

ESTUDO TEÓRICO DE FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS COM GRUPO AMIDA¹

THEORIC STUDIES OF THE FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES WITH AMIDE GROUP

**Stefanie Camile Schwarz², Gisene Bolzan Martins²
e Solange Binotto Fagan³**

RESUMO

Neste trabalho, analisamos, teoricamente, o comportamento de nanotubos de carbono funcionalizados com grupos amida. Para este estudo teórico, utilizamos a teoria funcional da densidade, pseudopotências, supercélula, funções de base, que estão implementadas no programa SIESTA (*Spanish Initiative for Eletronic Simulations with Thousand of Atoms*). Observamos que os nanotubos funcionalizados modificam suas propriedades físicas e químicas, gerando enormes perspectivas de aplicações. Após anexar os grupos amida, os nanotubos que, originalmente, eram semicondutores, passam a apresentar um nível semipreenchido no *gap* de energia. Este nível é característico de um centro atrativo com capacidade de capturar carga eletrônica. Portanto, a partir destes resultados, pode-se sinalizar para a criação de novos materiais, como por exemplo, sensores químicos e biomoleculares e conexões nanotubos-DNA usando grupos amida como conexões químicas.

Palavras-chave: carbono; programa SIESTA; novos materiais.

ABSTRACT

In this work we theoretically analyze the behavior of the functionalized carbon nanotubes with amide group. In this study we use the density functional theory, pseudopotentials approximation, supercell method and numerical basis functions that are implemented in the SIESTA code (Spanish Initiative for Eletronic Simulations with

¹Trabalho de Iniciação Científica - PROBIC/UNIFRA e BIC/FAPERGS.

²Acadêmicas do Curso de Física com Habilitação em Física Médica - UNIFRA.

³Orientadora - UNIFRA.

Thousand of Atoms). We observe that the functionalized nanotubes change their properties, compared with the pristine case, generating several perspectives on applications. After the attachment of the amide group the carbon nanotubes, that are initially semiconductor, present now a half-filled level on the gap. This level can be considered as a center to capture electronic charge or a chemical group. Then, based on these results, we can show that new materials, as for example, chemical and biomolecular sensors and nanotube-DNA connections that use amide group as a link can be obtained.

Keywords: carbon; SIESTA softwares; new materials.

INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono (NC) são materiais com intrigantes propriedades eletrônicas e estruturais, são uns dos materiais mais fortes e resistentes a aplicações de tensões, podendo ser metálicos ou semicondutores. Foram descobertos em 1991, por Iijima (IIJIMA, 1991) e possuem grande potencial para serem utilizados na confecção de dispositivos de dimensões nanométricas, pois devido a sua grande área de superfície podem interagir com outros sistemas como átomos, moléculas e superfícies.

Os NCs podem ser associados a drogas, a moléculas químicas e biológicas. Assim como o grafite, o diamante e os fulerenos, os NCs são formados de átomos de carbono com diâmetro nanométrico e comprimento da ordem de alguns microns. Estes materiais possuem dureza e flexibilidade extrema, bem como grande área superficial para interação com átomos ou moléculas através de suas paredes. Os NCs funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas e mecânicas que são, substancialmente diferentes dos não funcionalizados, eles podem ser usados de forma a potencializar a ação, como sensores químicos ou como dispositivos eletrônicos e mecânicos de escala nanométrica, devido a sua grande resistência e flexibilidade mecânica (SRIVASTAVA et al., 2004).

Atualmente, os NCs estão sendo estudados para aplicação em músculos artificiais, sensores biológicos, portadores de produtos químicos, associação a fármacos ou moléculas biológicas entre inúmeras outras possibilidades.

Na próxima seção faremos uma breve revisão sobre as principais propriedades dos NCs e suas possibilidades de aplicações.

NANOTUBOS DE CARBONO

A nanotecnologia é a criação de materiais utilizáveis e funcionais, dispositivos e sistemas através dos quais ocorre o controle da matéria em escala nanométrica. Dessa forma, temos, como consequência a, exploração de novos fenômenos e propriedades físicas, químicas, biológicas, etc., e os NCs apresentam-se como materiais de destaque nesta área.

O carbono, elemento químico que forma os nanotubos de carbono, se caracteriza por sua habilidade de ligar-se a outros átomos de carbono e a outros elementos da tabela periódica de elementos químicos nas mais diversas combinações. Até 1985, apenas duas estruturas cristalinas de carbono eram bem conhecidas e firmemente estabelecidas: os alótropos naturais grafite e diamante.

