edvan Moreira, uma pessoa excepcional que sempre esteve ao meu lado. Durante a graduação passamos por alguns momentos de muito estudo, ele foi a pessoa que me deu força e incentivo para fazer o seletivo do mestrado.

Aos meus amigos da graduação e pós-graduação: Rosinete Rodrigues, Fredson Costa, Edson Firmino, Nilton Frazão, Mauro Bogeia, José Edílson, Sônia, Madson, Luciene, André Hadad, Samir Coutinho, Welber Lima, Márcio CECOM, Wesdneý Melo, Nívea Fernanda, Eduardo Henrique, Paulo, Josberg, Luzianne, Herbeval, Ricardo, Alexsandra, em especial **Pedro Tércio**(Pedinho) o grande bacharel e licenciado em Matemática.

À todos da Coordenação de Pós-Graduação em Física. Em especial a Jose pela atenção dada.

Ao Laboratório de Simulação Computacional (LSIM), onde realizamos o nosso trabalho, um ambiente altamente alegre e descontraído.

À CAPES e REUNI, pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho pela pós-graduação.

## RESUMO

Com a finalidade do desenvolvimentos de novos nanodispositivos, há um grande interesse em conhecer as propriedades eletrônicas de materias nanoestruturados. Sobretudo, como modificar as propriedades eletrônicas de nanoestruturas já bem conhecidas de forma controlada. Com este objetivo, muitas metodologias e experimentos tem sido desenvolvidos. Estudou-se de forma inteiramente atomística através de simulação computacional a interação do aminoácido glicina com a superfície do grafeno utilizando dois métodos , clássico e quântico, para tanto utilizamos os módulos do Materials Studio (Accelrys), o Forcite e o Dmol3 que são estados de arte em simulações atomísticas. Do ponto de vista clássico, utilizou-se campos de força universal para descrever as interações; e do ponto de vista quântico, utilizamos o método do funcional da densidade. A metodologia consistiu basicamente em realizarmos um "scan" com a glicina em diversas orientações sobre a superfície da folha de grafeno num grid considerável, construímos uma mapa 3D do potencial de interação que nos possibilita conhecer com precisão suficiente onde são os sítios e as orientações do aminoácido glicina que mais favoráveis energeticamente para a adsorção. A partir da seleção dos melhores candidatos obtidos através dos cálculos de mecânica clássica, realizamos cálculos de estrutura eletrônica utilizando o método DFT (Density Functional Theory) a fim de estimar a energia de ligação e em que regime ocorre a adsorção. Além disso, nós obtivemos a densidade eletrônica do sistema e fizemos uma análise populacional de Mulliken também.

Palavras-chave: Grafeno. Glicina. Mecânica Molecular. Densidade Funcional da Densidade. Energia de ligação. Adsorção.

## ABSTRACT

With the purpose of development of new devices, there is a great interest in to know the properties of nanostructured nanomaterials. Above all, how to modify the electronic properties of nanostructures already well known of controlled way. With this goal, many methodologies and experiments have been developed. In this work, we study of a whole atomistic form through computational simulations glycine aminoacid interaction with graphene surface using two methods, classical and quantum, for this we used two modules of Material Studio(Accelrys), Forcite and Dmol3 that are state-of-art in atomistic simulations. Of a classical point of view, we used universal force fields to describe all interactions; of quantum point of view, we used the density functional method. The methodology consisted basically in to realize a scan with glycine in several orientations above graphene sheet surface in a considerable grid, we built a 3D map of interaction potential that become possible to know with sufficient precision where are the sites and the orientations of glycine aminoacid that are most energetically favorable to adsorption. From this selection of these better candidates obtained from classical mechanical calculations. We realized electronic structure calculations using DFT method (Density Functional Theory) to estimate the bind energy and in which regime occurs the adsorption. Beside this, we obtained the electronic density of the system and we make an atomic population analysis of Mulliken too.

Keywords: Graphene. Glycine. Molecular Mechanics. Density Functional Theory. Bind Energy. Adsorption.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Átomo de Carbono</b>	<b>4</b>
2.1	Elemento Carbono . . . . .	4
2.2	Hibridização . . . . .	5
2.2.1	Hibridização $sp^3$ . . . . .	5
2.2.2	Hibridização $sp^2$ . . . . .	6
2.2.3	Hibridização $sp$ . . . . .	7
2.3	Formas Alotrópicas . . . . .	7
2.3.1	Grafite . . . . .	7
2.3.2	Diamante . . . . .	8
2.3.3	Amorfo . . . . .	9
2.3.4	Fulerenos . . . . .	10
2.3.5	Nanotubo de Carbono . . . . .	11
2.4	Grafeno . . . . .	13
2.4.1	Estrutura Cristalina . . . . .	14
2.4.2	Estrutura Eletrônica . . . . .	16
2.5	Aminoácido . . . . .	17
2.5.1	Propriedades Físicas . . . . .	19
2.5.2	Propriedades Químicas . . . . .	19
2.5.3	Glicina (Gli) . . . . .	19

---

<b>3</b>	<b>Mecânica Molecular e Teoria do Funcional da Densidade - DFT</b>	<b>22</b>
3.1	Introdução . . . . .	22
3.2	Campo de Força . . . . .	23
3.2.1	Contração e Estiramento . . . . .	24
3.2.2	Variação dos Ângulos de ligações . . . . .	25
3.2.3	Termos Torsionais . . . . .	26
3.2.4	Tensão Fora-de-Plano . . . . .	27
3.2.5	Termos Cruzados . . . . .	27
3.2.6	Interações de van der Waals . . . . .	30
3.2.7	Interações Eletrostáticas . . . . .	32
3.3	Teoria do Funcional da Densidade - DFT . . . . .	33
3.3.1	Aproximação da Densidade Local - LDA . . . . .	37
3.3.2	Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Interação da molécula glicina com grafeno</b>	<b>39</b>
4.1	Metodologia . . . . .	39
4.2	Análise de Resultados . . . . .	41
4.2.1	Gerando e otimizando o sistema: grafeno - glicina . . . . .	41
4.2.2	Resultados Clássicos . . . . .	41
4.2.3	Resultados Quânticos . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>59</b>
<b>A</b>	<b>Apêndice</b>	<b>66</b>
A.1	Teoria do Pseudopotencial . . . . .	66

# Lista de Figuras

2.1	Formação dos orbitais $sp^3$ que constituem um tetraedro com ângulos $109,5^\circ$ . . . . .	6
2.2	Formação dos orbitais $sp^2$ com estrutura trigonal plana. . . . .	6
2.3	Formação dos orbitais $sp$ com estrutura planar linear. . . . .	7
2.4	Representação da estrutura cristalina da grafite. . . . .	8
2.5	Representação da estrutura cristalina do diamante. . . . .	9
2.6	a) Representação da organização geométrica dos átomos b) Representação da desorganização do carbono amorfo. . . . .	10
2.7	Forma estrutural do fulereno $C_{60}$ . . . . .	11
2.8	a) Representação do <b>MWCNs</b> b) Representação do <b>SWCNs</b> . . . . .	12
2.9	a) Nanotubo quiral b) Nanotubo zigzag c) Nanotubo armchair. . . . .	12
2.10	a) Estrutura cristalina em que os vetores unitários delimitando a célula unitária do espaço real b) Rede recíproca do grafeno representada pelos seus vetores. . . . .	15
2.11	Relação de dispersão para as bandas eletrônicas $\pi-\pi^*$ do grafeno. . . . .	17
2.12	Estrutura geral dos aminoácidos com destaque para o carbono $\alpha$ e para cadeia lateral "R" característica para cada aminoácido. . . . .	18
2.13	Estrutura molecular da glicina. Carbono-2 (verde), Nitrogênio-1 (azul), Oxigênio-2 (vermelha), Hidrogênio-5 (branca). . . . .	21
3.1	Contração e Estiramento . . . . .	24
3.2	Forma do potencial de Morse e potencial quadrático próximo do equilíbrio. . . . .	25
3.3	Variação dos Ângulos de ligações . . . . .	26
3.4	Torção entre ligações . . . . .	26

3.5	Tensão fora-de-plano . . . . .	28
3.6	Torsão ângulo-ângulo . . . . .	28
3.7	Estiramento quadrático . . . . .	29
3.8	Interação ligação-ângulo quadrática . . . . .	29
3.9	Interação ângulo-ângulo quadrática . . . . .	30
3.10	Interação tensão fora-de-plano quadrática . . . . .	31
3.11	Interação de van der Walls . . . . .	31
3.12	Potencial de Lennard-Jones. . . . .	32
3.13	Demonstração do método auto-consistente. . . . .	37
4.1	Folha de grafeno otimizado . . . . .	42
4.2	Aminoácido glicina otimizado . . . . .	42
4.3	Posicionamento da glicina na orientação do eixo-z. . . . .	43
4.4	Grid de varredura da glicina sobre o grafeno. . . . .	44
4.5	O mapa da energia potencial para: <b>a)</b> $\theta = 0^\circ$ ; <b>b)</b> $\theta = 5^\circ$ ; <b>c)</b> $\theta = 10^\circ$ ; <b>d)</b> $\theta = 15^\circ$ . . . . .	46
4.6	<b>a)</b> Representa o mapa de potencial de menor energia, cuja rotação $\theta = 180^\circ$ . <b>b)</b> Representa o mapa de potencial de maior energia, cuja rotação $\theta = 60^\circ$ . . .	46
4.7	<b>a)</b> O mapa da energia potencial do sistema otimizado na sua conformação inicial. <b>b)</b> Após a glicina sofrer uma rotação de $10^\circ$ em torno do eixo-y, são realizadas translações nas direções x e y, sucedidas por uma otimização completa, que dá origem ao seguinte mapa de energia. <b>c)</b> Idem para $\theta = 20^\circ$ . <b>d)</b> Idem para $\theta = 30^\circ$ . . . . .	49
4.8	<b>a)</b> Após a glicina sofrer uma rotação de $40^\circ$ em torno do eixo-y, são realizadas translações nas direções x e y, sucedidas por uma otimização completa, que dá origem ao seguinte mapa de energia. <b>b)</b> Idem para $\theta = 50^\circ$ . <b>c)</b> Idem para $\theta = 60^\circ$ . <b>d)</b> Idem para $\theta = 70^\circ$ . . . . .	50

4.9	<b>a)</b> Após a glicina sofrer uma rotação de $80^\circ$ em torno do eixo-y, são realizadas translações nas direções x e y, sucedidas por uma otimização completa, que dá origem ao seguinte mapa de energia. <b>b)</b> Idem para $\theta = 90^\circ$ . <b>c)</b> Idem para $\theta = 100^\circ$ . <b>d)</b> Idem para $\theta = 110^\circ$ . . . . .	51
4.10	<b>a)</b> Após a glicina sofrer uma rotação de $120^\circ$ em torno do eixo-y, são realizadas translações nas direções x e y, sucedidas por uma otimização completa, que dá origem ao seguinte mapa de energia. <b>b)</b> Idem para $\theta = 130^\circ$ . <b>c)</b> Idem para $\theta = 140^\circ$ . <b>d)</b> Idem para $\theta = 150^\circ$ . . . . .	52
4.11	<b>a)</b> Após a glicina sofrer uma rotação de $160^\circ$ em torno do eixo-y, são realizadas translações nas direções x e y, sucedidas por uma otimização completa, que dá origem ao seguinte mapa de energia. <b>b)</b> Idem para $\theta = 170^\circ$ . <b>c)</b> Idem para $\theta = 180^\circ$ . . . . .	53
4.12	Comparação da conformação estrutural de energia mínima no plano-xy dos resultados clássico (a) e quântico (b). . . . .	54
4.13	Comparação da conformação estrutural de energia máxima no plano-xy dos resultados clássico (a) e quântico (b). . . . .	54
4.14	Comparação da conformação estrutural de energia mínima no plano-zy dos resultados clássico (a) e quântico (b). . . . .	55
4.15	Comparação da conformação estrutural de energia máxima no plano-zy dos resultados clássico (a) e quântico (b). . . . .	55
4.16	<b>a)</b> Densidade de deformação da conformação de mínima energia projetada no plano-xy. <b>b)</b> Idem para densidade projetada no plano-zy. . . . .	56
4.17	<b>a)</b> Densidade de deformação da conformação de máxima energia projetada no plano-xy. <b>b)</b> Idem para densidade projetada no plano-zy. . . . .	57
4.18	<b>a)</b> Carga elétrica da glicina isolada. <b>b)</b> Carga elétrica da glicina na conformação de mínima energia. <b>c)</b> Carga elétrica da glicina na conformação de máxima energia. . . . .	57
4.19	A densidade de estado eletrônico para a conformação de mínima energia. . . .	58
4.20	A densidade de estado eletrônico para a conformação de máxima energia. . . .	58

# Lista de Tabelas

4.1	Valores energéticos dos mapas de potenciais. . . . .	48
-----	--	----

# Capítulo 1

## Introdução

A modelagem molecular está despertando um grande interesse dos pesquisadores, pois, os recursos computacionais vêm aumentando em função do melhor desempenho apresentado pelos computadores nas últimas duas décadas. A modelagem molecular está sendo amplamente aplicada na interpretação de diversos resultados experimentais e na construção de novos materiais com propriedades específicas. A base da modelagem molecular está relacionada com todas as propriedades moleculares importantes, ou seja, propriedades estruturais (comprimento de ligação, ângulo, torção,...) estabilidade, reatividade e propriedades eletrônicas. Desta forma é possível desenvolver algoritmos capazes de calcular uma estrutura molecular com uma estereoquímica específica e correlacioná-la com as propriedades moleculares apresentadas pela substância.

Entre todos os elementos da natureza, o carbono é o elemento mais versátil, pode ser encontrado em diversas formas alotrópicas, em materiais orgânicos e inorgânicos, seus átomos podem se ligar de diversas formas a outros átomos de carbono ou a outros elementos. O estudo de propriedades mecânicas, eletrônicas, magnéticas, ópticas e químicas de nanopartículas e nanomateriais a base de carbono, vem sendo utilizadas para a construção de nanodispositivos, com aplicação nas áreas de informática e comunicação, biotecnologia e medicina, fotônica e eletrônica. Após a descoberta do grafeno, liderado pelo grupo de André Geim em 2004, o

---

material tornou-se um promissor para a indústria de nanomateriais.

O grafeno, estrutura bidimensional formada por um único plano de átomos de carbono, com estrutura hexagonal foi amplamente estudado do ponto de vista teórico. Por muitos anos os pesquisadores acreditavam que a folha de grafeno não seria uma estrutura estável, tendendo deformá-la em forma de nanotubos de carbono, que é uma estrutura mais estável. Através de estudos experimentais, várias propriedades interessantes foram obtidas, despertando o interesse científico e tecnológico para este material.

Os elétrons na folha de grafeno se movem com grande mobilidade, independente da sua energia, os seus portadores de carga comportam-se como partículas relativísticas sem massa, obedecendo à equação de Dirac, viajando grandes distâncias, não ocasionando choques entre os mesmos. Entre todas as formas alotrópicas do carbono, o grafeno possui propriedades eletrônicas mais controláveis, o que favorece modificá-las de forma controlada, possibilitando assim, a utilização do material no mercado tecnológico. Por possuir dimensões pequenas, os pesquisadores acreditam que poderão utilizar a estrutura de grafeno na medicina, injetando no corpo humano, a fim de destruir tumores ou células malélicas proporcionando um tratamento mais eficiente.

Surge um grande interesse científico em modificar de forma controlada as propriedades do grafeno, através da interação com outras moléculas com objetivo de desenvolver suas potenciais aplicações.

A principal motivação para elaboração desse trabalho de dissertação está ligada diretamente com possíveis construções de nanodispositivos eletrônicos com características biológicas, através da interação do aminoácido glicina com a superfície do grafeno. Utilizamos o método clássico através do campo de força universal para descrever as interações entre os mesmos e o método quântico através da teoria do funcional da densidade. O nosso trabalho de dissertação, ficou organizado da seguinte maneira:

No *Capítulo 2*, apresentamos uma revisão sobre átomo de carbono, abordando informações sobre hibridização, formas alotrópicas, **grafeno** (estrutura cristalina e eletrônica), **aminoácido** (propriedades físicas e químicas, glicina).

No *Capítulo 3*, discutimos sobre a metodologia Mecânica Molecular (MM), na qual



as moléculas são descritas como conjunto de esferas conectadas por molas, onde as esferas representam os núcleos e as molas representam as ligações. Neste método desenvolve-se o "Campo de Força Universal" que é um conjunto de vários potenciais que descreve as interações entre os átomos, sendo que os campos de força mais modernos tem dezenas de termos, incluindo termos cruzados, termos para as interações eletrostáticas e de van der Waals entre átomos não ligados. Neste capítulo, também fizemos uma breve descrição da Teoria do Funcional na Densidade (DFT) com a finalidade de investigar a estrutura eletrônica.

No *Capítulo 4*, apresentamos os resultados obtidos através do estudo realizado, ou seja, a interação de aminoácido glicina com o grafeno, utilizando os métodos clássicos e quânticos, juntamente com a metodologia utilizada e com as análises dos resultados obtidas.

No *Capítulo 5*, finalizamos com as principais conclusões do trabalho.

# Capítulo 2

## Átomo de Carbono

### 2.1 Elemento Carbono

O Carbono (do latim carbo, carvão) é um elemento que se encontra extensamente distribuído pela natureza. De símbolo C e número atômico 6 (6 prótons e 6 elétrons) com massa atômica 12u, tem caráter não-metálico e não-magnético, é tetravalente, possui seis elétrons, onde dois ocupam e completam a primeira camada estando fortemente ligados ao núcleo, são chamados de elétrons do caroço e não participam das ligações químicas; os outros quatro elétrons ficam na camada de valência, podendo formar até quatro ligações com outros átomos [1], sólido a temperatura ambiente. Dependendo das condições de formação, pode ser encontrado na natureza em diversas formas alotrópicas, só para mencionar: grafite, diamante, amorfo, fulereno, nanotubo de carbono e grafeno.

O Carbono é o décimo nono elemento mais abundante da natureza, constituindo cerca de 0,2% da crosta terrestre e 0,003% em volume da atmosfera (na forma de dióxido de carbono). Embora esteja largamente distribuído pela natureza, principalmente em formas combinadas, apenas podemos encontrar pequenas quantidades de carbono na sua forma livre ou elementar. É também o principal constituinte de toda a matéria animal e vegetal, carvão,

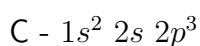
petróleo e gás natural. O Carbono é um elemento indispensável na indústria de borracha, os compostos negros de carbono tem larga aplicação como tintas de impressão, bem como nas indústrias de papel, plásticas, pinturas e usado também na manufatura de escovas para motores e isolador. O átomo de carbono é um elemento singular de várias formas, possui a capacidade de formar ligações simples, duplas e triplas, existem cerca de 16 milhões de compostos de carbono.

## 2.2 Hibridização

É o processo de formação de orbitais eletrônicos híbridos. Em alguns átomos como o Carbono, os orbitais dos subníveis atômicos  $s$  e  $p$  se misturam, dando origem a orbitais híbridos  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Segundo a teoria das ligações covalentes, uma ligação desse tipo se efetua através de sobreposição de orbitais semipreenchidos (com apenas um elétron). A hibridização explica a formação de algumas ligações que seriam impossíveis por aquela teoria, bem como a disposição geométrica de algumas moléculas.

### 2.2.1 Hibridização $sp^3$

As funções híbridas  $sp^3$  são cilíndricamente esféricas e apontam para os vértices de um tetraedro regular. Neste estado híbrido, o carbono tem em sua configuração eletrônica, um orbital  $1s$  e quatro orbitais híbridos  $2sp^3$ .



