

ESTUDO COMPUTACIONAL DA ADESÃO DE NANOCLUSTERS DE METAIS DE TRANSIÇÃO EM NANOTUBOS DE CARBONO

CARINA DE SOUZA TEIXEIRA PERAÇA¹; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI²

¹*Universidade Federal de Pelotas – carinastperaca@gmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas - mauriciomjp@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

É crescente o número de estudos teóricos e computacionais a cerca de nanoestruturas de carbono, em particular, os nanotubos de carbono (NTCs). Estas estruturas cilíndricas, ocas e com a espessura de um átomo de carbono, variam suas propriedades de acordo com a configuração atômica (HERBST, 2004). Os NTCs foram obtidos pela primeira vez por Sumio Iijima em 1991 (IIJIMA, 1991), desde então, suas interessantes propriedades vêm tornando possível uma grande gama de aplicações que varia desde a indústria mecânica até a área farmacêutica e biomédica (HERBST, 2004).

Neste sentido, tornam-se necessários estudos a cerca de técnicas de obtenção de NTCs que possibilitem a produção em larga escala e que ao mesmo tempo consigam controlar suas propriedades estruturais. Dentre estes métodos destaca-se a deposição química a vapor (CVD), que utiliza metais catalisadores no processo de obtenção de NTCs. Neste modelo, uma quantidade de carbono interage com o metal, resultando em um carboneto metálico supersaturado com carbono. A camada externa de carbono forma uma espécie de cápsula sobre o metal, ocasionando o crescimento de uma estrutura tubular (IRLE, 2009; DING, 2008). A técnica depende do metal utilizado como catalisador. Vários estudos apontam os metais de transição (MTs) como bons catalisadores para esse processo (DING, 2008; IRLE, 2009; BARAN, 2012; SILVEARV, 2015), principalmente, devido à algumas peculiaridades dos MTs, como sua camada eletrônica *δ* incompleta (ALONSO, 2000).

Motivados por essas recentes pesquisas (DING, 2008; IRLE, 2009; BARAN, 2012; SILVEARV, 2015), sobre o crescimento de nanotubos de carbono via nanocluster de MTs, investigamos o crescimento de NTCs, utilizando como catalisadores os trinta MTs da tabela periódica. Realizamos uma análise sobre as propriedades estruturais e energéticas de estruturas que combinam nanotubos aquirais com nanocluster de MTs com 13 átomos e configuração icosaédrica. Nosso desafio é, portanto, encontrar o metal que melhor desenvolva o papel de catalisador para o crescimento de NTCs.

2. METODOLOGIA

Para o estudo da interação de nanoclusters de MTs com NTCs, utilizamos cálculos de simulação computacional baseados na Teoria do Funcional da Densidade - DFT (HOHENBERG, P.; KOHN, W, 1964), (KOHN, W.; SHAM, L.J, 1965), conforme implementado no pacote computacional *Vienna Ab Initio Simulation Package* - VASP (KRESSE, 1999). Primeiramente, foram confeccionadas as estruturas de nanoclusters com 13 átomos, na configuração icosaédrica, para os trinta metais de transição da tabela periódica. A escolha dessa configuração se deu em função de critérios de estabilidade e simetria, já que é bem conhecido o fato de que certos agrupamentos atômicos e quantidades de átomos ocorrem com maior

frequência/estabilidade do que outros (números mágicos). Em seguida, construimos os fragmentos de nanotubos aquirais contendo duas, três, quatro e cinco células unitárias, para NTCs de quiralidade *armchair* e uma, duas e três células unitárias, para NTCs de quiralidade *zigzag*. Com estes grupos, criamos um terceiro conjunto de sistemas, os quais agregam as estruturas de nanoclusters com os nanotubos (NTC+Cluster) para alguns metais, com o objetivo de investigar quais fragmentos de nanotubos seriam favoráveis às análises para cada uma das configurações (*armchair* e *zigzag*). Posteriormente, realizamos as análises para o estudo do crescimento dos NTCs com base nos valores de energia de adesão (E_{M-C}), relacionadas à estabilidade das ligações químicas, e no momento magnético, associado às deformações estruturais. De posse das energias de adesão de cada um dos sistemas e da determinação dos tamanhos de fragmentos que seriam utilizados nos cálculos, passamos para o estudo do conjunto completo de sistemas, com os trinta MTs.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Via simulação computacional, realizamos cálculos de testes de convergência e cálculos de ajustes computacionais, bem como, testes para a escolha dos fragmentos de tubo a serem utilizados. Com base nos valores de energia de adesão e na literatura, definimos as células unitárias para os nanotubos de quiralidade *zigzag* e *armchair*. Com cada um dos fragmentos escolhidos, obtivemos o conjunto NTC+Cluster para os trinta MTs que compõem as séries 3d, 4d e 5d da tabela periódica, conforme apresentado nas Figuras 1 e 2.