No ano de 1985, ficou conhecida uma das novas formas de carbono, quando Smalley, Kroto e colaboradores (KROTO et al., 1985) descobriram uma molécula, de forma esférica, formada por 60 átomos de carbono, sendo 20 anéis hexagonais e 12 anéis pentagonais, chamado de *buckyball* – C_{60} , o qual lhe concedeu, em 1997, o Prêmio Nobel em Química.

Uma nova era na ciência do carbono surgiu com o descobrimento do C_{60} , a qual fez os pesquisadores unirem esforços para entenderem estes intrigantes materiais. Uma das consequências desses estudos foi a descoberta dos NCs, em 1991, por Sumio Iijima do laboratório da NEC-Japão. Iijima estava realizando experimentos de descarga por arco e encontrou fibras carbônicas moleculares na forma cilíndrica, fechada nas extremidades por seis anéis pentagonais (Figura 1), chamadas nanotubos (IJIMA, 1991).

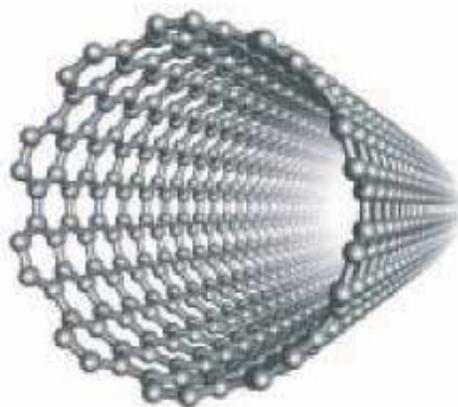


Figura 1. Representação esquemática de um nanotubo de carbono.

O trabalho de Iijima (1991) demonstrava a formação de cilindros concêntricos (dois ou mais), com espaçamento de 0,34 nm, com diâmetro externo da ordem de 4 a 30 nm e diâmetro do cilindro mais interno da ordem de 2,2 nm e comprimentos de até 1 μ m. Esses materiais foram sintetizados usando técnicas semelhantes às utilizadas para produção dos fulerenos e esses foram os primeiros NCs observados de múltiplas camadas – MWNT (*multiwalled carbon nanotube*), como mostra esquematicamente a figura 2(a) (IJIMA, 1991). Aproximadamente dois anos depois, Iijima e Ichihashi publicaram “*Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter*”, onde é demonstrada a síntese de NCs de camada simples SWNT (*single wall carbon nanotubes*) (IJIMA; ICHIHASHI, 1993), experimento também obtido independentemente por Bethune e colaboradores nos EUA (BETHUNE et al., 1993) como mostrado, esquematicamente, na figura 2(b).

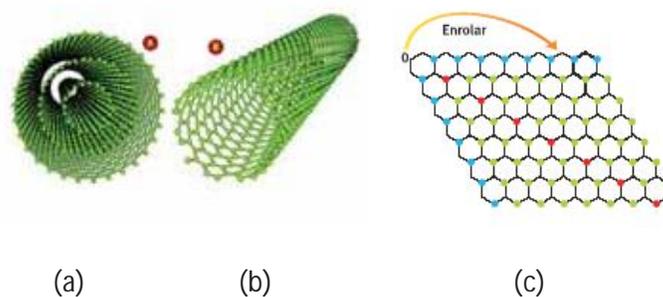


Figura 2. Esquema de nanotubos (a) MWNTs e (b)SWNTs. Em (c) enrolamento de uma folha de grafeno que pode gerar um nanotubo.

Os SWNTs podem ser gerados enrolando-se uma única folha de grafite, a qual é chamada de grafeno, como mostra a figura 2(c). Dependendo da maneira com que o grafeno é enrolado, os tubos resultantes podem ser metálicos (*armchair*) ou semicondutores (zigzag e/ou mistos) como ilustra a figura 3. Dessa forma, observam diversas formas de enrolamento que irão originar SWNTs com geometrias e propriedades distintas (DAI, 2002).

Em geral, o caráter metálico ou semicondutor do SWNT é determinado pelos índices (n,m). Os tubos classificam-se em: se os índices forem $n = m$, os SWNTs são metálicos, se $n - m$ for múltiplo de 3, os SWNTs são semimetais e, em todos os outros casos, são semicondutores (SAITO et al., 1998).