Um diagrama dos orbitais híbridos  $sp^3$ , é apontado na Figura 2.1 [2]. O exemplo mais simples de composto com hibridização  $sp^3$  está no metano ( $\text{CH}_4$ ), visto que cada orbital aponta diretamente para um dos átomos de hidrogênio a ele ligado, podemos combinar cada orbital  $sp^3$  com um orbital  $1s$  de modo a obter quatro orbitais moleculares  $\sigma$  ligantes, no

diamante os átomos também se comportam com esquema  $sp^3$ .

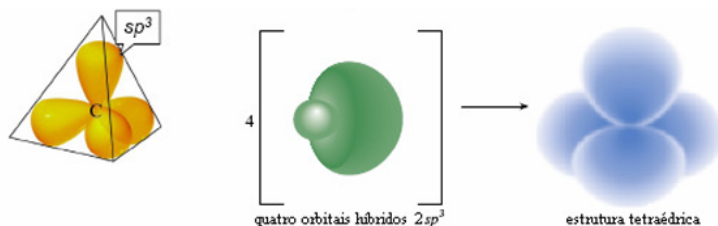


Figura 2.1: Formação dos orbitais  $sp^3$  que constituem um tetraedro com ângulos  $109,5^\circ$ .

### 2.2.2 Hibridização $sp^2$

Na hibridização  $sp^2$ , o orbital  $2s$  se funde com dois orbitais  $2p$ , originando três orbitais  $sp^2$  e um orbital  $p$  puro. Os três orbitais híbridos  $sp^2$  se orientam de acordo com um triângulo equilátero, os ângulos entre eles são de  $120^\circ$ . O orbital puro  $p$  fica perpendicular ao plano do triângulo. Os orbitais do tipo  $sp^2$  fazem ligações do tipo sigma e o puro  $p$  faz ligações  $\pi$  (ligação perpendicular ao eixo do orbital), sendo duas ligações simples e uma dupla, conforme a Figura 2.2 [2].

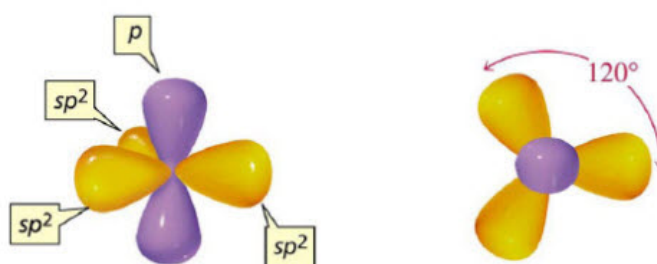


Figura 2.2: Formação dos orbitais  $sp^2$  com estrutura trigonal plana.

### 2.2.3 Hibridização $sp$

O elétron do orbital do subnível  $2s$  ganha energia e passa a ocupar um orbital mais energético, e o elétron do orbital  $2p_z$  do subnível  $p$  perde energia e passa a ocupar um orbital de menor energia. Os dois orbitais híbridos são denominados de  $sp$  e os elétrons passam a ter a mesma energia. Os elétrons que permanecem nos orbitais  $2p_x$  e  $2p_y$  são chamados de  $p$  "puro" e possuem energia superior a dos orbitais híbridos, Figura 2.3 [2].

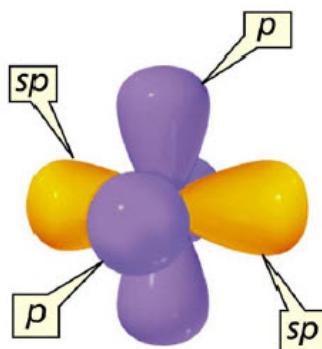


Figura 2.3: Formação dos orbitais  $sp$  com estrutura planar linear.

## 2.3 Formas Alotrópicas

### 2.3.1 Grafite

É um material encontrado em grandes quantidades na natureza, é facilmente arranhado, estas duas características possibilitam o seu uso na fabricação de lápis. A grafite é formada por várias redes planares hexagonais de carbono, por várias camadas grafiticas, como mostra a Figura 2.4 [3], sendo que nestas camadas os átomos de carbono estão arranjados de forma a constituir uma espécie de "colméia". Os átomos de carbono encontram-se distribuídos por ligações covalentes com seus três vizinhos no mesmo plano, onde a distância entre estes

átomos no plano basal é de 1,42 Å formando um ângulo de 120° e a hibridização é do tipo  $sp^2$ . A distância interplanar entre as duas camadas (ou folhas) de grafite consecutivas ao longo do plano é de 3,35 Å [4]. Estes planos se encontram empilhados na estrutura do sólido e a ligação entre eles é através de ligações fracas do tipo van der Waals, onde no eixo temos a ligação fraca, tipo  $\pi$ .

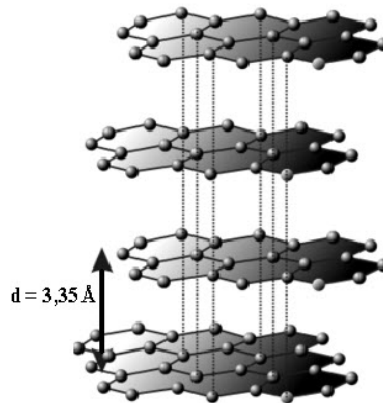


Figura 2.4: Representação da estrutura cristalina da grafite.

A grafite é um dos materiais mais importantes para utilização em técnicas que utilizem altas temperaturas e tem as seguintes propriedades: alta temperatura de sublimação, baixa densidade, alta condutibilidade térmica e baixo coeficiente de dilatação térmica. Possui uma ampla aplicação na energia nuclear porque tem propriedades atômicas únicas como capturar nêutrons e por isso retardar a velocidade dos mesmos, podendo somente ser fundido a temperatura de 4000 K, sobre pressão acima de 105 atm [4].

### 2.3.2 Diamante

É um material de custo elevado devido à dificuldade em ser encontrado na natureza, é extremamente duro, não conduz corrente elétrica. Os diamantes são agregados envolvendo grandes quantidades de átomos, podendo ser representados pela fórmula  $C_n$ . Este tipo de carbono é formado por um aglomerado de átomos ligados através de ligações covalentes, o

que explica a sua dureza mais elevada, como mostra a Figura 2.5 [5].

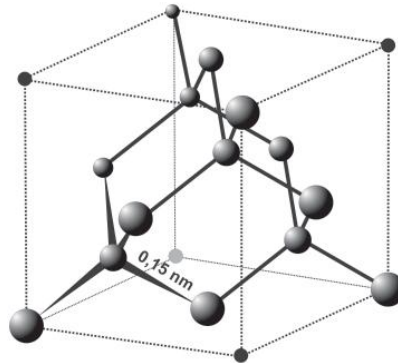


Figura 2.5: Representação da estrutura cristalina do diamante.

Ele é formado quando alta temperatura e pressão atuam sobre a grafite, sua rede é fcc (rede cúbica de face centrada), apresenta uma distância de 1,54 Å entre os átomos de carbono, cada um se ligando com os outros quatro, apresenta hibridização do tipo  $sp^3$ . Devido sua estrutura, o diamante é translúcido, muito abrasivo, um bom isolante elétrico com *band gap* de 5,5 eV. Suas propriedades físicas tornam o material muito atrativo do ponto de vista de suas propriedades físico-mecânicas, possui uma baixa condutividade elétrica, devido à sua estrutura cristalina e às fortes ligações interatômicas covalentes.

### 2.3.3 Amorfo

O carbono amorfo é caracterizado pela falta de ordem de longo alcance na sua estrutura cristalina, mas podem apresentar uma ordenação de médio alcance, Figura 2.6 [5]. Neste estado os átomos de carbono possuem hibridização tipo  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  e não tem uma ligação química ideal, o que introduz componentes de stress e deformidades em sua estrutura.

Aumentando-se a temperatura da substância amorfa, ela se transforma gradualmente em estado líquido. Os materiais amorfos, apesar das dificuldades em estudar suas propriedades do ponto de vista teórico, são de grande interesse tecnológico e industrial, como em células de combustível e pigmentos, pois, existe um interesse enorme da comunidade científica em

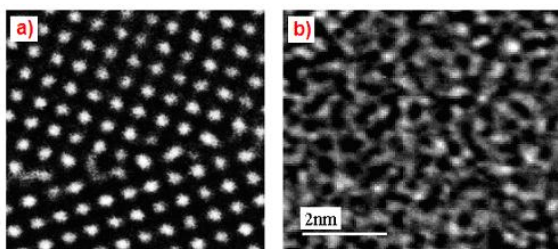


Figura 2.6: a) Representação da organização geométrica dos átomos b) Representação da desorganização do carbono amorfo.

conhecer mais sobre suas estruturas e propriedades.

### 2.3.4 Fullerenos

Foram descobertos em 1985 por Harold Kroto, da Universidade de Sussex (Inglaterra), James R. Heath, Sean C. O'Brien, Robert F. Curl e Richard E. Smalley, estes da Universidade de Rice (Estados Unidos), estavam investigando os tipos de macromoléculas de carbono que poderiam se formar em nebulosas no espaço. No entanto, demonstraram a existência dos fullerenos, moléculas "ocas" de carbono, distribuídas em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de "bola de futebol" (*buckyballs*) [6]. Os fullerenos são formados por superfícies curvas com ligações tipo  $sp^2$ , podem possuir grandes quantidades de átomos de carbono de 20 à 540 átomos. Possuem uma forma distorcida devido aos pentágonos, de tal forma que os carbonos se inclinam sobre si mesmos e formem uma estrutura fechada, ao contrário de outras formas alotrópicas já estudadas.

Em 1996 Smalley, Kroto e Curl foram premiados com o prêmio Nobel de química, com a descoberta do fulereno  $C_{60}$ , o mais estável conforme Figura 2.7. Essa estrutura consiste num icosaedro regular formado por 60 átomos de carbono, com 20 hexágonos e 12 pentágonos e aproximadamente 7 Å de diâmetro [6]. Muitas propriedades desta molécula tem sido investigadas teoricamente e experimentalmente, como estrutura eletrônica, estados vibracionais e reatividade química com átomos e moléculas.





Figura 2.7: Forma estrutural do fulereno  $C_{60}$

Os fulerenos foram largamente estudados e analisados a partir da década de 90. Suas propriedades foram estudadas e muitas aplicações e possibilidades surgiram, de tal forma que já existem técnicas eficientes de fabricação de fulerenos, através do método de arco de corrente entre eletrodos de grafite sob alta pressão de hélio [6].

### 2.3.5 Nanotubo de Carbono

Em 1991, os nanotubos de carbono foram observados por Sumio Iijima [7], após a descoberta do fulereno. Iijima verificou estruturas tubulares concêntricas, distanciadas entre si por 0,34 nm, com diâmetro interno da ordem de 2,2 nm e diâmetro externo da ordem de 4-30 nm, com comprimento variando até 1  $\mu\text{m}$ . Essas estruturas tubulares com dimensões nanométricas foram denominadas de nanotubos de múltiplas camadas **MWCNs**- (*multi-wall carbon nanotubes*), depois de 2 anos, sintetizaram os nanotubos de camada simples **SWCNs** - (*single-wall carbon nanotubes*) [7, 8], gerado de uma única folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica, como podemos verificar na Figura 2.8 [5].

Os nanotubos de carbono são materiais com propriedades mecânicas que os mantêm altamente resistentes e flexíveis. Possuem propriedades eletrônicas, que dependendo do diâmetro ou quiralidade dos nanotubos podem ser considerados metálicos ou semicondutores.

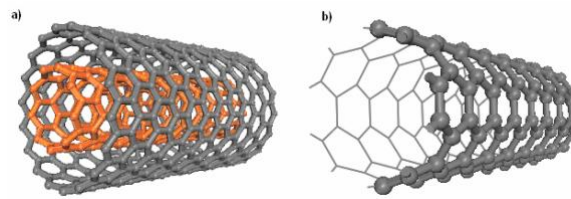


Figura 2.8: a) Representação do MWCNs b) Representação do SWCNs.

A forma estrutural do carbono é definida por uma folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica. Da forma que essa folha é enrolada, podemos definir através da simetria os nanotubos: "quiral" e "aquirais", sendo que os aquirais são classificados em *armchair* e *zigzag*, conforme a Figura 2.9.

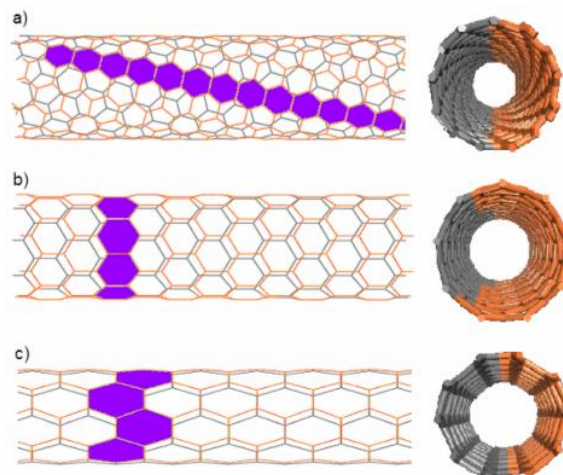


Figura 2.9: a) Nanotubo quiral b) Nanotubo zigzag c) Nanotubo armchair.

Suas propriedades eletrônicas são interessantes, por apresentar caráter metálico ou semicondutor, logo, é altamente importante sua aplicação em dispositivos eletrônicos. Suas características eletrônicas variam em função dos índices de Hamada ( $n,m$ ) e com sua configuração estrutural. Quando a diferença dos índices ( $n-m$ ) é múltiplo de 3, temos um nanotubo metálico, caso contrário é semicondutor.

## 2.4 Grafeno

Em 2004, na Universidade Manchester, um grupo liderado por Andre Geim, cientista inglês de origem russa, observou a folha de grafeno sobre uma superfície de  $S_iO_2$ , produzido através de uma esfoliação mecânica do grafite de um lápis através de uma fita adesiva. A observação só foi possível depositando-o em um substrato de silício com 300 nm de óxido de silício no topo. Devido a diferença do caminho óptico da região com e sem grafeno, a condição de interferência óptica muda, podendo facilmente identificar através do microscópio óptico o grafeno do substrato, devido, a diferença de contraste. Possui hibridização  $sp^2$ , apresenta-se em forma de hexágonos, isso já havia sido estudado teoricamente durante vários anos antes de sua observação, para descrever propriedades de diversos materiais de carbono, tais como: grafite, fulerenos e nanotubos de carbono. É um material excepcional que vem revelando propriedades extraordinárias desde sua descoberta.

Um dos primeiros efeitos interessantes envolvendo o grafeno, foi observado na área de transporte elétrico, através da aplicação de tensão de porta e campo magnético em dispositivos do tipo transistores de efeito de campo à base de grafeno. Os cientistas pensavam que devido sua instabilidade mecânica, jamais poderiam isolar a folha de grafeno, que sua tendência era não permanecer na sua forma planar, conseqüentemente, gerar um carbono amorfo ou enrolar-se devido possuir camada aberta.

Os elétrons na folha de grafeno se movem com alta mobilidade, independente de sua energia, até mesmo na presença de defeitos topológicos ou impurezas presente na folha. Os portadores de carga comportam-se como partículas relativísticas sem massa, de acordo com a equação de Dirac, viajando grandes distâncias sem haver o choque entre elas, fazendo com que a eletricidade seja conduzida sem nenhuma perda de energia, o que não é usual em silício ou em outros semicondutores, tornando o grafeno um fortíssimo candidato a substituir o silício na microeletrônica. A eletrônica orgânica é altamente promissora devido às excepcionais características do carbono em escala molecular - os cálculos teóricos demonstram que o circuito

à base de grafeno será 10 vezes mais eficiente do que um circuito com silício [9]. Em 2005, foi explicado essa importante propriedade do grafeno, através do Efeito Hall Quântico, em que os elétrons localizados em um plano, sujeitos a campos magnéticos, fazem apenas trajetórias quânticas previsíveis [10].

Foi realizado pelo grupo de Manchester e por dois colaboradores da Universidade do Minho em Portugal, a demonstração que o grafeno absorve 2,3 % da luz incide numa gama de frequências que vai do infravermelho ao ultravioleta, possibilitando a utilização do grafeno como eletrodos metálicos transparentes, na indústria de cristais líquidos e de células solares. No campo da física fundamental é muito interessante a transparência do grafeno não depender de nenhum parâmetro do material, sendo apenas controlada por uma constante fundamental, a constante de estrutura fina, a qual está normalmente associada à física das partículas e das altas energias, uma situação muito rara em física da matéria condensada.

As folhas de grafeno estão sendo produzidas em pilhas com 10 nanômetros de espessura e largas que vão de 500 nanômetros até várias dezenas de micrômetros. Os pesquisadores afirmam ser possível produzir o material nanoestruturado com propriedades químicas superficiais que o tornam compatível com água, resinas ou vários tipos de plásticos.

Atualmente, há um grande interesse entre os pesquisadores na modificação das propriedades eletrônicas do grafeno, aumentando sua condutibilidade eletrônica, fazendo com que um sistema inicialmente caracterizado como semicondutor, passe a atuar como material metálico, assim, podendo ser utilizado como dispositivo eletrônico ou sensor químico. O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono, é um promissor material a substituir o silício na indústria eletrônica, prometendo grandes revoluções nas áreas de nanodispositivos e nanomateriais.

### 2.4.1 Estrutura Cristalina

A estrutura do grafeno é composta por camadas de carbonos com anéis hexagonais bidimensional (2D), com distâncias C-C de aproximadamente 1,4 Å, com hibridização  $sp^2$  com

cada um dos seus três vizinhos mais próximos.

A célula unitária é formada por dois átomos interligados, identificados por dois sítios A e B não equivalentes, conforme a Figura 2.10a [11]. Os vetores primitivos escritos em coordenadas cartesianas, são definidos por:

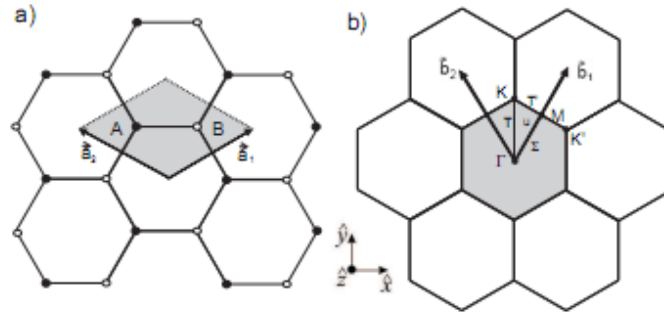


Figura 2.10: a) Estrutura cristalina em que os vetores unitários delimitando a célula unitária do espaço real b) Rede recíproca do grafeno representada pelos seus vetores.

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{y} \quad (2.2)$$

onde  $a = 2,46\text{\AA}$  é a constante da rede. Os vetores das células primitivas reproduzem a folha de grafeno por uma repetição periódica da base composta por dois átomos de carbono.

Existem também os vetores da rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ , Figura 2.10b, que são definidos por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{k}_x + \frac{2\pi}{a}\hat{k}_y \quad (2.3)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{k}_x - \frac{2\pi}{a}\hat{k}_y \quad (2.4)$$

A determinação dos vetores da rede recíproca nos permite determinar a forma da rede recíproca, de fundamental importância na maioria dos estudos analíticos de estruturas periódicas. Uma de suas aplicações diretas é a determinação da primeira zona de Brillouin, que é importante no estudo de níveis eletrônicos em um potencial periódico [5]. O ponto  $\Gamma$  é

representado no centro,  $K$  é o vértice e  $M$  é o ponto médio de uma aresta da primeira zona de Brillouin. Estes vetores estão girados  $30^\circ$  em relação aos vetores da rede primitiva. Os pontos de simetria da zona de Brillouin estão situados nas seguintes coordenadas:  $\Gamma$  (0,0),  $K$   $(0, \frac{4\pi}{3a})$  e  $M$   $(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0)$

Os vetores da rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  estão relacionados com os vetores da rede real  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , da seguinte forma:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.5)$$

onde  $i,j=1,2$  e  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker.