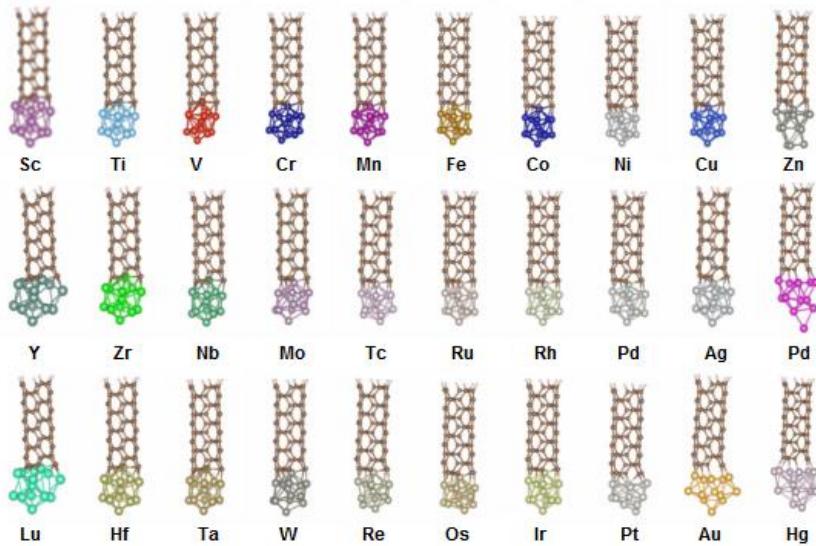


Figura 1: Estruturas NTC+Cluster de quiralidade *armchair*.

Um dos efeitos da interação entre clusters e nanotubos, é que os sistemas sofrem variações em seus momentos magnéticos totais, quando comparados aos valores de momento magnético dos nanoclusters em fase gasosa (livres). Temos também variações estruturais nos sistemas, sobretudo nas regiões de contato entre os nanoclusters e os NTCs. As maiores variações/distorções ocorreram, de modo geral, para os sistemas com os nanotubos de quiralidade *armchair* que, além de apresentarem um maior número de deformações, também apresentam, os menores

valores (em módulo) de energia de adesão, indicando uma menor estabilidade. Por outro lado, obtivemos sistemas, com pouca ou nenhuma variação do momento magnético, mas que, da mesma maneira, apresentam altos valores de energia de adesão. Casos como estes podem ser exemplificados para o sistema com Cd. Neste sistema, não há variações do momento magnético em relação aos nanotubos armchair, com uma pequena diferença desta propriedade em relação ao nanotubo zigzag, contudo, para os dois tipos de NTCs temos baixa estabilidade. O mesmo ocorre para o sistema com Hg, elemento cujos sistemas possuem menor estabilidade em relação aos demais e significativa deformação.

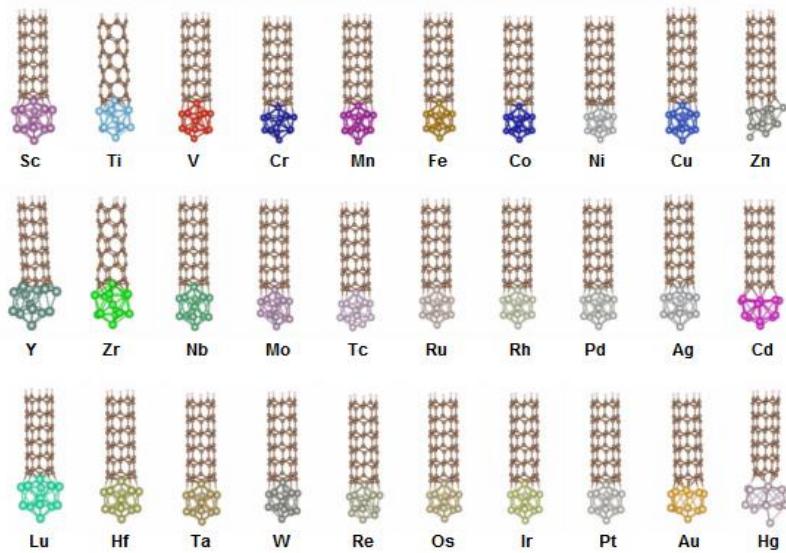


Figura 2: Estruturas NTC+Cluster de quiralidade zigzag.