A síntese de grandes quantidades de NCs puros e de qualidade

é atualmente um grande desafio para os cientistas nesta área. O método *laser ablation* (ablação por *laser*) é uma das principais técnicas de síntese de NCs e consiste em vaporizar o grafite mediante radiação *laser* numa atmosfera de gás inerte, hélio ou argônio de alta densidade, usando metais catalisadores, gerando SWNTs, ou sem a presença desses, obtendo-se MWNTs. Outro método muito utilizado é a deposição química por vapor (CVD) que permite obter nanotubos (MWNT e SWNT) de diversas formas e sobre diferentes substratos. É o método mais barato, comparado com o método de deposição arco e vaporização *laser*. Este método possibilita a produção de amostras mais elaboradas, tais como, verticalmente alinhados, com diferentes diâmetros e comprimentos aproximadamente iguais.

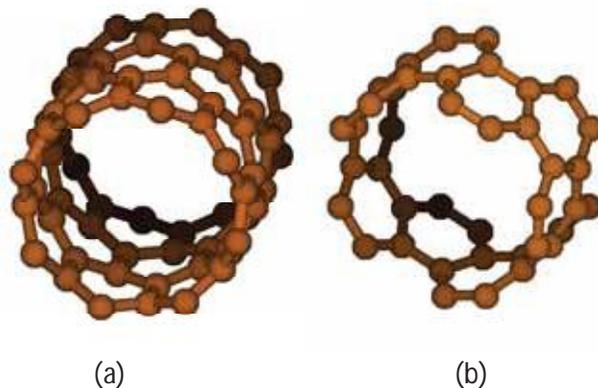


Figura 3. (a) SWNT (8,0) do tipo zigzag (semicondutor) e (b) SWNT (5,5) do tipo armchair (metálico).

Recentemente, novas técnicas de evaporação de carbono, usando plasma de alta frequência, têm produzido MWNTs com elevado grau de pureza (95%) e alta qualidade e com até 0.4 nm de diâmetro interno e 5 nm de diâmetro externo (IJIMA, 1991). Pouco mais de uma década após sua descoberta, o conhecimento produzido nesta área indica que os NCs podem ser empregados em inúmeras aplicações práticas. O efeito do aprimoramento das técnicas de síntese, tem resultado na capacidade de produção de significativas quantidades (gramas) de nanotubos puros. Assim abrem-se perspectivas espetaculares no campo da eletrônica e de aproveitamento de materiais em geral.

Dentre as várias aplicações dos nanotubos, podem-se citar: fibras de carbono perfeitas, dispositivos emissores de elétrons, armazenagem de

energia, nanosondas (DAI, 2002), sensores biológicos implantáveis no corpo humano como biossensores para monitoramento contínuo dos níveis de glicose, estruturas compostas, entre outros (BARONE et al., 2005).

Possibilidades ainda mais fascinantes de aplicações de NCs surgem quando se torna possível funcionalizá-los, ou seja, colocar moléculas específicas na superfície dessas estruturas nanoscópicas, de modo que elas possam executar alguma função química bem definida. Essas moléculas quimicamente ligadas aos NCs podem ser usadas de forma a facilitar a sua interação com moléculas orgânicas (FAGAN et al., 2003), com outros grupos químicos e até mesmo com vírus e bactérias, assim como sensores de gases tóxicos. Os NCs funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas e mecânicas que são substancialmente diferentes dos não funcionalizados. Dessa forma, é de extrema importância o entendimento teórico das propriedades físicas e químicas dos NCs resultantes das funcionalizações.

A funcionalização dos NCs com o grupo amida tem sido investigada porque essas moléculas quimicamente ligadas ao tubo podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos NCs com moléculas orgânicas biológicas (FU et al., 2002) e com outros grupos químicos como fármacos.

Portanto, neste trabalho, analisaremos, do ponto de vista teórico, as propriedades eletrônicas e estruturais de SWNTs semicondutores funcionalizados com grupos amida.

Na próxima seção será apresentada a metodologia utilizada durante a realização deste .

METODOLOGIA

Para analisar a funcionalização dos SWNTs com grupos amida, utilizamos simulações de primeiros princípios, fazendo uso da Teoria do Funcional da Densidade. Para determinar o estado de um sistema e deduzir os valores esperados e as diferentes propriedades químicas e físicas, é necessário conhecer a função de onda do objeto em estudo. Para obter a função de onda, é preciso resolver a equação de *Schrödinger*, gerando equações para sistemas de muitos corpos, nas quais necessitamos fazer uso de algumas aproximações para resolvê-las, tais como, aproximações de Born-Oppenheimer, teoria funcional da Densidade, pseudopotencial, supercélula e funções de base.