## 2.4.2 Estrutura Eletrônica

O grafeno tem hibridização do tipo  $sp^2$ , os átomos de carbono ocupam os vértices nos hexágonos, fazendo ligação  $\sigma$ . O outro orbital  $2p_z$  é perpendicular ao plano do grafeno formando ligação  $\pi$ . Os elétrons que estão nesse orbital se locomovem sobre a rede cristalina do grafeno por estar fracamente ligados aos átomos, podendo também ser excitados para níveis mais energéticos [12], o que favorece na determinação das propriedades ópticas e de transporte elétrico.

Entre as formas alotrópicas do carbono, o grafeno possui propriedades eletrônicas mais controláveis, o que favorece projetá-lo na eletrônica baseada em carbono. Sua estrutura eletrônica possui *gap* (separação entre a banda de valência e banda de condução) nulo, fazendo com que os elétrons se movam em altas velocidade, independentes das suas energias, ou seja, os elétrons movem-se como fótons, atuando como se fossem partículas praticamente sem massa, podendo ser descritos como férmions sem massa, usando a teoria de Dirac.

A estrutura eletrônica pode ser estudada pelo modelo *tight-binding*, onde considera-se que os elétrons podem ser representados por orbitais atômicos bem localizados. A estrutura eletrônica próxima à energia de Fermi é dada por uma banda preenchida  $\pi$  e uma banda vazia  $\pi^*$ , pois, as mesmas são covalentes e mais importantes para determinação das propriedades eletrônicas, Figura 2.11 [13].

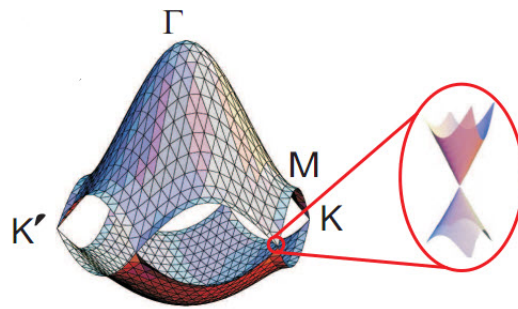


Figura 2.11: Relação de dispersão para as bandas eletrônicas  $\pi$ - $\pi^*$  do grafeno.

O grafeno possui *gap* de energia nulo nos pontos K da zona de Brillouin, ou seja, a banda de valência toca a banda de condução nestes pontos.

## 2.5 Aminoácido

Os aminoácidos são moléculas orgânicas que possuem, ligadas ao mesmo átomo de carbono (denominado carbono  $\alpha$ ), um átomo de hidrogênio, um grupo amina, um grupo carboxílico e uma cadeia lateral "R" característica para cada aminoácido, Figura 2.12. A cadeia lateral é o que difere os aminoácidos em sua estrutura, tamanho, cargas elétricas e solubilidade em água, responsáveis também por forças estabilizadoras, advindas das interações fracas (ligações de hidrogênio, hidrofóbicas, eletrostáticas, etc.) que mantem as estruturas conformacionais enoveladas das proteínas [14]. Os aminoácidos se unem através de ligações peptídicas, formando assim as proteínas, logo, para que as células possam produzir proteínas, elas precisam de aminoácidos, que podem ser obtidos a partir da alimentação ou serem fabricados pelo próprio organismo. As principais fontes de aminoácidos são: a carne, o leite e os ovos.

Devido o carbono alfa estar ligado a um átomo de hidrogênio, é considerado de centro quiral, são também opticamente ativas e podem formar estereoisômeros D ou L (compostos químicos de mesma forma molecular, nos quais os átomos constituintes estão ligados a mesma

sequência, diferindo somente pela disposição dos átomos no espaço).

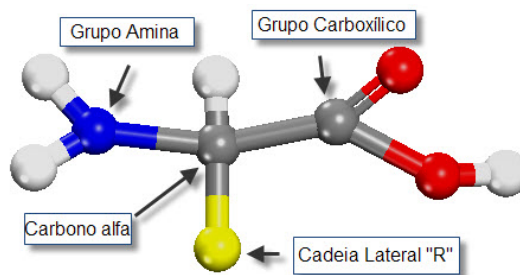


Figura 2.12: Estrutura geral dos aminoácidos com destaque para o carbono  $\alpha$  e para cadeia lateral "R" característica para cada aminoácido.

São 20 os principais aminoácidos responsáveis por produzir todas as proteínas, seja qual for a forma de vida: alanina, arginina, asparagina, ácido glutâmico, ácido aspártico, cisteína, tirosina, leucina, isoleucina, fenilalanina, treonina, histidina, metionina, valina, **glicina**, serina, lisina, triptofano, prolina e glutamina [15]. Os aminoácidos tem uma grande importância na alimentação humana, cerca de 70 % e no enriquecimento de ração animal 30 %. O organismo humano é incapaz de sintetizar metade dos 20 aminoácidos essenciais, portanto, esses aminoácidos devem ser introduzidos na dieta através da alimentação.

Uma vez introduzido no corpo humano, um pequeno número deles é utilizado imediatamente, dependendo das necessidades dos vários tecidos, e num intervalo de 10 minutos, todos os aminoácidos são usados na síntese de proteína ou são armazenados. O excesso de aminoácidos é utilizado como parte de energia ou estocado na forma de gordura branca, principalmente no fígado, mucosa intestinal, sangue ou no interior de células na forma de proteínas intracelulares. Após os aminoácidos terem penetrado na corrente sanguínea, suas concentrações se elevam discretamente, devido à rapidez com que são utilizados ou estocados. Durante um intervalo de 24 horas, os aminoácidos são sistematicamente reconvocados e transportados pelo sangue até os locais onde são requisitados.



### 2.5.1 Propriedades Físicas

**Atividade Óptica** → Todos os aminoácidos naturais apresentam atividade óptica desviando a luz polarizada para a direita ou esquerda, com exceção da glicina. Os aminoácidos que entram na formação de proteínas são L-aminoácidos.

**Propriedade Elétrica** → Os aminoácidos possuem dois grupos ionizáveis, um grupo carboxílico e um grupo aminico. Desse comportamento deriva-se o conceito de ponto isoelétrico, que é o valor do pH.

**Solubilidade** → É relativamente alta em água e reduzida em solventes orgânicos.

**Ponto de Fusão** → É bastante elevado, sendo normalmente acompanhado de decomposição da estrutura química original.

### 2.5.2 Propriedades Químicas

**Reações dos grupos  $\alpha$ -COOH** → Acontecem as reações características da função carboxílica: formação de amida, ésteres e haletos.

**Reações dos grupos  $\alpha$ -NH<sub>3</sub> e  $\varepsilon$ -NH<sub>2</sub>** → Esses grupos são bastante reativos, principalmente em sua forma desprotonada (perda de um ou mais prótons por uma molécula). Dentre as inúmeras reações desse grupo, destaca-se: reação com a ninidrina.

**Reações dos Radicais R** → Os principais grupos ativos dos radicais R dos aminoácidos além do grupo  $\varepsilon$ -NH<sub>2</sub> são: -SH (sulfidrílo), -OH (fenólico), imidazólico, guanidínico.

### 2.5.3 Glicina (Gli)

Os aminoácidos têm uma função vital no organismo, na síntese de proteínas ou como precursores de diversas moléculas de importância biológica, além de atuar como combustível

metabólico. Dentre os aminoácidos podemos destacar a glicina, do grego *glykos*, "doce" devido ao sabor adocicado, denominado também de ácido 2-aminoacético ou ácido 2-amino-etanóico [16].

A glicina é um aminoácido com estrutura molecular simples, com o menor número de cadeias de carbono, possui fórmula molecular  $C_2H_5NO_2$  e apresenta diversos efeitos orgânicos, auxiliando significativamente no estudo da química desses grupamentos. O percentual dos elementos na estrutura é distribuído da seguinte forma: C (32%), H (6,71%), N (18,66%) e O (42,63%). Em solução aquosa, apresenta  $pK_1=2,34$  e  $pK_2=9,60$ , sua solubilidade varia com a temperatura, com 100 ml de água podemos dissolver: 25,0 g (25°C), 39,1 g (50°C), 54,4 g (75°C) e 67,2 g (100°C). Sua massa molar é de aproximadamente 75,07 g/mol, entre os aminoácidos, a glicina é o segundo mais comum em proteínas, é solúvel em água e não apresenta atividade óptica.

Dentre os 20 aminoácidos, a glicina é a que possui a estrutura molecular com o menor número de átomos, conforme Figura 2.13. Podemos ver uma representação em 3D, codificado pelos cordões genético GGU, GGC, GGA e GGG, sendo portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. Classificado como não essencial, ou seja, é sintetizado pelo próprio corpo, para o desenvolvimento humano, também por animais, vegetais e até microorganismos. Possui dois átomos de hidrogênio ligados ao carbono alfa, sendo o único aminoácido que não é opticamente ativo (já que não possui estereoisômeros), não possui carbono assimétrico e sua densidade é de aproximadamente  $1,1607 \text{ g/cm}^3$ .

A glicina apresenta uma semelhança com o principal inibidor neurotransmissor no cérebro que é o ácido  $\gamma$ -aminobutírico (GABA). É um dos aminoácidos presentes no colágeno (principal componente fibroso da pele, osso, tendão, cartilagem e dentes), juntamente com a prolina e a hidroxiprolina e muito utilizado como coadjuvante no tratamento da hiperacidez gástrica. Ajuda na fabricação de outros aminoácidos e é parte da estrutura da hemoglobina e citocromos (enzimas envolvidas na produção de energia). Tem efeito calmante e é usado muitas vezes para tratar pessoas maníaco-depressivas e agressivas, reduz a vontade de comer açúcar e é necessário na conservação da pele e dos tecidos musculares.

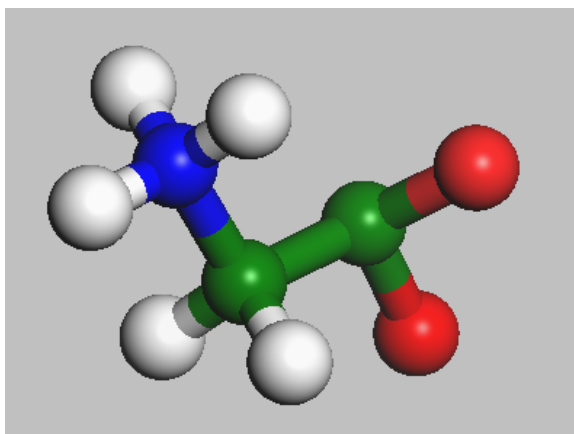


Figura 2.13: Estrutura molecular da glicina. Carbono-2 (verde), Nitrogênio-1 (azul), Oxigênio-2 (vermelha), Hidrogênio-5 (branca).

# Capítulo 3

## Mecânica Molecular e Teoria do Funcional da Densidade - DFT

### 3.1 Introdução

A Mecânica Molecular (MM) possui uma variedade de métodos usados para calcular energia potencial do sistema, como função das coordenadas dos núcleos dos átomos. Métodos esses que tratam os núcleos como partículas Newtonianas sob a influência da função energia potencial ou do campo de força. A MM utiliza uma série de equações derivadas, empiricamente, para aproximação de Borh-Oppenheimer, cujo formalismo matemático está baseado em um modelo clássico: o modelo do oscilador harmônico. Este modelo considera as moléculas como uma coleção de átomos ligados entre si por forças elásticas [17].

Estas forças são descritas pelas funções da energia potencial, das contribuições estruturais e são fundamentadas em um modelo simples de interações. Com o objetivo de descrever sistemas moleculares através de sistemas de partículas, considerando diversas interações, tais como: contração e estiramento de ligações (*stretching of bonds*); variação dos ângulos de ligações (*bending*); torções sobre ligações simples, termos cruzados e interações não-ligadas [18]. A combinação destas funções de energia potencial é chamado campo de força. As

vantagens da mecânica molecular são a rapidez e a economia de tempo computacional e a facilidade de compreensão em relação aos métodos da mecânica quântica.

## 3.2 Campo de Força

O estudo de sistemas moleculares, em termos de interações atomísticas, tem por objetivo a previsão e descrição da estrutura e estabilidade dos sistemas, seus diferentes estados energéticos e seus processos reativos internos. O primeiro ponto envolve a previsão do estado do sistema em seu nível de mais baixa energia; o segundo envolve a previsão da energia livre relativa de diferentes estados; e o terceiro a previsão do processo dinâmico de diferentes estados.

Dois problemas básicos se apresentam durante uma simulação computacional de sistemas moleculares: o tamanho do espaço configuracional, ou espaço de fase, que é acessível ao sistema molecular; e a precisão da função de interação atômica, ou campo de força que é usado para modelar o sistema [19]. No Campo de Força, as moléculas são descritas como um conjunto de átomos conectados, ao invés de núcleos e elétrons, como acontece na mecânica quântica. É totalmente seguro que um sistema molecular seja governado pela mecânica clássica, pois os resultados das aproximação são inteiramente confiáveis e aceitáveis. O sistema é descrito por massas pontuais que se movem num potencial efetivo, no qual só dependem das coordenadas dos átomos.

Os campos de Força modernos tem dezenas de termos, incluindo termos que combinam duas ou mais funções (termos cruzados) e termos para interações eletrostáticas e de Van der Waals entre átomos não ligados. Muitos campos de força estão disponíveis atualmente, diferindo principalmente quanto ao tipo de sistema mais adequado para serem usados e o número e tipo de funções de energia que compõe o campo [20], sendo que cada termo emprega aproximações físicas que limitam sua precisão e aplicação. Por exemplo, o campo de força AMBER [21] desenvolvido na Universidade da Califórnia, a priori, é aplicado para aminoácidos e ácidos nucléicos. As formas analíticas das funções da energia potencial são bastante diversas. A seguir apresentaremos uma descrição da forma analítica dos termos do

campo de força utilizados nesta dissertação.

### 3.2.1 Contração e Estiramento

O primeiro parâmetro a aparecer na função da energia potencial está relacionado a contração e estiramento de ligações, uma vez que este se apresenta menos sensível que todos os outros que aparecem. O potencial de estiramento segue uma forma quadrática, na forma da Lei de Hooke. Este potencial é constituído por dois parâmetros:  $r_0$  o comprimento de equilíbrio (de ligação), e o outro,  $K_r$  a constante de força de estiramento, Figura 3.1.

$$V(\vec{r})_{lig.} = \sum \frac{1}{2} K_r (\vec{r} - \vec{r}_0)^2 \quad (3.1)$$

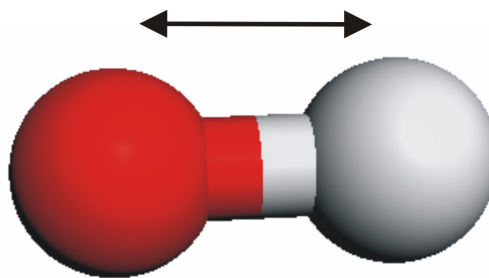


Figura 3.1: Contração e Estiramento

O comprimento de ligação é o valor que a ligação assume quando todos os outros termos do campo de força são nulos. Já o comprimento de equilíbrio de uma ligação é um valor assumido quando a estrutura estiver estável, o seja, com seu mínimo de energia definido.

Philip M. Morse [22], desenvolveu uma expressão para a energia potencial de dois átomos ligados:

$$V(r) = D_r [1 - \exp(-a(r - r_0))]^2 \quad (3.2)$$

Onde:  $D_r$  é a profundidade do mínimo de energia potencial,  $a = \omega \sqrt{\frac{\mu}{2D_r}}$ ,  $\mu$  é a massa reduzida,  $\omega$  é a frequência de vibração da ligação que está relacionada com a constante da lei de Hooke e  $r_0$  é o valor de referência da ligação.

A utilização do potencial de Morse no campo de força de Mecânica Molecular, tem resultado mais próximo do real, devido sua precisão nos cálculos, porém, exige um custo

computacional maior, pois utilizará em série de potência de infinitos termos, tornando inviável o custo computacional. A lei de Hooke é uma aproximação razoável do potencial em regiões próximas ao ponto mínimo da curva, tornando-a menos apurada quando afastada do ponto de equilíbrio, como podemos verificar na Figura 3.2 [5], pois, comparando a função potencial de Morse com o potencial harmônico, podemos perceber claramente que próximo do ponto de equilíbrio, a derivada das funções se tornam desprezível.

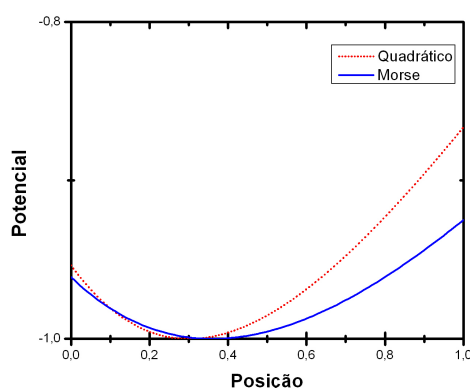


Figura 3.2: Forma do potencial de Morse e potencial quadrático próximo do equilíbrio.

### 3.2.2 Variação dos Ângulos de ligações

O segundo parâmetro a aparecer na função da energia potencial está relacionado com a variação dos ângulos de ligações, onde seus valores de referência são descritos usando também um potencial harmônico. Da mesma forma, é constituído por dois parâmetros: o ângulo de equilíbrio ( $\theta_0$ ) e da constante de deformação angular ( $K_\theta$ ).

$$V(\theta) = \frac{1}{2}K_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (3.3)$$

Esse potencial descreve a variação do ângulo entre duas ligações, com um afastamento pequeno do ângulo de equilíbrio. A variação dos ângulos conforme a Figura 3.3 vai depender da hibridização dos orbitais, para uma hibridização  $sp^3$  utiliza-se um ângulo de  $120^\circ$ , caso seja  $sp^2$  utiliza-se um ângulo de  $109,5^\circ$  e da simetria da molécula.

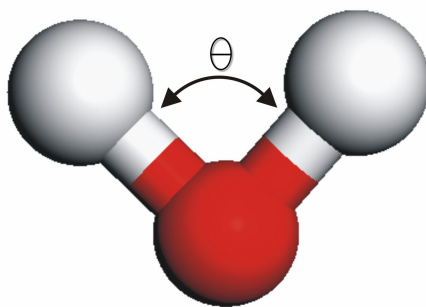


Figura 3.3: Variação dos Ângulos de ligações

Podemos expandir através de uma série de potência a equação (3.3) para obtenção de um resultado mais preciso, o que aumentaria o custo computacional, pois a equação acima é utilizada para sistemas que não exigem resultados com um alto grau de precisão.

### 3.2.3 Termos Torsionais

O terceiro parâmetro a aparecer na função da energia potencial está relacionado com os termos torsionais ou diedral próprio. Podemos visualizar através da Figura 3.4, como se dá o termo de torção.

$$V(\phi) = \sum_{n=0}^N \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi + \varphi)] \quad (3.4)$$

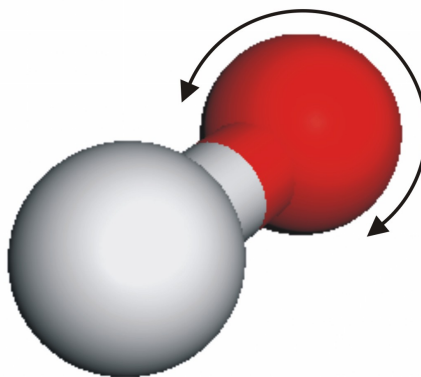


Figura 3.4: Torção entre ligações



Onde:  $V_n$  corresponde a barreira do potencial de rotação em torno da ligação,  $n$  é a periodicidade,  $\phi$  é o ângulo diedral real formado pelos planos e  $\varphi$  é ângulo de fase. A periodicidade corresponde a diversos valores que se repetem na função cosseno para valores de  $\phi$  entre  $0^0$  e  $180^0$ . No caso da rotação em torno da ligação formada por dois átomos com orbitais híbridos  $sp^3$ , como exemplo, temos: o etano para valores de  $\phi = 0^0$  e  $\phi = 120^0$ , a equação (3.4) corresponde a um ponto máximo, para  $\phi = 60^0$  e  $\phi = 180^0$  terá um ponto de mínimo, neste caso, a periodicidade será 3 e o ângulo  $\varphi$  será igual a  $180^0$  [17].