Dentre todos os sistemas estudados, observamos os maiores valores de energia de adesão (em módulo) para sistemas com clusters de MTs do início das séries 3d (Sc, Ti), 4d (Y, Zr, Nb) e 5d (Lu, Hf, Ta), com a ressalva de que, com exceção de Au e Hg, os demais elementos 5d são fortes candidatos à catalisadores no processo de crescimento de NTCs. Os sistemas com nanoclusters de Re e Ti são os que apresentam maior adesão tanto para NTCs armchair quanto zigzag. Essas estruturas apresentam também alta variação dos valores de momento magnético total, assim como, deformações estruturais em relação à suas configurações iniciais. Os sistemas que apresentam maior estabilidade são, em sua maioria, compostos por NTCs de quiralidade zigzag. As estruturas que continham em sua composição, metais comumente reportados pela literatura como Fe, Co, Ni, Cu, Pt e Mo, foram confirmadas com alta estabilidade neste trabalho. Tanto os sistemas compostos por Pt quanto por Mo, apresentaram baixa variação do momento magnético em relação aos nanoclusters dos respectivos metais calculados em fase gasosa. A ressalva que apresentamos são novos candidatos à catalisadores, além dos já reportados na literatura.

4. CONCLUSÕES

Realizamos, no presente trabalho, um estudo, com base em simulação computacional, envolvendo os trinta metais de transição da tabela periódica na configuração de nanoclusters, com o intuito de estudar sua adesão em fragmentos

de nanotubos de carbono (zigzag e armchair). Nosso objetivo consistiu na busca pelos melhores candidatos para um possível processo de crescimento de nanotubos via nanoclusters. Desta forma, verificamos que além dos metais comumente presentes na literatura (Fe, Co, Ni, Cu, Pt e Mo), podemos destacar como possíveis candidatos os primeiros metais das séries 3d e 4d e também os metais da série 5d, com exceção de Au e Hg. Além disso, realizamos um estudo das principais propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais dos sistemas combinados, NTCs + Clusters.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HERBST, M. H.; FERNANDES, M. I.; ROCCO; A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 6, 986-992, 2004.

IIJIMA, S.; Helical microtubules of graphitic carbon. **Letters to Nature**, v.354, p. 56-58, 1991.

IRLE, S.; OHTA, Y.; OKAMOTO, Y.; PAGE, J.A.; WANG, Y. MOROKUMA, K.; Milestones in Molecular Dynamics Simulations of Single-Walled Carbon Nanotube Formation: A Brief Critical Review. **Nano Research**, v.2, p.755-767, 2009.

DING, F.; LARSSON, P.; LARSSON, J. A.; DUAN, R, A, H.; ROSE A.; BOLTON, K. The Importance of Strong Carbon–Metal Adhesion for Catalytic Nucleation of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v.8, n.2, p.463-468, 2008.

BARAN, J. D.; KOLODZIEJCZYK, W.; LARSSON, P.; AHUJA, R.; LARSSON, J.A. On the stability of single-walled carbon nanotubes and their binding strengths. **Theor. Chem. Acc.**, 2012.

SILVEARV, F.; LARSSON, P; JONES, S.L.T.; AHUJA, R. LARSSON, J.A. Establishing the most favorable metal carbon bond strength for carbon nanotube catalysts J. **Mater. Chem. C**, v.3, p.3422-3427, 2015.

ALONSO, J.A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters. **Chem. Rev.** v.100, p.637-677, 2000.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v.136, n.3B, p.864-871, 1964.

KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v.140, n.4A, p.1133-1138, 1965.

KRESSE, G.; JOUBER, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical Review B**, V.59 n.3 p.1758 – 1775, 1999.