Foi utilizado o programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations With Thousand of Atoms*) (SOLER et al., 2002). Este programa utiliza uma base numérica obtida a partir dos pseudo-orbitais

atômicos para descrever as funções de onda dos sistemas em estudo. Adotou-se também o pseudopotencial suave de norma conservada de Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991).

Na próxima seção, apresentaremos os resultados e discussões da funcionalização dos nanotubos com grupos amida.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, foram analisadas as propriedades dos SWNTs isolados de forma a entender seu comportamento estrutural e eletrônico. Foram analisados os SWNTs do tipo semicondutor (8,0), conhecido como zigzag, e do tipo metálico (5,5), conhecido como *armchair*, Figura 3 (a) e (b), respectivamente.

Analisamos, separadamente, os nanotubos puros (8,0) e (5,5), com um conjunto de bases numéricas variáveis, como SZ (*single-zeta*), SZP (*single-zeta* mais função de polarização), DZ (*dupla-zeta*) e DZP (*dupla-zeta* mais função de polarização), bem como com diferentes alcances, os quais são determinados pelos respectivos *energies shift*: 0,1 e 0,05 eV.

Tabela 1. Gap de energia, distâncias e ângulos entre os átomos de C para o tubo com diferentes bases para tubo semicondutor (8,0).

Tipo de base	Gap (eV)	Distâncias C-C (Å):		Ângulo entre Carbonos (°)
		Zigzag	paralelos ao eixo	
SZ – 0,1	1,03	1,398	1,425	120,803
SZ – 0,05	1,07	1,399	1,426	120,897
SZP – 0,1	0,84	1,398	1,422	120,902
SZP – 0,05	0,86	1,399	1,424	120,817
DZ – 0,1	0,61	1,398	1,424	120,882
DZ – 0,05	0,35	1,399	1,422	120,776
DZP – 0,1	0,53	1,398	1,423	120,803
DZP – 0,05	0,62	1,414	1,411	120,233

O tubo (8,0) estudado é composto de 64 átomos de C, com diâmetro de 6,40 Å e comprimento de 8,56 Å, já o tubo (5,5) analisado possui 60 átomos de C, diâmetro de 6,78 Å e comprimento de 7,37 Å. A tabela 1 apresenta os resultados obtidos para propriedades eletrônicas e estruturais referentes ao tubo semicondutor (8,0) e, na tabela 2, estão os resultados referentes ao tubo metálico (5,5), associados à variação de diferentes bases numéricas (SZ, SZP, DZ e DZP) e diferentes *energy shifts* adotados.

A partir da tabela 1, é possível observar que as distâncias entre os átomos de C variam pouco de acordo com as diferentes bases e com os diferentes *energies shifts* usados, assim como o ângulo entre carbonos. Com o uso de bases mais refinadas, como a DZP, com *energy shift* 0,05 eV, observamos que as distâncias C-C convergem para valores próximo a 1,41 Å e os ângulos entre os C para 120,2°, que são os valores obtidos experimentalmente. Da mesma forma, para os valores de *gap* de energia, observa-se uma grande variação no *gap* até convergir para o resultado correto com a base DZP e *energy shift* 0,05 eV.

Para os nanotubos metálicos (5,5), o mesmo comportamento foi observado quanto à variação das bases. Para as bases do tipo SZ e SZP, as propriedades geométricas e eletrônicas não convergem, mas com bases DZ e DZP, com *energy shift* 0,05 eV os valores estão em acordo com a literatura (FAGAN et al., 2003).

As figuras 4 (a) e (b) apresentam a estrutura eletrônica de bandas dos tubos semicondutor (8,0) e metálico (5,5), respectivamente (DZP e *energy shift* 0,1 eV).

Para os nanotubos semicondutores, os estados preenchidos (estados de valência) estão localizados abaixo do nível de Fermi e existe uma lacuna de energia (*gap*) entre o primeiro estado preenchido da banda de valência e o primeiro estado vazio da banda de condução como mostra a Figura 4(a) através dos símbolos. No entanto, para os nanotubos metálicos, o nível de Fermi é preenchido e não existem lacunas de estados eletrônicos entre os níveis vazios e preenchidos, ou seja, os níveis eletrônicos se cruzam no nível de Fermi, como ilustra a figura 4(b).