### 3.2.4 Tensão Fora-de-Plano

O quarto parâmetro a aparecer na função da energia potencial está relacionado com a tensão fora-de-plano. Este potencial é caracterizado por quatro átomos, sendo que três átomos estão situados num plano e o quarto está no centro oscilando, conforme ilustra a Figura 3.5. O potencial é expresso da seguinte forma:

$$V(\chi) = \sum_{\chi} H_{\chi} \chi^2 \quad (3.5)$$

onde  $\chi$  é o ângulo formado pelos três átomos ligados ao átomo central e  $H_{\chi}$  a constante que interliga o ângulo de equilíbrio entre os dois planos.

### 3.2.5 Termos Cruzados

Representam a interação entre ligações atômicas próximas e cuja implementação é razoavelmente nova [23]. Esses termos surgiram com a necessidade de simular um sistema físico cada vez mais realístico [18].

#### Torsão ângulo-ângulo

Compreendem torsões sobre as ligações químicas, com variação de ângulos de seus valores de referência, Figura 3.6. Podemos expressar esse termo da seguinte forma:

$$V = \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'\phi} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \text{Cos}\phi \quad (3.6)$$

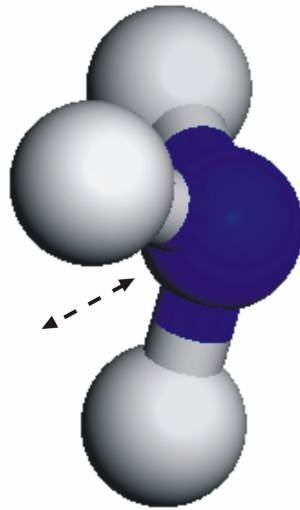


Figura 3.5: Tensão fora-de-plano

onde  $\theta$  e  $\theta'$  são ângulos entre duas ligações vizinhas,  $\phi$  é o ângulo feito pela oscilação de uma ligação em torno de duas outras ligações vizinhas e  $F_{\theta\theta'\phi}$  é a constante de restituição da vibração próxima do equilíbrio.

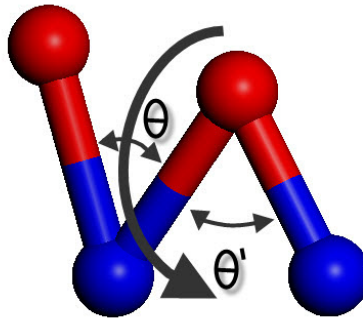


Figura 3.6: Torsão ângulo-ângulo

### Estiramento Quadrático

Apresenta contração-estiramento de ligações químicas de ordem quadrática, Figura 3.7.

Na equação (3.7), apresentamos os termos dos comprimentos das ligações:

$$V = \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) \quad (3.7)$$

onde  $b$  e  $b'$  representa a distância entre os dois átomos que vibram no sentido da ligação e  $F_{bb'}$  é a constante de restituição da vibração próximo do equilíbrio.

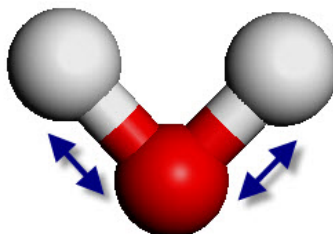


Figura 3.7: Estiramento quadrático

### Interação ligação-ângulo quadrática

Apresenta movimentos de contração-estiramento simultaneamente à variação de ângulo das ligações químicas, como mostra a Figura 3.8. O Termo é descrito da seguinte forma:

$$V = \sum_b \sum_\theta F_{b\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0) \quad (3.8)$$

onde  $b$  representa a distância de contração-estiramento da ligação química,  $\theta$  representa o ângulo formado entre as ligações e  $F_{b\theta}$  é a constante de restituição da vibração próximo do equilíbrio.

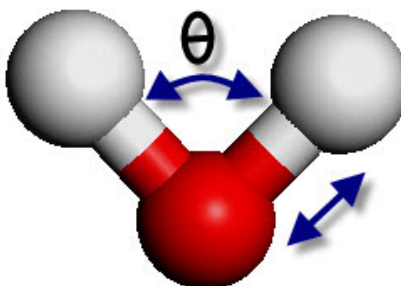


Figura 3.8: Interação ligação-ângulo quadrática

### Interação ângulo-ângulo quadrática

Apresenta variação simultaneamente entre os ângulos de ligações químicas, conforme a Figura 3.9. O termo apresenta a seguinte forma:

$$V = \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \quad (3.9)$$

onde  $\theta$  e  $\theta'$  representam os ângulos formados entre os átomos e  $F_{\theta\theta'}$  é a constante da vibração próxima do equilíbrio.

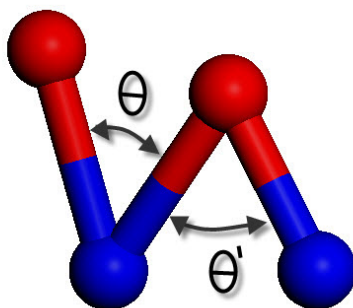


Figura 3.9: Interação ângulo-ângulo quadrática

### Interação tensão fora-de-plano quadrática

Esta interação é composta pelo menos por seis átomos, podemos visualizar na Figura 3.10. A interação tensão fora-de-plano em duas situações que compreendem ligações próximas, descrita da seguinte forma:

$$V = \sum_x \sum_{x'} F_{xx'} \chi \chi' \quad (3.10)$$

onde  $\chi$  e  $\chi'$  representam os ângulos formados pelo conjunto de quatro átomos com um plano superior e outro inferior e  $F_{xx'}$  é a constante de oscilação.

### 3.2.6 Interações de van der Waals

A interação de van der Waals, é tratada como potenciais que atuam em sistemas com átomos não-ligados, refere-se a forças intermoleculares resultantes da polarização das moléculas, em homenagem ao físico holandês Johannes Diderik van der Waals, o primeiro a documentar esse tipo de interação. Essas associações de moléculas são mantidas por forças

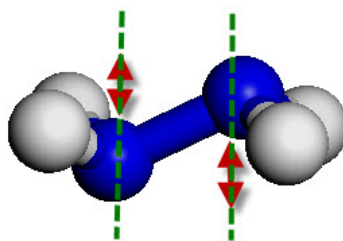


Figura 3.10: Interação tensão fora-de-plano quadrática

intermoleculares e podem ser estudadas via métodos teóricos e experimentais, permitindo a determinação de aspectos estruturais, energéticos e espectroscópicos [24].

Esse termo é descrito em função da distância entre os núcleos, as interações não ligadas entre átomos separados por mais do que duas ligações, ilustrada pela Figura 3.11. A energia potencial total das interações que acontecem entre pares de átomos é a soma das energias das forças atrativas (forças de dispersão de London) e das forças repulsivas (repulsões de van der Waals) [25].

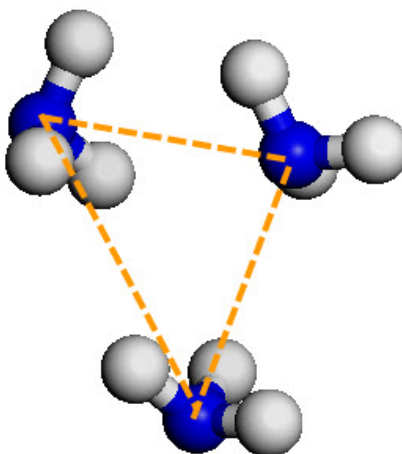


Figura 3.11: Interação de van der Waals

A parte atrativa acontece devido a uma correção para a pressão no tratamento dos gases reais. Esse termo é microscopicamente atribuído a pequenas flutuações na distribuição de cargas de um átomo na presença de outro, gerando dipolos elétricos em sentidos opostos, conseqüentemente, as interações atrativas. Esse fator atrativo é de longo alcance, varia com

$r^{-6}$  da distância que separa os núcleos atômicos.

A parte repulsiva surge como uma correção na equação de estado dos gases ideais e consideração do volume excluído no estudo dos gases. Este termo está ligado ao Princípio de Exclusão de Pauli [26], que proíbe que dois elétrons possuam o mesmo conjunto de números quânticos. Esse fator é de curto alcance, varia com  $r^{-12}$ , a energia potencial aumenta rapidamente com a aproximação entre os núcleos atômicos.

Os termos atrativo e repulsivo são combinados através da função de Lennard-Jones, sendo expressa por:

$$V(\vec{r}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.11)$$

onde  $\varepsilon$  representa a profundidade do poço entre as barreiras e  $\sigma$  é o diâmetro de Lennard-Jones, conforme podemos observar na Figura 3.12 [5].

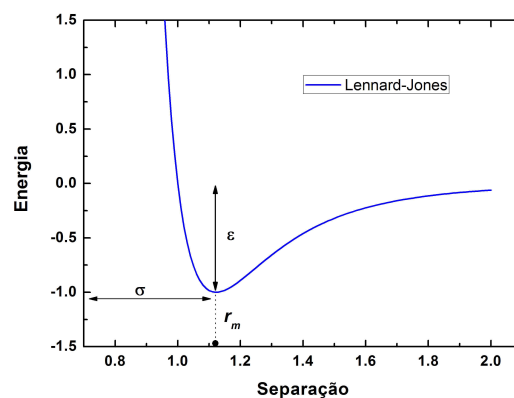


Figura 3.12: Potencial de Lennard-Jones.

### 3.2.7 Interações Eletrostáticas

A polaridade entre as moléculas é resultado da diferença de eletronegatividade entre os átomos que se ligam, em que os elétrons não são igualmente compartilhados pelos átomos. Em uma molécula diatômica, o átomo mais eletronegativo adquire uma carga negativa parcial  $\delta^-$ , ficando o outro átomo com uma carga positiva parcial  $\delta^+$ .

A interação eletrostática entre duas moléculas é calculada através da soma das interações entre pares de cargas pontuais. Através da lei de Coulomb, podemos determinar o potencial:

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.12)$$

onde  $N_A$  e  $N_B$  são os números de cargas pontuais,  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas residuais dos átomos que estão separados por uma distância  $r_{ij}$ ,  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo.

### 3.3 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

Os sólidos e moléculas estudados na Física e Química têm, geralmente, muitos elétrons interagentes. Conseqüentemente, o hamiltoniano que descreve as propriedades destes sistemas depende de um número muito grande de coordenadas. O custo computacional para resolver tal hamiltoniano é enorme, logo, a função de onda torna-se inacessível em sistemas reais. O desafio dos físicos e químicos no século XX, foi desenvolver teorias e fazer aproximações que produzissem resultados reais com baixo custo computacional [27].

A teoria permitiu uma nova forma de estudar o que nos rodeia, fazendo o uso dos computadores para compreender e a prever as propriedades dos átomos, moléculas e sólidos. É um método auto-consistente que atualmente pode ser considerada como o mais bem sucedido em cálculos de primeiros princípios na física do estado sólido devido à alta eficiência computacional e aos bons resultados fornecidos [28].

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT- Density Functional Theory) foi proposta na década de 60, por Walter Kohn [29, 31] permitindo a solução do problema do estado fundamental de um sistema de  $N$  elétrons, sujeitos a um potencial externo. Por este trabalho Walter Kohn, recebeu o prêmio Nobel de Química em 1998, pela brilhante criação da DFT.

Em um sistema de  $N$  elétrons sujeitos a um potencial externo  $v(\vec{r})$ , a função de onda  $\psi(\vec{r})$ , a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e todas as demais propriedades do estado fundamental do sistema são obtidas através da resolução da equação de Schrödinger de muitas partículas. A

idéia básica da DFT é que a energia de um sistema de  $N$  elétrons pode ser expressa em termos da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , que depende somente de  $3N$  graus de liberdade, sugerida por Pierre Hohenberg e Walter Kohn [29], diferentemente, da função de onda que depende de  $4N$  graus de liberdade espaciais ( $3N$  graus espaciais e  $N$  graus de spin).

Através da densidade eletrônica, podemos determinar a probabilidade de encontrar qualquer um dos  $N$  elétrons num volume  $d\vec{r}$  que é caracterizado por  $dx dy dz$ , com spin arbitrário, pois, a informação sobre o spin está incluída na função de onda  $\psi(\vec{r})$  e não aparece na densidade  $\rho(\vec{r})$ .

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, s_1, s_2, \dots, s_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N ds_2 \dots ds_N \quad (3.13)$$

A DFT está baseado em dois teoremas:

**1º Teorema:** O potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$  sentido pelos elétrons é, a menos de uma constante, um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ ;

**2º Teorema:** A energia do estado fundamental  $E_0(\rho)$  atinge seu valor mínimo para a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  exata, ou seja para  $\rho(\vec{r})$  do estado verdadeiro.

A densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  do sistema tem que satisfazer algumas condições:

**1.** Normalização.  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ , onde  $N$  é o número de elétrons. Exige-se, ainda que:  $\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$ ;

**2.** Atração entre núcleos e elétrons. A densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  tem valor máximo próximo aos núcleos;

**3.** Blindagem.  $\lim_{r_{1A} \rightarrow 0} [\partial/\partial r + 2Z_A] \rho(\vec{r}) = 0$

Para um sistema de  $N$  elétrons sob influência de um potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ , o Hamiltoniano é dado por:

$$H = T + V + U \quad (3.14)$$

onde  $T$  é a energia cinética,  $V$  a energia potencial e  $U$  a energia potencial de interação coulombiana entre os elétrons.

Através do princípio variacional, definimos o funcional de energia do estado fundamental  $E_0(\rho)$  seja um mínimo. Definimos, então:



$$E_0[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \quad (3.15)$$

O potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$  é fixo, já que ele não depende do funcional universal  $F[\rho]$ . A equação que expressa o funcional universal é dado por:

$$F[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (3.16)$$

$$F[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.17)$$

onde o primeiro termo da equação (3.17), representa a soma da energia cinética de cada elétron que constitui o sistema não interagentes; o segundo termo representa a interação elétron-elétron, a repulsão clássica, e o terceiro termo representa a correção por calcular a energia cinética como um modelo de partículas independentes, ou seja, considera os efeitos quânticos de troca e correlação. Não existe um método para calcular este termo exatamente, pois,  $E_{XC}$  representa uma parametrização.

Expressando a equação (3.17) na equação (3.15), teremos:

$$E_0[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.18)$$

A energia cinética para partículas independentes  $T_s$  é dada por:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla_i^2 | \psi_i \rangle \quad (3.19)$$

Logo, podemos expressar a energia do sistema real interagente da seguinte forma:

$$\begin{aligned} E[\rho] = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla_i^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint |\psi_i(\vec{r})| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\psi_j(\vec{r}')|^2 d\vec{r} d\vec{r}' + \\ & + E_{XC}[\rho] + \sum_i \int v(\vec{r}) |\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Definido o funcional universal, resta-nos determinar a energia do estado fundamental utilizando as equações de Hartree pelo método variacional. Para pequenas variações arbitrárias em  $\rho(\vec{r})$ , temos:

$$\delta E[\rho] = 0 \quad (3.21)$$

Utilizando-se do método dos multiplicadores de Lagrange e da densidade, resta-nos encontrar os extremos de  $L[\rho]$ , expresso por:

$$L[\rho] = E[\rho] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.22)$$

Lembrando que, a derivada funcional é dada por:

$$\delta F[f] = F[f + \delta f] - F[f] = \int \frac{\delta F}{\delta f(\vec{r})} \delta f(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.23)$$

Para,  $E[\rho]$  seja mínimo, temos:

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_i^*} = 0 \quad (3.24)$$

Logo, utilizando a equação (3.20) e substituindo na equação (3.22), em seguida derivarmos em relação a  $\psi_i^*$ , temos:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (3.25)$$

A equação acima é análoga a equação de Schrödinger de uma "partícula", sob o potencial efetivo dado por:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (3.26)$$

Logo a Equação(3.25) pode ser reescrita como:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (3.27)$$

Utilizando as equações (3.25) e (3.27) na equação (3.20) poderemos determinar a energia total do sistema, dado por:

$$E[\delta] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{XC}[\rho] - \int \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.28)$$

A partir daí, a equação é resolvida usando-se um método auto-consistente de tal forma que assumindo um valor para a densidade eletrônica, calcula-se o potencial efetivo, em seguida resolve a equação desenvolvida por Kohn-Sham, desse modo uma nova densidade eletrônica é

determinada, caso ela seja igual a anterior, então é a densidade procurada, caso contrário, o processo continua até que a auto-consistência seja alcançada, como podemos visualizar pela Figura 3.13.

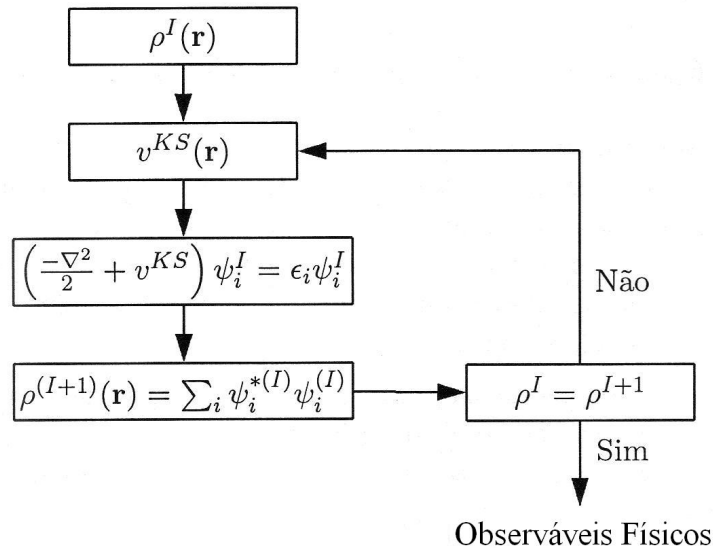


Figura 3.13: Demonstração do método auto-consistente.

### 3.3.1 Aproximação da Densidade Local - LDA

A parte mais difícil para resolver as equações de Kohn-Sham é determinar o funcional de troca-correlação, uma vez que o potencial de troca-correlação não é conhecida. Logo, é necessário fazer aproximações  $E_{XC}$  para contornar esse problema. Utilizaremos dois tipos de aproximações feitas para a energia de troca e correlação mais utilizados: **LDA** (Aproximação da Densidade Local) e **GGA** (Aproximação de Gradientes Generalizados).

Na Aproximação LDA, a energia de troca e correlação para um sistema de gás de elétrons homogêneo do ponto  $\vec{r}$  é considerada igual à energia de um gás de elétrons de mesma densidade [32]. A energia de troca e correlação é dada por:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.29)$$

onde  $\varepsilon_{XC}$  é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo com densidade  $\rho(\vec{r})$ . A função  $\varepsilon_{XC}(\rho)$  pode ser dividida nas contribuições de troca e correlação.

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (3.30)$$

O termo exchange é dado pelo funcional da energia de exchange de Dirac, gás de elétrons homogêneo (resultado do modelo de Thomas-Fermi-Dirac)[33, 34].