Por meio dos dados da tabela 1, observa-se que os nanotubos semicondutores (8,0) possuem uma variação no *gap* de energia de acordo com as diferentes bases e *energies shift* utilizados. Dessa forma, a sensibilidade nas propriedades eletrônicas, devido ao diferente tipo de base é de extrema importância, enquanto que, para uma base, precária como a SZ-0,1, temos um *gap* de 1,03 eV para uma base bem mais apurada, DZP-0,05, temos um *gap* de 0,62 eV. Essa diferença, da ordem de 65% no *gap* de energia, é fundamental para selecionarmos o

tipo de base, quando queremos calcular com detalhes as propriedades eletrônicas de um sistema, como os nanotubos. Assim, quanto melhor a base utilizada, no caso DZP, melhor estão descritas as propriedades eletrônicas desse sistema, mas com um grande aumento do custo computacional.

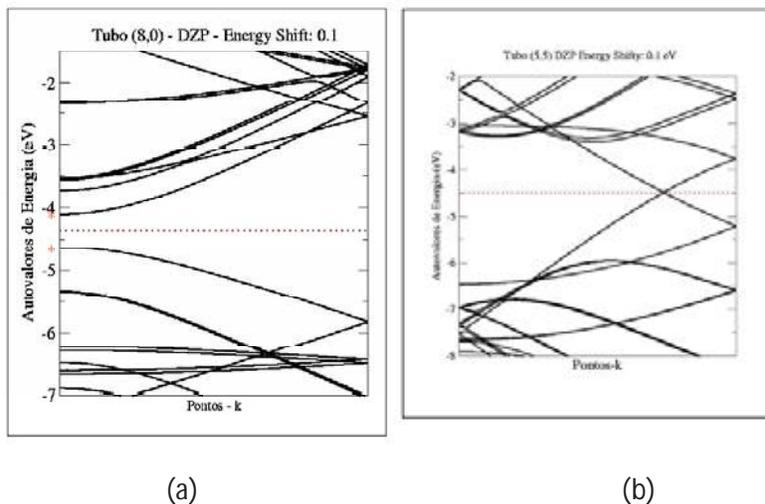


Figura 4. Estrutura eletrônica de bandas do tubo (a) semicondutor (8,0) e (b) tubo metálico (5,5). A linha tracejada mostra o nível de Fermi.

Portanto, a partir dos resultados obtidos, tanto para propriedades eletrônicas como estruturais, pode-se observar que a base DZP gera um resultado que converge rapidamente, ou seja, gera um resultado mais preciso comparado com a literatura, porém seu custo computacional é muito maior.

A segunda etapa deste trabalho foi a realização de simulações com os SWNTs funcionalizados com o grupo amida. Por meio das simulações de primeiros princípios, estudou-se a interação do grupo amida (CO-NH_2) com os SWNTs semicondutores (8,0) de uma única camada como mostra a figura 5.

A tabela 2 mostra os resultados obtidos para as distâncias das ligações dos átomos, de acordo com a ilustração da Figura 6, referente ao tubo (8,0), nas diferentes bases atômicas adotadas (SZP, DZ e DZP), com a variação dos *energies shift* em 0,5 e 0,05 eV.

Com os resultados obtidos através das simulações, mostrados na tabela 2, observa-se que, após funcionalizar o NC (8,0) com o grupo amida, as ligações sofreram pequenas alterações, como se vê na figura 6.

Na comparação da figura 6 com a figura 4(a), pode-se observar que existem diferenças na estrutura de bandas do tubo puro em relação ao tubo funcionalizado com o grupo amida. As propriedades eletrônicas do tubo se alteram, quando adicionamos o grupo amida (CO-NH₂), gerando estados semipreenchidos de energia no *gap* do tubo semicondutor.

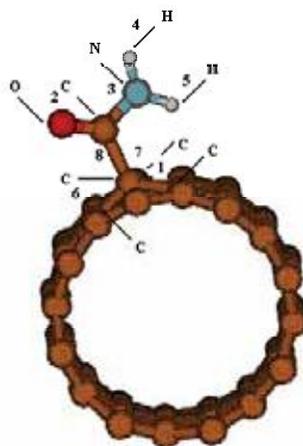


Figura 5. SWNT semicondutor (8,0) funcionalizado com o grupo amida. Na figura, estão identificadas as ligações químicas que estão presentes na tabela 3.