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.31)$$

O termo de correlação, foi parametrizado por Perdew e Zunger [35], baseados pelos resultados de Ceperley e Alder [36], que realizaram simulação de Monte Carlo Quântico para um sistema homogêneo de elétrons interagentes para vários valores para a densidade. O funcional LDA não pode ser aplicado diretamente aos sistemas reais, porque os mesmos não se comportam como um gás homogêneo, porém, para calcular estruturas de bandas e energia totais em sólidos, obtém resultados satisfatórios comparados com os experimentos.

### 3.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

Para melhorar à aproximação ao funcional de troca-correlação, utilizamos à aproximação de gradiente generalizada **GGA** (Generalized Gradient Approximation) [37]. A energia é representada da seguinte forma:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.32)$$

Diferentemente do LDA, o funcional GGA é descrito para sistema com densidade não uniforme, mas que varia lentamente. Para sistemas que têm ligações químicas, o método GGA obtém-se bons resultados, porém, para as interações do tipo Van der Waals, grande parte do funcional não permitem resultados satisfatórios. Apesar dos vários funcionais propostos, ainda assim, essa área de pesquisa continua ativa. Os funcionais de troca GGA mais populares são devidos a Perdew (1986) e a Becke (1988), já em relação aos funcionais de correlação GGA, os mais importantes foram propostos por Lee, Yang e Parr (LYP), Perdew.

# Capítulo 4

## Interação da molécula glicina com grafeno

Atualmente, está havendo um grande interesse por parte dos pesquisadores na modificação das propriedades eletrônicas do grafeno, a fim de utilizá-lo como dispositivo eletrônico ou sensores químicos. O grafeno é um promissor material a substituir o silício na indústria eletrônica, prometendo grandes revoluções nas áreas de nanodispositivos e nanomateriais.

Por outro lado, a glicina, que é um aminoácido cuja a molécula biológica possui forma estrutural mais simples, apresenta o número menor de átomos, propiciando assim sua utilização como protótipo em estudos de interações com outras moléculas. Utilizando a interação do aminoácido glicina com o grafeno, podemos determinar os sítios, ou seja, posições mais favoráveis energeticamente para que ocorra adsorção, conseqüentemente, suas devidas orientações sobre a folha de grafeno.

### 4.1 Metodologia

A nossa pesquisa consiste no estudo da interação do aminoácido glicina com a su-

perfície do grafeno, utilizando os métodos clássico e quântico implementados no programa computacional de modelagem molecular Materials Studio da empresa Accelrys, versão 4.4, usando os módulos Forcite e o Dmol3, respectivamente. Desenvolvemos e aplicamos uma técnica, na qual determinamos através da mecânica clássica as possíveis posições energeticamente mais favorável para que ocorra adsorção, após selecionado essas conformações, partimos para um cálculo quântico a fim de determinar a energia de ligação, a densidade eletrônica e a análise populacional de Mulliken.

A metodologia consistiu em realizarmos um "scan", isto é, uma varredura com a glicina nas direções x e y no plano da folha que encontra-se fixa, gerando várias conformações sobre a superfície da folha de grafeno num *grid* considerável. Construímos um mapa 3D do potencial de interação que nos possibilita conhecer com precisão onde são os sítios e as orientações do aminoácido glicina mais propícia energeticamente para a adsorção. A varredura completa do aminoácido sobre a folha de grafeno gera um mapa do espaço conformacional. Para que a análise desse espaço conformacional seja feita com segurança, são realizados incrementos de rotação em torno do eixo da glicina de  $5^\circ$ , para explorar muitas possibilidades de orientações, produzindo assim uma varredura considerável.

Utilizou-se método de mecânica molecular com campo de força universal "*Universal Forcefield*" para obter os potenciais de interação entre os aminoácidos glicina com a superfície de grafeno como implementado no módulo Forcite. Este módulo permite realizar cálculos para minimizar a energia de conformação da estrutura de moléculas e macromoléculas. O modelo da mecânica molecular (MM), em síntese, trata as moléculas como um conjunto de átomos unidas por forças harmônicas ou elásticas, podendo essas forças serem descritas em termos da energia potencial de características estruturais como comprimento de ligação, ângulos de ligação, interações não ligantes e outras. A vantagem da utilização da *MM* está na economia do tempo computacional, na boa qualidade dos resultados e na facilidade de obtenção de propriedades estruturais.

Após a seleção dos melhores candidatos obtidos através dos cálculos de mecânica clássica, realizamos o cálculo quântico, utilizando o módulo Dmol3, que permite realizar cálculos de estrutura eletrônica e simulações de primeiros princípios de átomos e moléculas.

Neste módulo está implementado a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), o qual considera que a energia de um conjunto de elétrons sob influência de um campo externo é um funcional único da densidade eletrônica. A *DFT* foi utilizada a fim de estimar a energia de ligação e observar em que regime ocorre a adsorção.

## 4.2 Análise de Resultados

### 4.2.1 Gerando e otimizando o sistema: grafeno - glicina

Para estudarmos de forma inteiramente atomística através de simulação computacional a molécula da glicina com a folha de grafeno, utilizamos o módulo *Forcite*, onde estas estruturas moleculares foram otimizadas separadamente a fim de obtermos as estruturas geométricas em estado de mínimo de energia isoladas.

A estrutura inicial da glicina foi obtida da internet nos seguintes sites [40, 41, 42]; a estrutura do grafeno foi gerada usando programa em linguagem fortran. Após gerarmos a folha de grafeno com 156 átomos de carbono, a mesma foi otimizada utilizando Campo de Força Universal *UFF*, que resultou as seguintes dimensões: 24,14 Å na direção ao eixo-x e 14,75 Å na direção ao eixo-y, conforme a Figura 4.1. A folha de grafeno, gerada nestas dimensões, permite bastante espaço para que a molécula de glicina, no processo de adsorção, possa ter acesso a todos os graus de liberdade disponíveis para rotacionar ou transladar em qualquer direção, em relação ao plano contido pela mesma.

### 4.2.2 Resultados Clássicos

A energia total da estrutura do grafeno otimizada foi de 546,470 kcal/mol equivalente a 23,50 eV. Utilizou-se os critérios de convergência médio: quando a energia sofrer o máximo

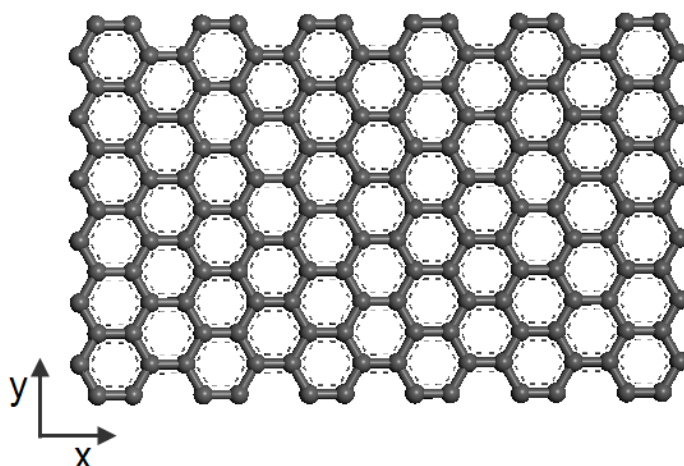


Figura 4.1: Folha de grafeno otimizado

de variação entre um passo e o seguinte de  $10^{-3}$  Kcal/mol e máxima força em cada átomo  $5 \cdot 10^{-1}$  Kcal/mol/Å.

Não há necessidade de acrescentar os átomos de hidrogênio nas bordas da folha de grafeno, pois, para o cálculo via Mecânica Molecular não modifica o resultado final, visto que a glicina foi colocada próximo ao centro da folha evitando assim, efeitos de borda.

Em seguida, nós utilizamos a **glicina** isolada, que possui 10 átomos, assim distribuídos: **2** átomos de carbono, **5** átomos de hidrogênio, **1** átomo de nitrogênio e **2** átomos de oxigênio, conforme mostra a Figura 4.2. Otimizamos utilizando campo de força universal e obtivemos a energia total da glicina, de 4,302 kcal/mol equivalente 0,18 eV.

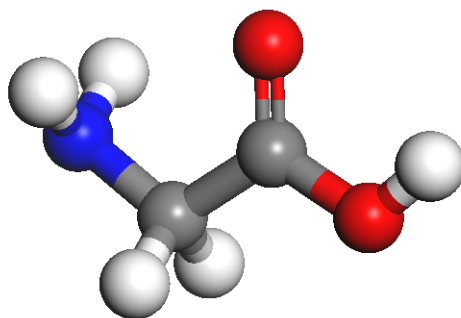


Figura 4.2: Aminoácido glicina otimizado



A forma da molécula de glicina utilizada neste trabalho foi a covalente, em que o átomo de carbono ( $\alpha$ ) encontra-se ligado por ligação covalente ao grupo amina ( $-NH_2$ ), ao grupo carboxílico ( $-COOH$ ) e a um átomo de H. A forma covalente é mais difícil encontrar na literatura, porém, é mais estável [43] em comparação com a forma **zwitteriônica** (é um aminoácido polarizado).

Após otimizar a molécula da glicina e a estrutura do grafeno separadamente, juntamos as duas formando um sistema molecular composto, totalizando 166 átomos, sendo 158 átomos de carbono, 5 átomos de hidrogênio, 1 nitrogênio e 2 de oxigênio. Inicialmente, a molécula da glicina foi posicionada de tal forma que o seu centróide coincidissem com as coordenadas de um determinado átomo do plano do grafeno, separadas por uma distância de aproximadamente 3,7 Å em relação a orientação do eixo-z do sistema de referência, uma posição em que não ocorre ligação química entre os átomos da folha e a molécula de glicina, Figura 4.3. A folha de grafeno se encontra fixa no plano - xy e o centróide da molécula de glicina, se encontra na posição ( $x = 9,23$ ;  $y = 6,86$ ;  $z = 3,7$ ) tomada em relação ao átomo de referência, é mostrado na Figura 4.3.

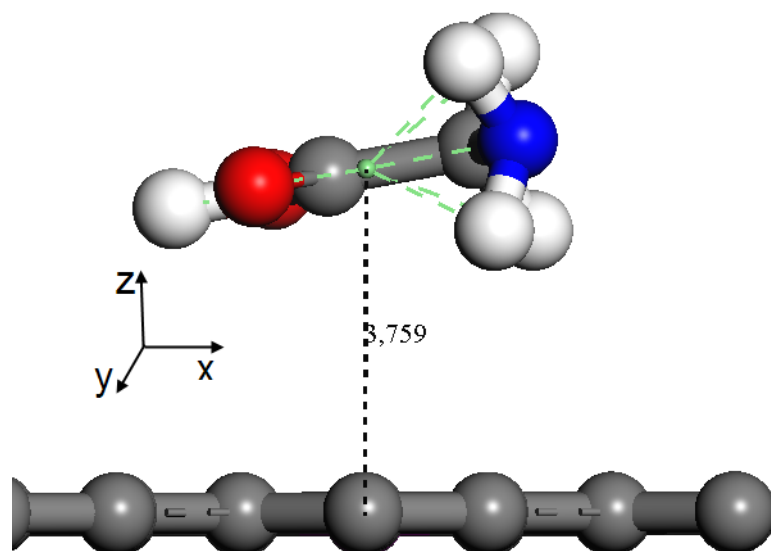


Figura 4.3: Posicionamento da glicina na orientação do eixo-z.

As translações do centróide da glicina foram efetuadas em relação ao átomo de re-

ferência na folha de grafeno. No entanto, as rotações foram realizadas em torno do eixo-y da glicina. Produzindo para cada rotação da molécula de glicina, um mapa do potencial inteiramente novo. Assim, nós obtivemos 36 rotações possíveis de 5 em 5°, totalizando 180° de rotação da molécula. Esses procedimentos foram realizados através de um "script", uma lista de comandos que são executados em seqüencia (um comando após o outro) de forma automatizada. Um roteiro predefinido de comandos e parâmetros, que facilita na execução de tarefas de longa duração. Se tais operações fossem feitas manualmente, além dos riscos das imprecisões das rotações e translações necessárias no sistema, o tempo para execução da tarefa pode se tornar inviável computacionalmente.

A partir das posições iniciais, a glicina percorre sobre o plano do grafeno nas direções x e y uma distância de 2,4 Å, sendo que em cada direção o "step" (passo) foi de 0,2 Å, uma distância de varredura pequena, de tal forma, que nos garante um "grid" preciso, conseqüentemente, um mapa do potencial mais preciso. Cada mapa de energia é o resultado de (12x12) steps, totalizando 144 pontos de varredura para cada rotação efetuada, conforme pode ser observado na Figura 4.4. Cada ponto de energia potencial do mapa é obtido através de um cálculo de um "single point" ou passo único utilizando-se campo de força universal do módulo *forcite* do material studio. A expressão para o cálculo do potencial de interação entre a glicina e o grafeno é dada pela equação 4.1:

$$Pot_{int} = E_{tot}(glicina + grafeno) - E_{tot}(glicina) - E_{tot}(grafeno) \quad (4.1)$$

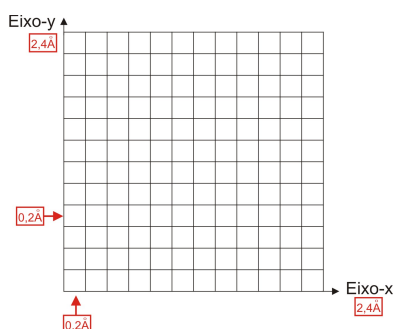


Figura 4.4: Grid de varredura da glicina sobre o grafeno.

Após o centróide da glicina percorrer a direção-y, correspondente aos 12 passos, ela retorna para o eixo-x, transladada de 0,2 Å da posição anterior, até completar os 12 pontos de translação na direção-x, dessa forma a molécula da glicina varre região referida, que devido a periodicidade do grafeno, equivale a uma varredura completa na folha. Após a finalização da varredura para uma dada rotação, a glicina retorna para a posição inicial, rotacionando mais 5° em relação a rotação anterior e possibilitando a realização de uma nova varredura, até se completar os 180° de rotação da molécula da glicina.

Para cada rotação realizada, foi feito um mapa da superfície de energia potencial (**SEP**), sendo que as variações sofridas foram até 180°, gerando assim, 36 mapas. As energias obtidas pelo programa é determinada em kcal/mol, transformamos para eV multiplicando pelo fator de conversão 0,043.

A existência de um "mínimo" de energia numa curva de potencial para uma molécula caracteriza uma situação de maior estabilidade (menor energia) que os átomos isolados. Neste caso, o poço de energia potencial representa um estado-ligado. O caso específico da interação da glicina com grafeno é muito mais complexo, devido a um grande número de possíveis interações que ocorrem nesse sistema. Então, certamente não encontraremos um único estado energeticamente favorável, mas, uma região energeticamente favorável à adsorção (com vários pontos próximos em energia). A fim de detectar estas regiões e as possíveis coordenadas e orientações correspondentes da molécula adsorvida, utilizamos a técnica aqui desenvolvida dos mapas de energia.

As regiões mais escuras nestas figuras são as posições mais propícias para adsorção (de mais baixa energia), representada por vales no mapa do potencial em 3D (para facilitar, apresentamos o potencial de forma projetada no plano-xy, utilizando-se de cores para representar os valores da energia potencial), regiões de mais baixa energia na qual pode ocorrer adsorção da molécula. Isto é representado por valores no mapa do potencial em 3D. As regiões mais claras, são as regiões que possuem mais altas energias, neste caso, são representados por picos de potencial (energias mais altas), ou seja, menos favorável a uma adsorção.

As energias em elétron-volt (eV) não tem pretensão realística, pois, foram obtidas classicamente. Mas, elas servem como base para a escolha ou determinação dos melhores

andidatos à adsorção e posteriormente para aplicação de um cálculo quântico. Observando

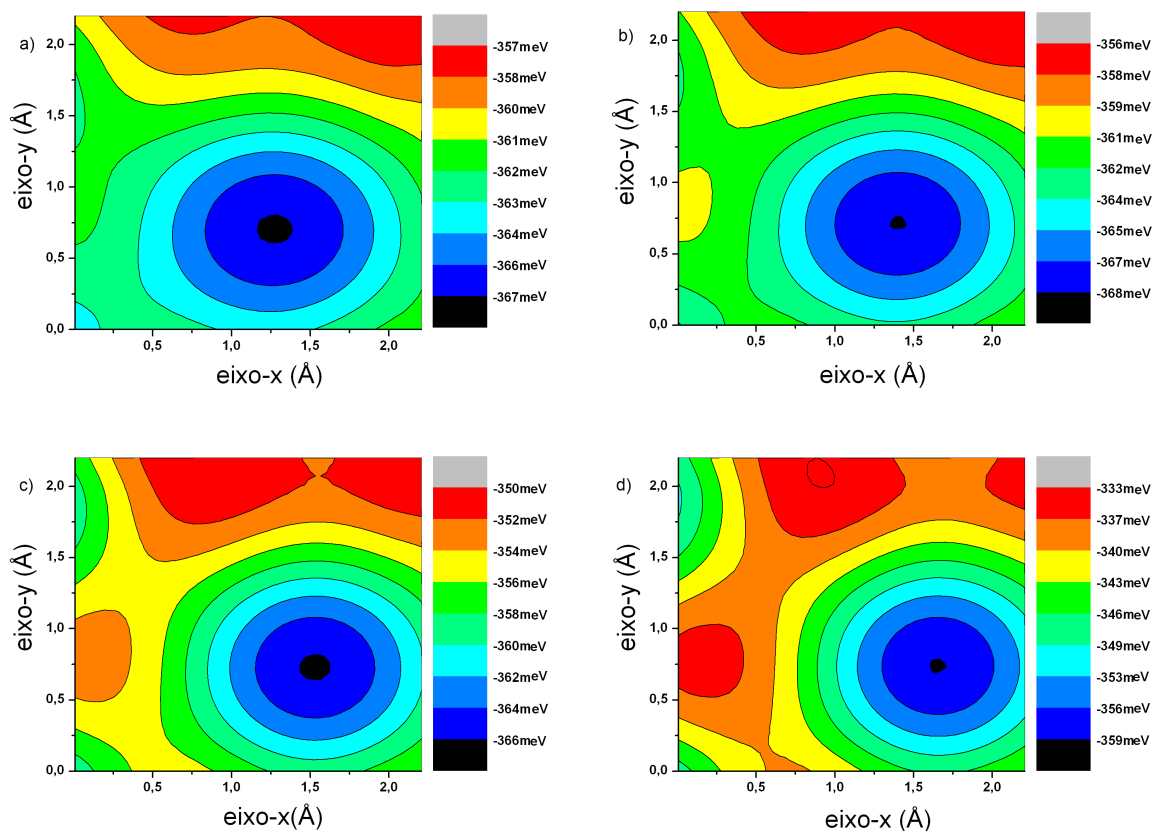


Figura 4.5: O mapa da energia potencial para: a)  $\theta = 0^\circ$ ; b)  $\theta = 5^\circ$ ; c)  $\theta = 10^\circ$ ; d)  $\theta = 15^\circ$ .

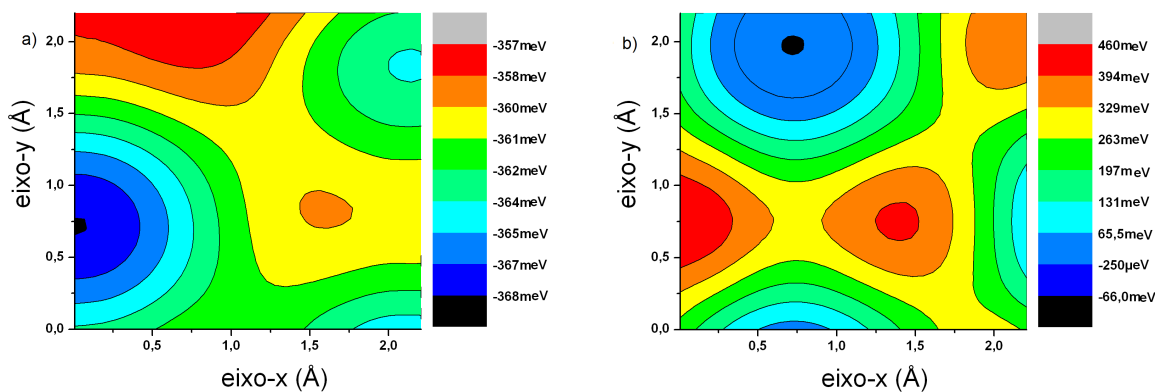


Figura 4.6: a) Representa o mapa de potencial de menor energia, cuja rotação  $\theta = 180^\circ$ . b) Representa o mapa de potencial de maior energia, cuja rotação  $\theta = 60^\circ$ .

a Figura 4.5, podemos notar uma semelhança entre os gráficos da energia potencial, porém, fazendo-se uma análise minuciosa, percebemos diferenças nas coordenadas onde ocorrem as mais baixas e mais altas energias. Cada mapa está relacionado a um determinado ângulo de rotação. Nestes mapas podemos localizar com precisão as coordenadas  $(x, y \text{ e } \theta)$  onde o mínimo de energia ocorre.

Caso tivéssemos apenas esses mapas, poderíamos apontar que a Figura **4.5b**, seria a mais favorável para que ocorresse adsorção entre as moléculas, pois, é a que possui menor energia, neste caso, nas coordenadas  $(x = 1,5 \text{ e } y = 0,75)$ . Entretanto, obtivemos 36 mapas correspondente as várias rotações realizadas na molécula da glicina. Para todos os mapas restantes produzidos apresentaremos na forma de tabela os candidatos de mais baixa energia e os de mais alta energia.

Através dessa técnica, foi possível selecionar as possíveis orientações mais favoráveis energeticamente para adsorção. Utilizando um cálculo clássico, selecionamos dos mapas de energia os candidatos de mais baixa e mais alta energia, conforme podemos observar na Figura 4.6. Notamos através dos mapas, altas energias, devido as fortes repulsões que ocorreram no sistema. Diante dessa situação, que parece fisicamente inconsistente, recorremos a uma outra alternativa para obtermos os candidatos mais favoráveis energeticamente a adsorção. Neste caso, inicialmente rotacionamos e trasladamos a molécula da glicina nas direções x e y, seguidas de uma otimização completa.

As rotações foram realizadas de 10 em 10°, totalizando 18 rotações, foram feitos "step" de 0,3 Å o que corresponde em cada direção 8 step de (8x8), totalizando 64 pontos de varredura para cada ângulo de rotação. Levando em consideração os mapas das energias para estruturas completamente otimizadas, percebemos que as energias das regiões escuras são mais baixas, correspondente aos "vales" e das regiões claras, as energias mais altas, equivalem aos "picos". As energias determinadas são negativos, o que caracteriza valores mais consistentes com o esperado fisicamente.

Através dos mapas otimizados, percebemos que não existe somente um único ponto favorável, mas, vários pontos representados pelas regiões coloridas. Verificamos também, que existem nos mapas assimetrias (não apresentam forma retangular como no caso anterior), o

$\theta$	$E_{(min)}$ (meV)	$E_{(max)}$ (meV)	$\theta$	$E_{(min)}$ (meV)	$E_{(max)}$ (meV)
$0^0$	-367	-357	$95^0$	-121	27,5
$5^0$	-368	-356	$100^0$	-137	80
$10^0$	-366	-350	$105^0$	-127	162
$15^0$	-359	-333	$110^0$	-93	260
$20^0$	-346	-302	$115^0$	-74	352
$25^0$	-325	-251	$120^0$	-68	434
$30^0$	-297	-177	$125^0$	-76	440
$35^0$	-260	-76,5	$130^0$	-96	386
$40^0$	-218	44	$135^0$	-128	280
$45^0$	-162	171	$140^0$	-173	148
$50^0$	-116	286	$145^0$	-219	26
$55^0$	-84	406	$150^0$	-261	-94,2
$60^0$	-66	460	$155^0$	-299	-191
$65^0$	-70	434	$160^0$	-326	-262
$70^0$	-84	362	$165^0$	-346	-309
$75^0$	-102	263	$170^0$	-360	-337
$80^0$	-118	155	$175^0$	-367	-351
$85^0$	-124	71	$180^0$	-368	-357
$90^0$	-109	24	-	-	-

Tabela 4.1: Valores energéticos dos mapas de potenciais.

que pode ser justificado, devido ao algoritmo de busca do potencial não permitir a localização da glicina em determinada região da folha de grafeno. No processo de otimização, a glicina encontra-se livre sobre o grafeno, possibilitando-a, mover-se com muitos graus de liberdade, mas, ainda assim há regiões que são desfavoráveis energeticamente, e por isso essa região não é acessada.

O centróide da molécula da glicina é posicionado em relação a um átomo da folha de

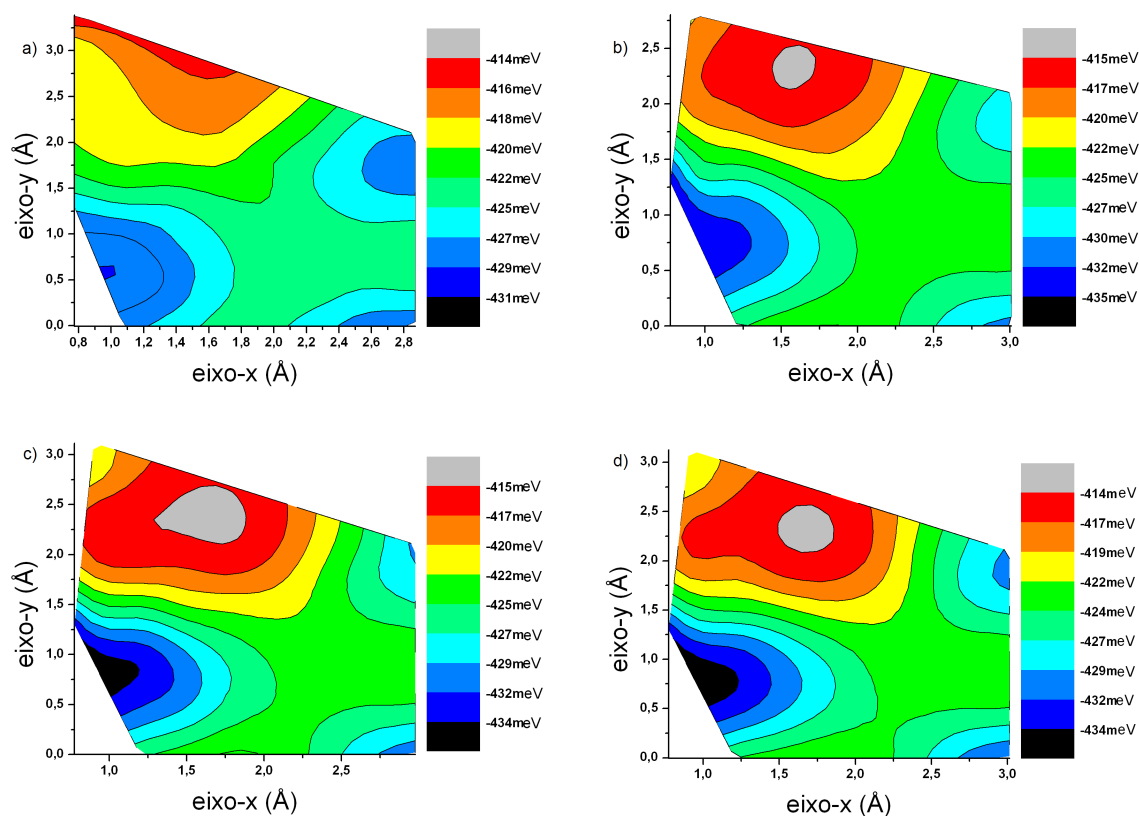


Figura 4.7: **a)** O mapa da energia potencial do sistema otimizado na sua conformação inicial. **b)** Após a glicina sofrer uma rotação de  $10^\circ$  em torno do eixo-y, são realizadas translações nas direções x e y, sucedidas por uma otimização completa, que dá origem ao seguinte mapa de energia. **c)** Idem para  $\theta = 20^\circ$ . **d)** Idem para  $\theta = 30^\circ$ .

grafeno, no qual através do mesmo é tomado como origem do sistema de referência.

Utilizamos os critérios de convergência fina: quando a energia sofrer o máximo de variação entre um passo e o seguinte de  $10^{-4}$  Kcal/mol e máxima força em cada átomo  $5 \cdot 10^{-3}$  Kcal/mol/Å e máximo deslocamento nas posições atômicas de  $5 \cdot 10^{-5}$  Å.

Esta técnica em fazer várias otimizações após as respectivas translações e rotações, permitem obtermos valores energéticos mais refinados e precisos, além de reduzir o custo e o tempo computacional quando comparado a um tratamento inteiramente quântico.

Mas quando se está interessado em propriedades eletrônicas, como a densidade eletrônica, energia dos orbitais ou até mesmo em estudo de reações químicas, onde ligações

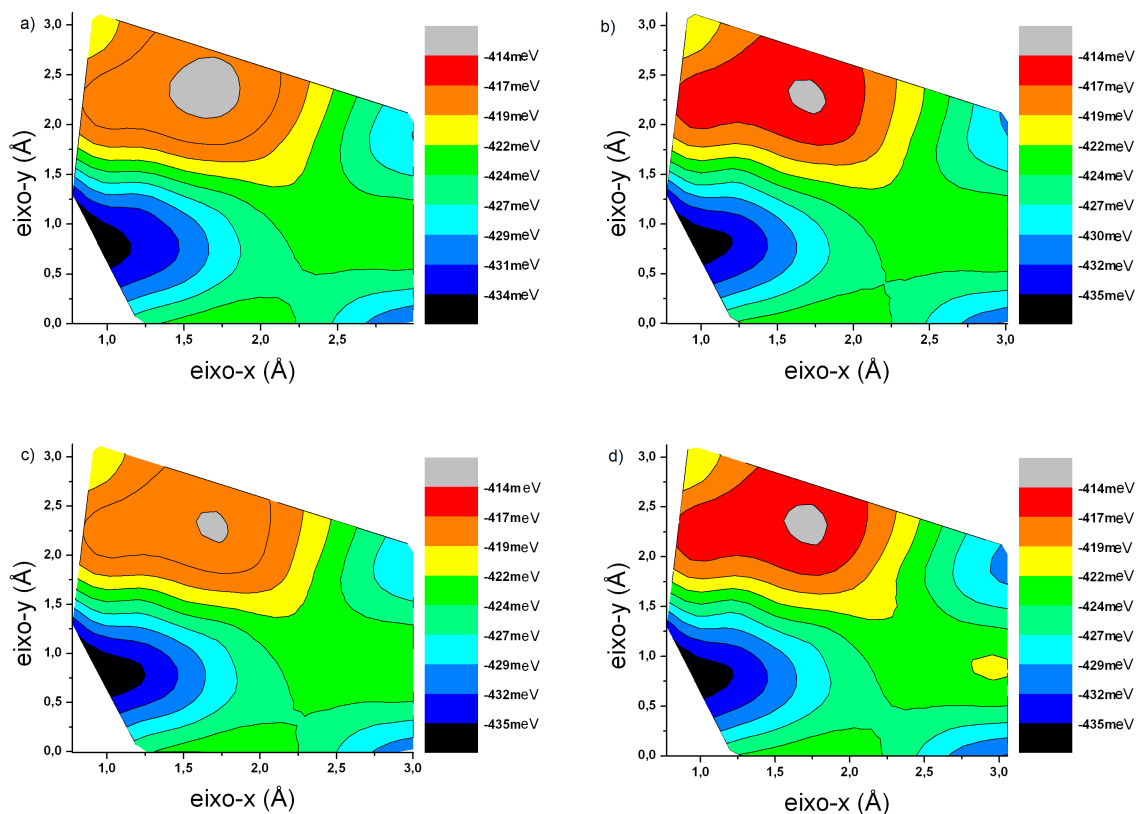


Figura 4.8: **a)** Após a glicina sofrer uma rotação de  $40^\circ$  em torno do eixo-y, são realizadas translações nas direções x e y, sucedidas por uma otimização completa, que dá origem ao seguinte mapa de energia. **b)** Idem para  $\theta = 50^\circ$ . **c)** Idem para  $\theta = 60^\circ$ . **d)** Idem para  $\theta = 70^\circ$ .

são quebradas ou formadas, utilizamos um tratamento quântico.

Ao final de uma extensa busca pelas conformações mais favoráveis energeticamente usando UFF, selecionamos dentre todos os casos obtidos, dois casos: o de mínima e máxima energia total, afim de facilitar a compreensão, a visualização, análise e comparação dos resultados. Os candidatos obtidos serão utilizados na fase subsequente, no qual utilizaremos o tratamento inteiramente quântico, onde analisaremos a energia de ligação, a densidade eletrônica e a análise populacional de Mulliken.



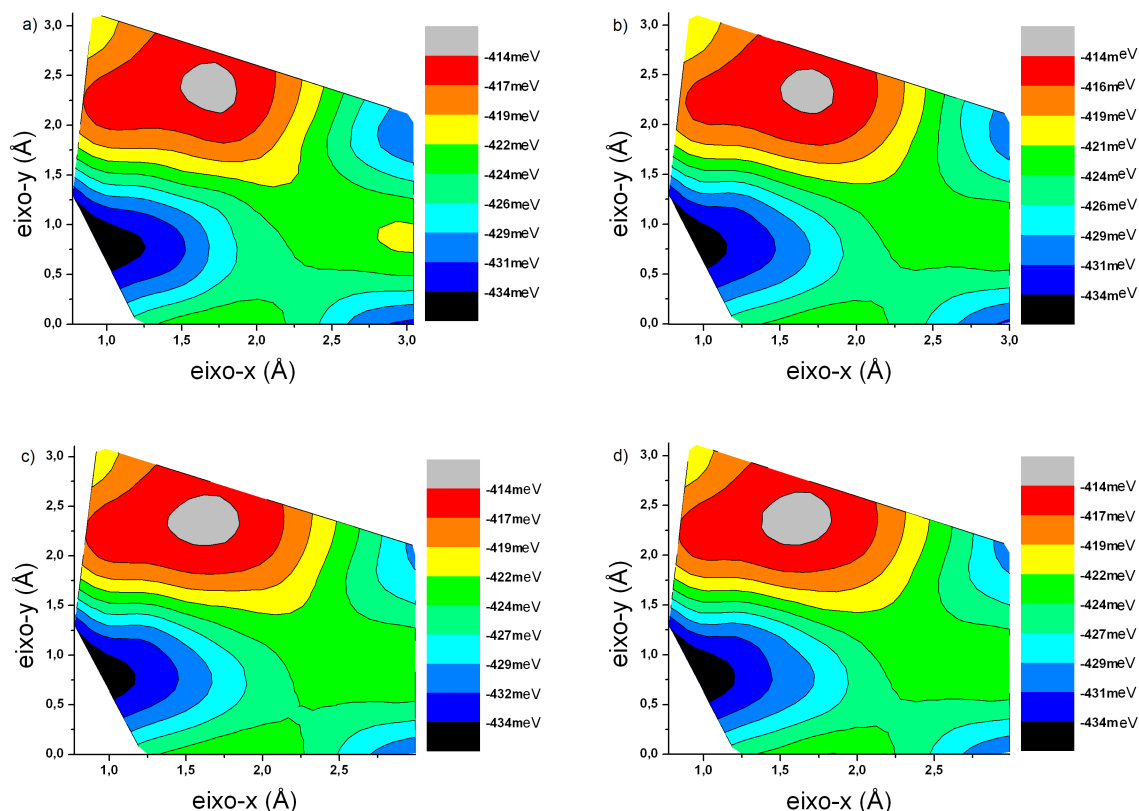


Figura 4.9: a) Após a glicina sofrer uma rotação de  $80^\circ$  em torno do eixo-y, são realizadas translações nas direções x e y, sucedidas por uma otimização completa, que dá origem ao seguinte mapa de energia. b) Idem para  $\theta = 90^\circ$ . c) Idem para  $\theta = 100^\circ$ . d) Idem para  $\theta = 110^\circ$ .

### 4.2.3 Resultados Quânticos

Após as otimizações com tratamento quântico nos sistemas de mínima e máxima energias, obtivemos os resultados apresentados na Figura 4.14, podemos observar nesta Figura que corresponde a conformação estrutural da energia mínima, que houve uma pequena aproximação, de aproximadamente  $0,225\text{Å}$  da glicina em relação a folha de grafeno e que a distância do átomo de hidrogênio da molécula de glicina mais próximo do grafeno é de  $2,852\text{Å}$ . Para o caso da conformação de energia máxima, podemos observar da Figura 4.15 que houve uma aproximação das moléculas de aproximadamente  $0,433\text{Å}$  em que antes era  $2,836\text{Å}$  passou

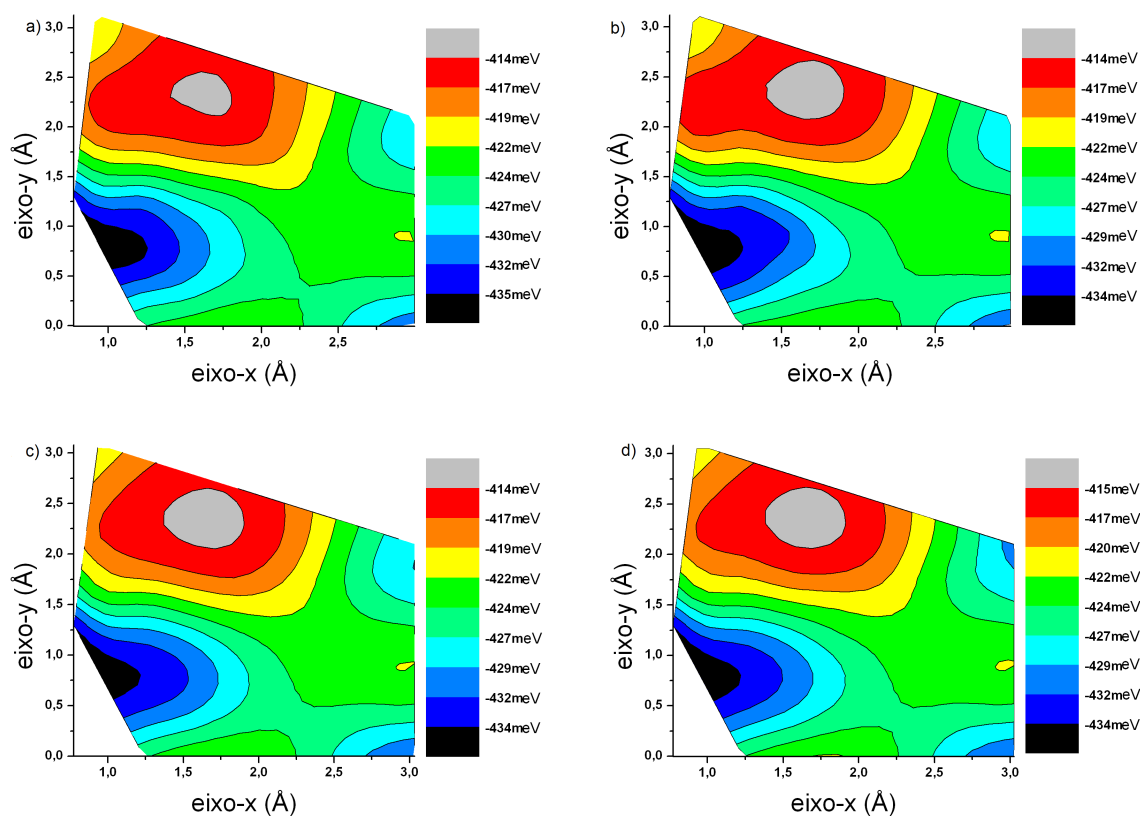


Figura 4.10: a) Após a glicina sofrer uma rotação de  $120^\circ$  em torno do eixo-y, são realizadas translações nas direções x e y, sucedidas por uma otimização completa, que dá origem ao seguinte mapa de energia. b) Idem para  $\theta = 130^\circ$ . c) Idem para  $\theta = 140^\circ$ . d) Idem para  $\theta = 150^\circ$ .

para  $2,403\text{\AA}$ .