Tabela 2. Resultados obtidos em relação às ligações químicas do tubo (8,0) funcionalizado com o grupo amida.

<i>Ligação</i>	<i>SZP-0,5eV</i>	<i>SZP-0,05 eV</i>	<i>DZ-0,5 eV</i>	<i>DZ-0,05 eV</i>	<i>DZP-0,5 eV</i>	<i>DZP-0,05 eV</i>
1	1,645	1,584	1,636	1,626	1,606	1,588
2	1,230	1,259	1,232	1,257	1,216	1,232
3	1,379	1,370	1,336	1,353	1,342	1,355
4	1,066	1,074	1,021	1,027	1,012	1,023
5	1,073	1,072	1,024	1,029	1,018	1,025
6	1,519	1,521	1,511	1,524	1,050	1,511
7	1,528	1,525	1,544	1,542	1,535	1,536
8	1,490	1,490	1,496	1,496	1,495	1,496

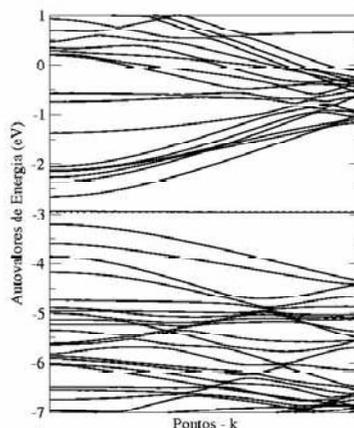


Figura 6. Estrutura eletrônica de bandas do tubo (8,0) com o grupo amida. A linha horizontal tracejada indica o nível de Fermi.

CONCLUSÕES

Neste estudo preliminar, demonstramos que os SWNTs sofrem alterações estruturais e eletrônicas quando utilizamos diferentes bases atômicas. A base numérica SZ é a mais simples, dentre as estudadas, e gera resultados imprecisos, mas de rápida convergência. Entretanto, a base DZP que foi observada por ser a mais completa, mostra excelentes resultados, em comparação com a literatura, mas geram um grande custo computacional.

Por meio das simulações de primeiros princípios, estudamos também a interação dos grupos amida ($\text{CO} - \text{NH}_2$) com os SWNTs (8,0). As propriedades eletrônicas dos NCs se alteram quando o grupo amida é adicionado, gerando estados semipreenchidos de energia no *gap* do tubo semicondutor. Observamos também que o átomo de C do SWNT, no qual o grupo amida está ligado, sofre uma ligeira distorção em relação ao eixo original do tubo, ligando fortemente o átomo de C do grupo amida (distância de ligação de 1,6 Å). Estes resultados demonstram a capacidade de funcionalização dos tubos com grupos amida, os quais alteram as propriedades dos tubos originais. Dados estes também já comprovados experimentalmente, tendo assim um amplo campo de aplicações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARONE, P. W.; BAIK, S.; HELLER, D. A. et al. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes. **Nature Materials**, v. 4, p. 86, 2005.

BETHUNE, D. S.; KIANG, C. H.; DEVRIES, M. S. et al. Cobalt-Catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls. **Nature**, v. 363, p. 605, 1993.

DAI, H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. **Surf. Sci.**, v. 500, p. 218, 2002.

FAGAN, S. B.; BAIERLE, R. J.; MOTA, R. et al. Functionalization of carbon nanotubes through the chemical binding of atoms and molecules. **Phys. Rev. B**, v. 67, p. 033405, 2003.

FU, K. F.; HUANG, W. J.; LIN, Y. et al. Nanotube functionalization. **J. Nanosci. and Nanotechnol.** p. 2, 457, 2002.

IJIMA, S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 354, p. 56, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI T., Single shell carbon nanotubes of one nanometer diameter. **Nature**, v. 363, p. 603, 1993.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN S. C. et al. C-60 Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162, 1985.

SAITO, R.; DRESELHAUS, G. e DRESSELHAUS, M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. London: Imperial College Press, 1998.

SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALÉ, J. et al. The Siesta method for ab initio order-N materials simulation. **J. Phys: Condens. Matter**, v. 14, p. 2745, 2002.

SRIVASTAVA, A.; SRIVASTAVA, O. N.; AJAYAN, P. M. et al. Carbon Nanotube Filters. **Nature Materials**, v. 3, p. 610, 2004.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, v. 43, p. 1993, 1991.