A metodologia empregada especificamente neste trabalho foi a seguinte: Utilizou-se o pacote DMOL3, do material studio, que emprega a teoria do funcional da densidade (DFT), selecionou-se a aproximação (LDA), com os funcionais de exchange e correlação (PWC) [38]; utilizou-se ainda pseudopotencial de core efetivo (ECP) [39] e uma base dupla-numérica (DND) que equivale a dupla- $\zeta$ . Não foi utilizada funções de polarização na base numérica, pois não tratamos neste trabalho de íons, estados excitados ou átomos pesados. Os resultados para esta base são considerados de qualidade razoável, o que torna seu emprego bastante vantajoso. Foram empregados critérios de convergência de qualidade média que são traduzidos da seguinte forma: máxima variação da energia entre um passo e o seguinte  $2.10^{-5}$  Hartrees, máxima força

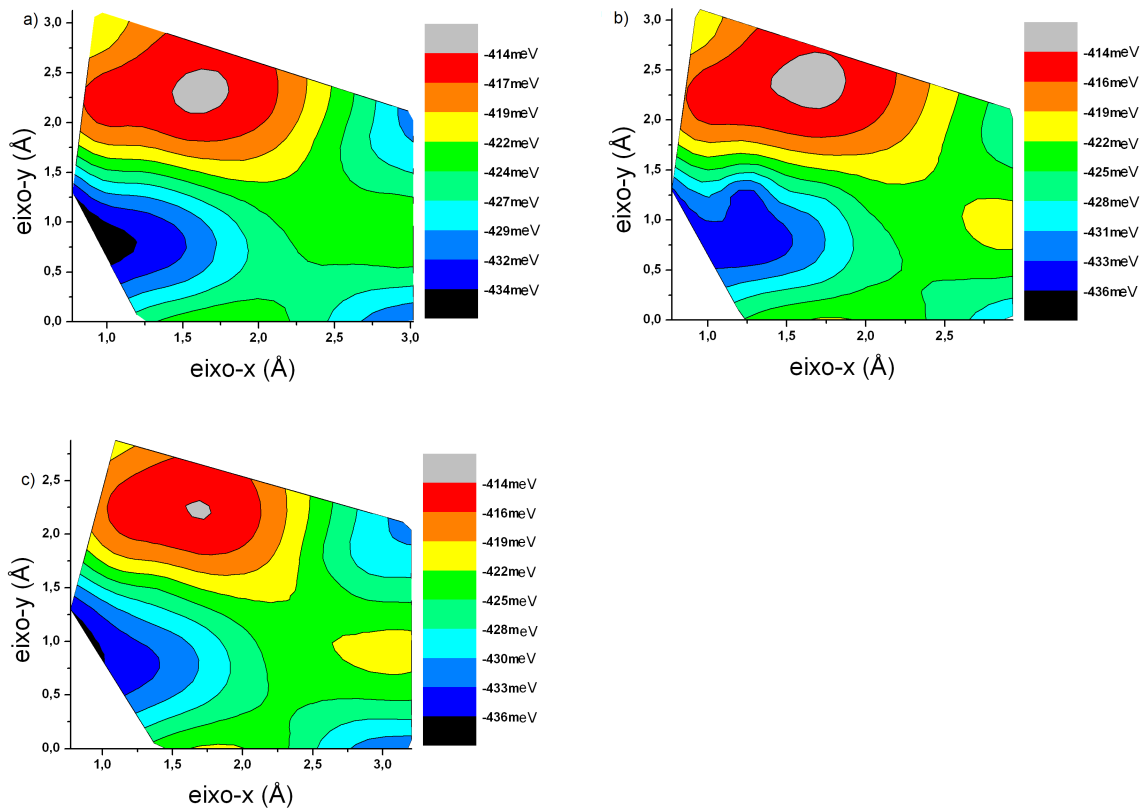


Figura 4.11: a) Após a glicina sofrer uma rotação de  $160^\circ$  em torno do eixo-y, são realizadas translações nas direções x e y, sucedidas por uma otimização completa, que dá origem ao seguinte mapa de energia. b) Idem para  $\theta = 170^\circ$ . c) Idem para  $\theta = 180^\circ$ .

em cada átomo  $4 \cdot 10^{-3}$  Hartrees/Angstrom, máximo deslocamento  $5 \cdot 10^{-3}$  Angstroms.

A energia de ligação é normalmente utilizado quando se trabalha com análise de estrutura eletrônica (estruturas de Bandas), em especial na espectroscopia de elétrons. A fim de analisarmos a estabilidade do sistema, calculamos a energia de ligação entre a glicina e o grafeno, através da equação 4.2.

$$E_{lig} = E_{tot}(glicina + grafeno) - E_{tot}(glicina) - E_{tot}(grafeno) \quad (4.2)$$

onde  $E_{tot}(glicina + grafeno)$  corresponde a energia total do sistema,  $E_{tot}(glicina)$  é a energia total da glicina isolado e  $E_{tot}(grafeno)$  corresponde a energia total do grafeno isolado. Primeiramente, calculamos a energia de ligação para o caso de mínimo, correspondente a Figura 4.14:  $E_{ligmin} = -3736,487692 + 282,297456 + 3454,171365 = -0,018871$

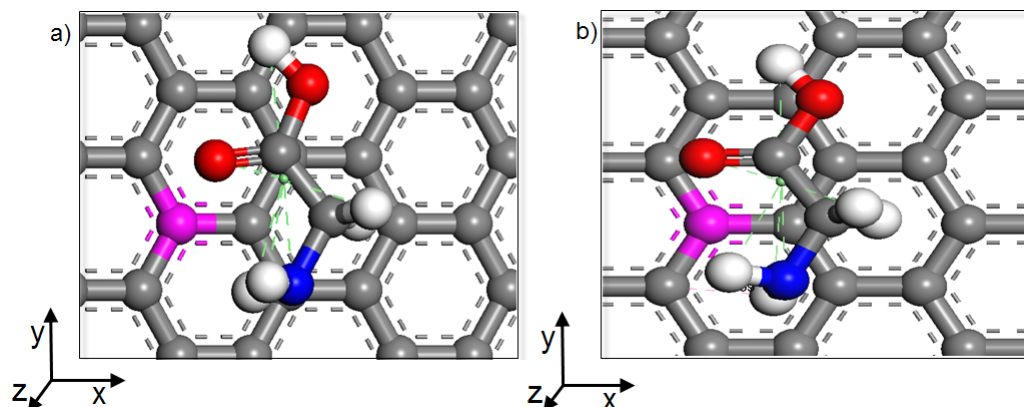


Figura 4.12: Comparação da conformação estrutural de energia mínima no plano-xy dos resultados clássico (a) e quântico (b).

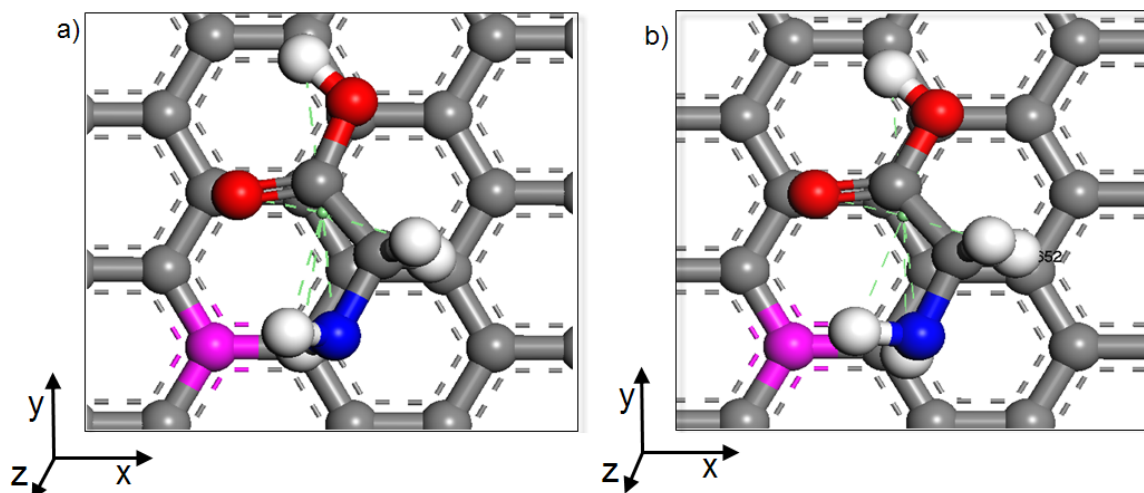


Figura 4.13: Comparação da conformação estrutural de energia máxima no plano-xy dos resultados clássico (a) e quântico (b).

Ha equivalente a  $-0,51352$  eV, o que indica que há uma fraca energia de ligação entre as moléculas do tipo van der Walls. Para o caso de energia de máximo, Figura 4.15, temos:  $E_{ligmax} = -3736,486044 + 282,297456 + 3454,171365 = -0,017223$  Ha, em elétrons volts equivale a  $-0,46867$  eV. Estes resultados indicam uma energia de ligação de magnitudes muito próximas para ambos os casos, podendo ser que estes dois casos do ponto de vista energético sejam equivalentes.

Conforme os resultados das distâncias apresentadas pelas Figuras 4.14b e 4.15b, após

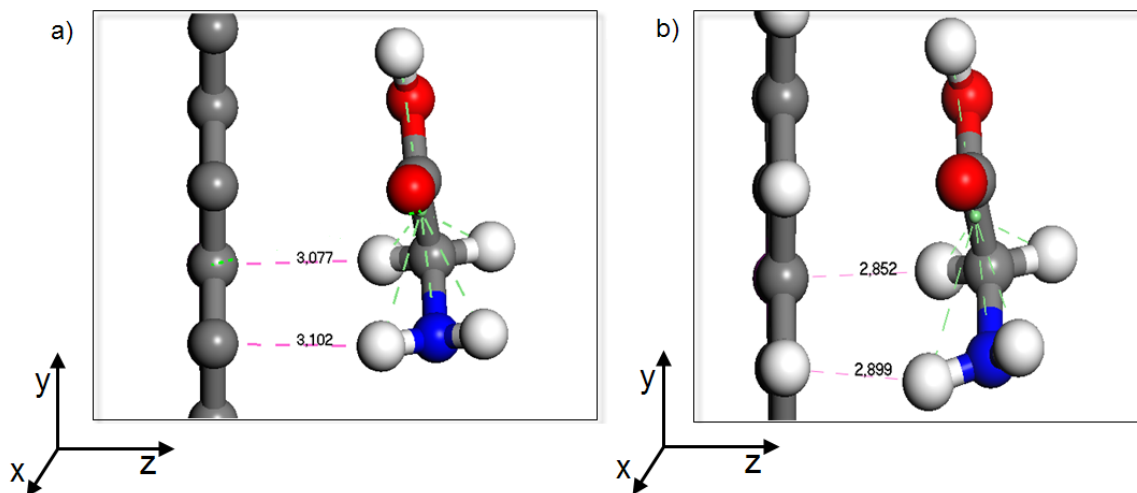


Figura 4.14: Comparação da conformação estrutural de energia mínima no plano-zy dos resultados clássico (a) e quântico (b).

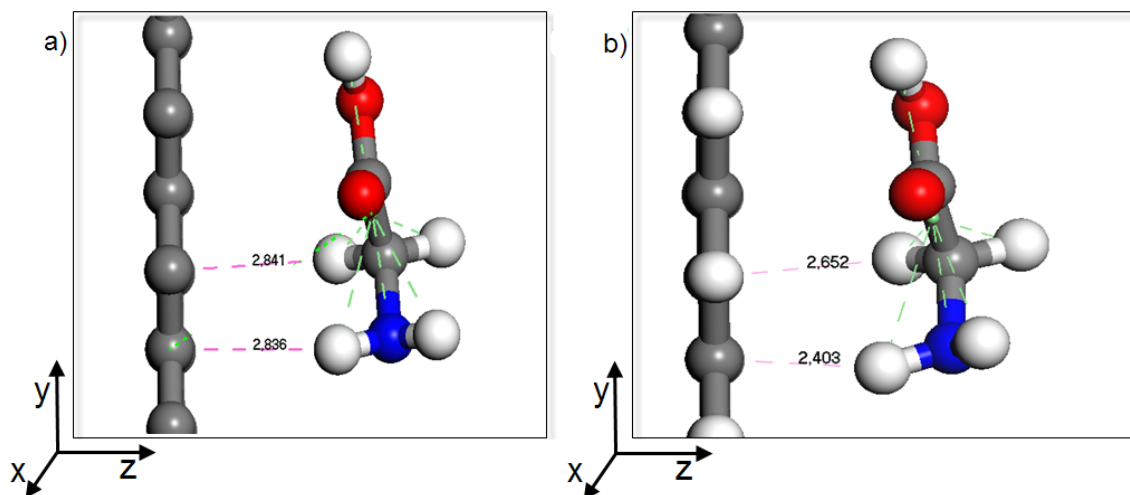


Figura 4.15: Comparação da conformação estrutural de energia máxima no plano-zy dos resultados clássico (a) e quântico (b).

serem feitas as otimizações quânticas, percebemos que a menor distância entre as moléculas é 2,852 Å. Através desse resultado podemos afirmar que há uma fraca interação entre a glicina e o grafeno e que isso indica, que a molécula da glicina está adsorvida na superfície do grafeno, através de um processo de fisorção em que as ligações entre as moléculas e os átomos superficiais ocorre através de forças do tipo van der Waals.

Apresentamos também na nossa análise quântica, a Densidade de Deformação (*Deformation Density*), que significa a diferença entre a densidade total da molécula e a soma das densidades de cada átomo isolado, restando apenas a densidade de ligações existentes entre os átomos. Utilizando-se a propriedade da densidade de deformação podemos verificar se ocorre ou não ligação química entre as moléculas que constituem o sistema. Podemos expressá-la através da equação 4.3:

$$D_{def} = D_{(total)} - \sum_{i=1}^n d_i \quad (4.3)$$

onde  $i$  se refere ao  $i$ -ésimo átomo do sistema.

Verificando as Figuras 4.16 e 4.17, podemos analisar as densidades de deformação para os dois casos obtidos via cálculo de *DFT*.

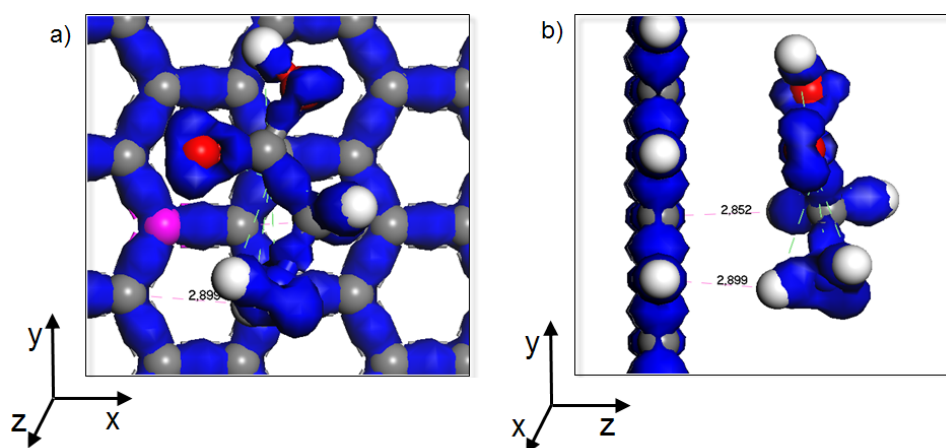


Figura 4.16: a) Densidade de deformação da conformação de mínima energia projetada no plano-xy. b) Idem para densidade projetada no plano-zy.

Podemos verificar pelas Figuras 4.16 e 4.17, através da densidade de deformação, que nos dois casos apresentados, não há formação de ligação química entre as duas moléculas, pois as mesmas apresentam somente ligações entre os átomos de cada molécula.

Apresentamos na Figura 4.18, a carga elétrica da molécula da glicina em três casos. A carga elétrica da glicina para a situação isolada e para a conformação de mínima energia, os somatórios das cargas é nulo, já para a conformação de máxima energia o valor da carga transferida é  $-0,027e^-$ , o que indica que a glicina recebeu elétrons do grafeno, porém, uma quantidade bem pequena, que pode ser considerada desprezível.

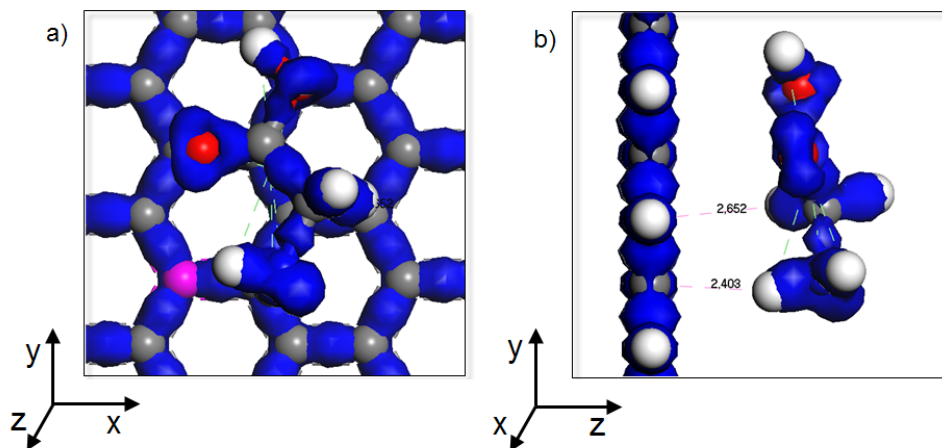


Figura 4.17: a) Densidade de deformação da conformação de máxima energia projetada no plano-xy. b) Idem para densidade projetada no plano-zy.

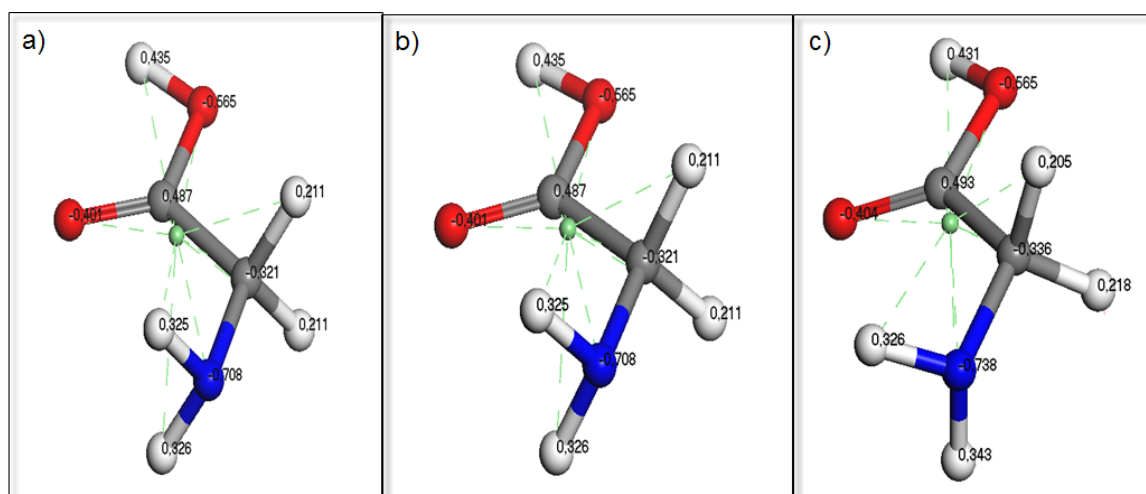


Figura 4.18: a) Carga elétrica da glicina isolada. b) Carga elétrica da glicina na conformação de mínima energia. c) Carga elétrica da glicina na conformação de máxima energia.

As Figuras 4.19 e 4.20, mostram a densidade de estados (DOS) em elétrons/Hartree, para a conformação de mínima energia e para a conformação de máxima energia, respectivamente. Os gráficos mostram que a densidade de estados praticamente não se altera entre as conformações, o que indica que as interações entre a glicina e o grafeno é muito pequena.

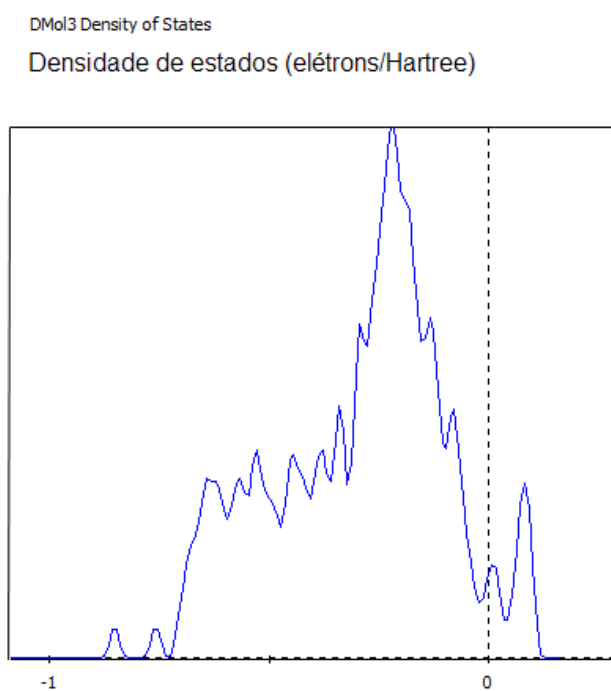


Figura 4.19: A densidade de estado eletrônico para a conformação de mínima energia.

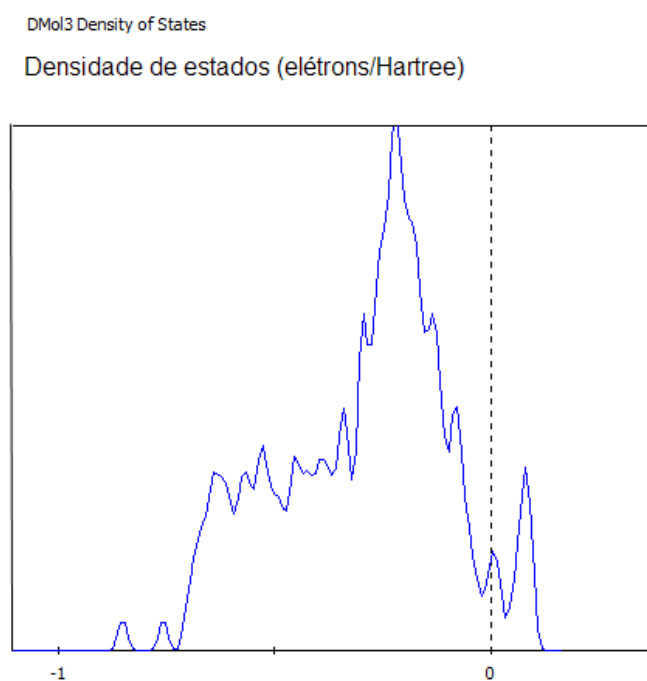


Figura 4.20: A densidade de estado eletrônico para a conformação de máxima energia.



# Capítulo 5

## Conclusões

Neste trabalho desenvolvemos e aplicamos a técnica de mapas de energia potencial para estudar adsorção de moléculas em superfícies, o caso específico utilizado é da interação da glicina com grafeno. Realizamos simulações computacionais de modelagem molecular com o Materials Studio, na interação da glicina com a folha de grafeno, utilizando o módulo do Forcite para cálculos de Mecânica Molecular e Dmol3 para cálculos quânticos. Inicialmente de posse da estrutura da molécula da glicina e da folha de grafeno, nós otimizamos separadamente as duas moléculas, em seguida, colocamos juntas em um mesmo sistema, fixando a folha de grafeno. Tomamos como referência um átomo de carbono na folha de grafeno e o centróide da glicina, de tal forma, que ela é transladada sobre a folha de grafeno nas direções  $x$  e  $y$  em relação ao átomo de referência e rotaciona em torno do eixo- $y$  do sistema de referência. A partir destes resultados foi possível obtermos candidatos mais favoráveis energeticamente à adsorção. Notamos, entretanto, que como em alguns casos as energias de interação demonstraram repulsão (energias maiores que zero), utilizamos outra estratégia para selecionar os candidatos mais favoráveis energeticamente.

Uma alternativa que utilizamos consistiu basicamente em efetuar rotações em torno do eixo- $y$  do sistema, e efetuar translações nas direções  $x$  e  $y$  do sistema seguidas de otimização completa para cada caso. Os mapas de interação sofreram mudanças drásticas devido a molécula de glicina poder ser rotacionada ou transladada durante o processo de otimização.

Os candidatos energeticamente mais favoráveis produzidos neste caso foram poucos, que são apresentados na subseção de resultados clássicos. A interação do ponto de vista quântico se dá num regime de fisorção como pode ser verificado através da energia de ligação e da a densidade de deformação. Além disso, isto é corroborado pelo fato de não haver transferência de carga entre glicina e grafeno, além do mais o sistema antes e após a adsorção continua condutor conforme foi verificado pelo resultado da densidade de estados (DOS).

No estudo de interações de glicina com grafeno utilizando mapas de energias das interações, observamos que esta ferramenta pode ser bastante útil no compreensão das interações moleculares e pode possibilitar a escolha de orientações moleculares mais coerentes fisicamente para partimos para um cálculo inteiramente quântico, que naturalmente é bem mais caro computacionalmente. Esta ferramenta tem uma vantagem por ser rápida, eficiente e considerar todas interações físicas relevantes, o que com certeza possibilitará estudos de interações de diversos sistemas moleculares, inclusive sistemas formados por fulerenos, nanotubos, bundles e outras nanoestruturas.

# Referências Bibliográficas

- [1] E. N. C. Paurá, **Nanotubos de Carbono: Estrutura, Síntese, Caracterização e Propriedades**, Monografia-UFMA, (2008).
- [2] M.DE MENEZES Vivian, **Nanotubos de Carbono interagindo com vitaminas B3 e C: Um estudo de primeiros princípios**, Dissertação de mestrado - UFSM, Santa Maria - RS, (2008).
- [3] R. S. Bergoli, **Nanotubos de carbono interagindo com Selênio: uma simulação de primeiros princípios**, Dissertação de Mestrado - Santa Maria-RS, (2009).
- [4] M. S. Dresselhaus, et al. *Intercalation compounds of graphite*, Adv. Phys., **51**, 1 (2002).
- [5] E. Moreira, **Encapsulamento de beta-caroteno em Nanotubos de Carbono Utilizando Modelagem Molecular**, Dissertação de Mestrado-UFMA, (2008).
- [6] H. W. Kroto et al., *Nature* **318**, 162 (1985).
- [7] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [8] D. S. Bethune et al., *Nature* **363**, 605 (1993).
- [9] <http://www.network54.com/Forum/438445/thread/1201371155/last-1201371155/Transistores+de+grafeno> /acesso em 24/09/2009.
- [10] K. S. Novosolev, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos e A. A. Firsov, *Nature*, **438**, 197-200 (2005).

- [11] D. L. Mafra, **Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman**, Dissertação de Mestrado - Belo Horizonte, (2008).
- [12] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (1998).
- [13] G. G. Samsonidze, *Photophysics of Carbon Nanotubes*, Tese de Doutorado, Department of Electrical Engineering and Computer Science, Massachusetts Institute of Technology, (2007).
- [14] W. E. F. Junior e W. Francisco, *Química Nova na Escola*, **Proteínas: Hidrólise, Precipitação e um Tema para o Ensino de Química**, (2006).
- [15] V. R. G. Polli, *Determinação das constantes de estabilidade dos complexos formados entre os aminoácidos cisteína, cistina, ornitina e lisina com alumínio em solução aquosa*, Tese de Doutorado, UFSM, **PPGQ-Santa Maria**, (2004).
- [16] M. Vidotti, S. I. C. Torresi e L. T. Kubota, *Construção de um sensor amperométrico para a detecção de glicina utilizando hidróxido de níquel aditivado*, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas-SP.
- [17] J.O.M. Herrera, L. C. Paes, A. M. C. Benites, R. Marchiori e S. P. Machado, *Quim. Nova* **29**, 269 (2006).
- [18] N. F. Frazão, **Estudo de Estrutura Eletrônica de Nanofitas de Nitreto de Boro utilizando Cálculos de Primeiros Princípios**, Dissertação de Mestrado-UFMA, São Luís-MA, (2009).
- [19] M. A. S. Prado e E. R. Maia, **Estudo Estrutural de Polímeros - I - Fundamentos Teóricos**. Instituto de Química, Universidade de Brasília.
- [20] C. M. R. Sant'Anna, **Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma introdução**, *Revista Virtual de Química*, Instituto de Ciências Exatas, UFFRJ, (2009).

- [21] T. Fox, P. A. Kollman, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8070 (1998).
- [22] Philip M. Mouse, *Physical Review*, **34**, 57 (1929).
- [23] D. D. Chinellato, D. S. Galvão, *Dinâmica Molecular de Nanoosciladores Mecânicos Baseados em Nanotubos de Carbono*, Relatório parcial de Progresso - UNICAMP, São Paulo, (2003).
- [24] J. R. Pliego Jr. e W. B. Almeida, **Propriedades Espectroscópicas Ab initio dos dímeros de Van der Waals Ne<sub>2</sub> e Ar<sub>2</sub>**, Depto. de Química, UFMG, Belo Horizonte, (1996).
- [25] L. W. Coelho, G. M. A. Junqueira, J. O. M. Herrera, S. P. Machado, **Aplicação de Mecânica Molecular em Química Inorgânica**, Dpto. Química Inorgânica, UFRJ, Rio de Janeiro, (1998).
- [26] W. E. Pauli, *Science*, **103**, 2669 (1946).
- [27] J. S. Araújo, **Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Defeitos Topológicos e Fronteiras de Grão em Grafeno**, Dissertação de Mestrado - Belo Horizonte (2007).
- [28] M. L. Colussi, **Estudo Teórico da Estabilidade e Propriedades Eletrônicas de Defeitos em Nanotubos de GaN**, Dissertação de Mestrado - Santa Maria-RS (2008).
- [29] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [30] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1130 (1965).
- [31] W. Kohn, *Reviews fo Modern Physics*, **71**, 1253 (1999).
- [32] J. C. Slater, *Physical Review*, **81**, 385 (1951).
- [33] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927).
- [34] E. Fermi, *Z. Physik*, **48**, 73 (1928).
- [35] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **23**, 5048 (1981).

- [36] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566 (1980).
- [37] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).
- [38] J. P. Perdew, Y. Wang *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992).
- [39] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H Preuss. *Mol. Phys.*, **80**, 1431 (1993).
- [40] Disponível: [http://en.wikipedia.org/wiki/Amino\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Amino_acid) Acesso: Novembro de 2009.
- [41] **Amino Acids: Their Properties and Structures**, Disponível: <http://www.bio.davidson.edu/courses/genomics/jmol/aatable.html> Acesso: Novebro de 2009.
- [42] Disponível: <http://prowl.rockefeller.edu/aainfo/struct.htm> Acesso: Novembro de 2009.
- [43] H. Ai, Y. Bu, P. Li e Z. Li, *Fragmentation and deformation mechanism of glycine isomers in gas phase: Investigations of charge effect*, *Journal of Chemical Physics* **120** 24 (2004).
- [44] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [45] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and carbon Nanotubes*, Academic Press, New York (1996).
- [46] N. Hamada et al., *Physical reivew Letters*, **68**, 1579 (1992).
- [47] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 2005.
- [48] T. Guo, P. Nikolaev, A. Rinzler, D. Tamánek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **99**, 10694, (1995).
- [49] B. I. Yakobson, R. E. Smalley, *Am. Scient.*, **85**, 324 (1997).
- [50] R. E. Smalley et al., *Science*, **273**, 483 (1996).
- [51] H. Dai, *Surf. Sci.*, **500**, 218 (2002).

- [52] F. D. Kiss, **Estudo de Primeiros Princípios do Mecanismo de Adsorção da Molécula de  $O_2$  sobre a Superfície de CdTe(110)**, Dissertação de Mestrado-IFUSP, São Paulo - SP, (2005).
- [53] Kleinamnn, L. e Bylander, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Physical Review Letter**, v.48, n.20p.1425-1428, 1982.

# Apêndice A

## Apêndice

### A.1 Teoria do Pseudopotencial

O método dos pseudopotenciais vêm sendo utilizado desde a década de 40 do século XX. Na configuração atômica, temos no centro o núcleo atômico, circundado por uma nuvem de elétrons de caroço fortemente ligados ao núcleo e externamente temos os elétrons de valência. Os elétrons de valência são responsáveis pelas ligações químicas e diversas propriedades, tais como: eletrônica, ópticas e magnéticas. Os elétrons de valência sentem um potencial forte de atração, devido ao núcleo, e um potencial repulsivo, devido aos elétrons de caroço.

O pseudopotencial simplifica o cálculo de estrutura eletrônica, substituindo um problema que envolve todos os elétrons (valência e caroço), por um outro que envolve apenas os elétrons de valência. Neste tipo de aproximação o caroço é considerado congelado, ou seja, assume-se que o caroço não é significativamente perturbado pelo rearranjo eletrônico da valência[52]. Na literatura podemos destacar dois tipos grupos de pseudopotenciais, chamados de pseudopotenciais empíricos e pseudopotenciais de primeiros princípios, o empírico envolve um conjunto de parâmetros ajustáveis os quais são capazes de reproduzir algum conjunto de



dados experimentais, o de primeiros princípios, resolvendo a equação de Schorödinger para o caso atômico.

Considerando que blindagem eletrônica, possui simetria esférica, os cálculos serão realizados autoconsistentemente através da solução da equação radial de Kohn-Sham.

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right\} r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(r) \quad (\text{A.1})$$

onde  $R_{nl}(r)$  é a função de onda atômica radial de todos os elétrons de valência,  $n$  e  $l$  são os números quânticos principal e de momento angular,  $V(\rho, r)$  é o potencial autoconsistente de um elétron, dado por:

$$V(\rho, r) = -\frac{Z}{r} + V_{Hartree}(\rho, r) + V_{XC}(\rho) \quad (\text{A.2})$$

onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade eletrônica para as funções de onda ocupadas  $R_{nl}(r)$ ,  $V_{Hartree}(\rho, r)$  é o potencial de Hartree e  $V_{XC}(\rho)$  é o potencial de troca e correlação.

A maioria dos pseudopotenciais usados em cálculos de estrutura eletrônica são gerados a partir do cálculo da função de onda atômica de todos os elétrons, sendo que a maioria dos pseudopotenciais construídos obedecem quatro condições básicas:

i) Os autovalores da pseudofunção de onda e da função de onda real, devem ser iguais, para a configuração atômica de referência escolhida;

ii) A pseudofunção de onda e a função de onda real devem coincidir acima do raio de corte, que está além da região de grandes oscilações da função de onda;

iii) A integral da densidade de carga do cálculo de todos os elétrons e a da pseudodensidade, para cada estado de valência, devem ser iguais dentro da esfera de raio  $r_c$ ;

$$\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 dr \quad (\text{A.3})$$

iv) A derivada logarítmica e a derivada primeira com relação a energia da função de onda do cálculo de todos os elétrons e da pseudofunção devem ser iguais para  $r \geq r_c$ .

Obtida a pseudofunção de onda, o pseudopotencial blindado pode ser encontrado pela inversão da equação radial de Kohn-sham.

$$V_l^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [rR_l^{ps}(r)] \quad (\text{A.4})$$

A pseudofunção deve ter derivadas contínuas até segunda ordem para que o pseudopotencial seja contínuo e, para evitar singularidades, a pseudofunção não deve possuir nós e se deve comportar com  $r^l$  próximo da origem.

Os efeitos de blindagem dos elétrons de valência dependem do ambiente no qual eles são colocados. Assim, se removermos os efeitos dos elétrons de valência, obteremos um pseudopotencial iônico que independe do ambiente, garantindo desta forma uma boa transferibilidade para o pseudopotencial. Esses efeitos são calculados de forma autoconsistente para determinar a blindagem eletrônica no novo ambiente. Isto é feito subtraindo o potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação dos elétrons de valência do potencial blindado, restando assim, o potencial iônico[3].

$$V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) = V_l^{ps}(\vec{r}) - V_{Hartree}^{ps}(\vec{r}) - V_{XC}^{ps}(\rho) \quad (\text{A.5})$$

Há uma explícita dependência do potencial iônico com o momento angular da pseudofunção de onda, de tal forma que, cada momento angular  $l$  sentirá um potencial diferente, podendo ser escrito:

$$V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) = V_{ion,local}^{ps}(\vec{r}) + \sum_l V_{nlocal}(\vec{r}) \widehat{P}_l \quad (\text{A.6})$$

onde  $\widehat{P}_l$  é o operador de projeção para o momento angular  $l$ .

Se separarmos o termo local do termo não local aumentamos a eficiência dos cálculos computacionais. O termo local  $V_{nlocal}(r)$ , que é de longo alcance pode ser escolhido de forma arbitrária, porém, é vinculado a reproduzir as propriedades de espalhamento atômico. O termo não local é de curto alcance é escrito da seguinte forma:

$$V_{nlocal}(\vec{r}) = V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) - V_{ion,local}^{ps}(\vec{r}) \quad (\text{A.7})$$

O pseudopotencial iônico permanece inalterado durante autoconsistência, sendo esta aproximação denominada de "aproximação do caroço congelado".

Na equação (3.37) o pseudopotencial foi separado em dois termos, um termo local e um segundo termo dependente do momento angular que carrega todas as correções devido à não localidade do pseudopotencial. Usando o procedimento de Kleinman e Bylander[53], o potencial da equação (3.38) pode ser transformado em um termo não local.

$$V_{nlocal,l}^{KB}(\vec{r}) = \frac{|V_{nlocal,l}(\vec{r})\phi_l^{ps,0}(\vec{r})\rangle \langle \phi_l^{ps,0}(\vec{r})|V_{nlocal,l}(\vec{r})|}{\langle \phi_l^{ps,0}(\vec{r})|V_{nlocal,l}(\vec{r})|\phi_l^{ps,0}(\vec{r})\rangle} \quad (\text{A.8})$$

onde  $\phi_l^{ps,0}(\vec{r})$  é a pseudofunção de onda atômica.

O pseudopotencial de Troullier-Martins, garante uma rápida convergência no cálculo da energia total do sistema e, conseqüentemente, das propriedades deste, em relação ao aumento das funções base. Já o pseudopotencial mais suave, é gerado pelo procedimento de Kerker, onde é possível gerar e parametrizar um conjunto de pseudopotenciais de norma conservada. Contudo, o pseudopotencial de Troullier-Martins é uma generalização do método de Kerker, onde a ordem  $n$  polinômio  $p(\vec{r})$  é aumentada, fazendo com que os coeficientes adicionais forneçam o grau de liberdade variacional necessário para aumentar a suavidade dos pseudopotenciais sem aumentar o raio de corte.