

## ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ENERGÉTICAS DA INTERAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM METAIS DE TRANSIÇÃO

CARINA T. PERAÇA<sup>1</sup>; GLAUCIO R. NAGURNIAK<sup>1</sup>; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – carinastperaca@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Na natureza muitos materiais apresentam diferentes propriedades de acordo com a distribuição dos seus átomos. No limite quântico estas variações possuem relevante importância. Como exemplo deste tipo de material evidencia-se o carbono que pode revelar-se sob diferentes configurações organizacionais estáveis. Estruturas como estas são chamadas alotrópicas, entre elas destacam-se os nanotubos de carbono (NTC), descobertos por Sumio Iijima em 1991 (Iijima, 1991). Estes materiais podem ser descritos como um folha de grafeno enrolada no qual o ângulo de enrolamento caracteriza a quiralidade do nanotubo. A quiralidade é um dos fatores responsáveis pelas propriedades do material, dependendo deste fator o NTC pode apresentar caráter metálico ou semicondutor (Hamada, 1992). Graças a esta versatilidade, os NTCs possuem diversas aplicações em campos da indústria que variam desde a biomedicina até a nanoeletrônica. Neste contexto, tornam-se importantes as pesquisas sobre a produção de NTC em larga escala que viabilizem um menor custo de manufatura (Ding, 2008). O método CVD (*Chemical Vapor Deposition*), destaca-se entre os mais citados para a produção de NTC (Ding, 2008; Silvearv, 2015; Yang, 2016). Procedimentos como este fazem uso de metais catalisadores no processo de crescimento do tubo.

Como catalisadores, pode-se apontar os metais de transição que apresentam interessantes características devido a camada *d* incompleta e por esta razão possuem alta interação com outros compostos (Alonso, 2000), principalmente sobre superfícies de carbono (Rêgo, 2017; Yang, 2016; Sevinçli, 2008). Em métodos como o CVD os metais são utilizados como base para o crescimento dos NTCs (Ding, 2008; Baran, 2012; Helveg, 2004). Nesta técnica, um substrato metálico é colocado em um forno aquecido e submetido a um fluxo de gás. Quando a temperatura de crescimento é alcançada, um gás contendo átomos de carbono é adicionado ao processo. Assim, forma-se uma estrutura devida a sedimentação dos átomos de carbono no catalisador (Ding, 2008). A estabilidade desta estrutura, bem como a continuidade do crescimento, dependerão do metal sobre o qual ocorre a deposição (Silvearv, 2015). Neste sentido, o objetivo deste projeto é realizar um estudo teórico que busca, entre os metais de transição que compreendem a série *3d* da tabela periódica, possíveis candidatos ao processo de catálise viabilizando o crescimento de NTCs.

### 2. METODOLOGIA

Na primeira fase do projeto foram criadas estruturas de nanoclusters de configuração icosaédrica (ICO) de 13 átomos (número mágico). A composição destas estruturas consiste em cada um dos 10 metais de transição da série *3d* da tabela periódica. Inicialmente foram analisadas as propriedades energéticas, estruturais e magnéticas destes clusters na fase gasosa e em seguida, as estruturas metálicas foram acopladas a fragmentos de NTCs de quiralidades *armchair* (3,3) e

*zigzag* (5,0). Nesta configuração, os tubos possuem, aproximadamente 4 Å de diâmetro, tamanho coincidente com o diâmetro do nanocluster. Os resultados das análises foram obtidos a partir da minimização energética das estruturas aplicando-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), conforme implementada no código computacional *Vienna ab Initio Simulation Package* (VASP). Os dados obtidos a partir da simulação, viabilizaram o cálculo da energia de adesão ( $E_{ads}$ ), fator que caracteriza a estabilidade da estrutura combinada (NTC+cluster). Do mesmo modo, torna-se possível a análise das propriedades magnéticas dos MTs em interação com o nanotubo.

Em alguns casos, somente o implemento da DFT não descreve corretamente as ligações mais fracas advindas das flutuações de densidade de carga. Por esta razão, as estruturas foram reotimizadas considerando interações van der Waals (vdW), implementadas via DFT+D3 (Grimme, 2006). Ainda, buscando analisar as diferentes contribuições das ligações químicas na estabilidade dos sistemas, foi implementado o método *Energy decomposition analysis - natural orbitals for chemical valence* (EDA-NOCV) para os sistemas compostos por Ti, Fe e Zn. O método realiza a decomposição das contribuições energéticas de acordo com a Equação 1. Onde  $\Delta E^{int}$  é a energia de interação entre os dois fragmentos;  $\Delta E^{elstat}$  refere-se as interações eletrostática com a densidade de carga congelada;  $\Delta E^{Pauli}$  é a repulsão de Pauli entre os orbitais ocupados;  $\Delta E^{orb}$  corresponde as interações entre orbitais ocupados de um fragmento e desocupados de outro e, por fim,  $\Delta E^{disp}$  representa a correção de dispersão entre os dois sistemas.

$$\Delta E^{int} = \Delta E^{elstat} + \Delta E^{Pauli} + \Delta E^{orb} + \Delta E^{disp} \quad (\text{Equação 1}).$$

A etapa referente as análises EDA-NOCV foi implementada, inicialmente, para os sistemas correspondentes ao nanoclustes de Zn, devido ao emparelhamento dos elétrons da última camada. Além disso, com o objetivo de entender os efeitos do acoplamento spin-órbita na estrutura, realizou-se cálculos DFT+D3+SOC.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram analisados, no primeiro momento, os valores de  $E_{ads}$ , onde buscou-se verificar a estabilidade das ligações entre o metal e o carbono (m-c) para ambas as quiralidades de nanotubo (*armchair* e *zigzag*). Busca-se, neste sentido, por estruturas cujo valor de  $E_{ads}$  não seja baixo a ponto de dificultar o rompimento das ligações m-c, após o crescimento do tubo, e nem tão alto de modo que prejudique a sedimentação do carbono sobre o metal. Segundo aponta Silvearv, 2015, os valores de  $E_{ads}$ , que correspondem a estabilidade ideal das estruturas, encontram-se na faixa de 2,5 eV a 3,0 eV. Assim, verificou-se maior estabilidade energética, o que significa um valor mais baixo de  $E_{ads}$  e, ao mesmo tempo, dentro da faixa desejada, em estruturas que correspondem aos primeiros metais da série (Sc, Ti, V), cujas camadas eletrônicas possuem menor ocupação da camada *d*. Este comportamento é atribuído tanto aos nanotubos *armchair* quanto ao nanotubos *zigzag*, que por sua vez, revelaram-se mais estáveis, de modo geral, em relação aos NTCs *armchair*. A Figura 1 apresenta os dez sistemas NTC+cluster de quiralidades *zigzag* e *armchair*. Estruturalmente os clusters ligados aos NTCs *zigzag* apresentaram menor distorção com exceção do cluster de Zn. Os NTCs *armchair* promovem maior distorção na

configuração ICO e, em certos casos, perdem a simetria. As correções de vdW não geraram, de maneira geral, significativa variação destes resultados.

Em relação as propriedades magnéticas dos sistemas, o momento magnético apresentou valores mais altos em relação aos metais compreendidos no meio da série (Cr, Mn, Fe, Co e Cu). Estes possuem a camada *d* parcialmente preenchida e portanto uma maior reatividade. A Tabela 1 aponta os resultados parciais das análises EDA-NOCV para os sistemas de Zn.

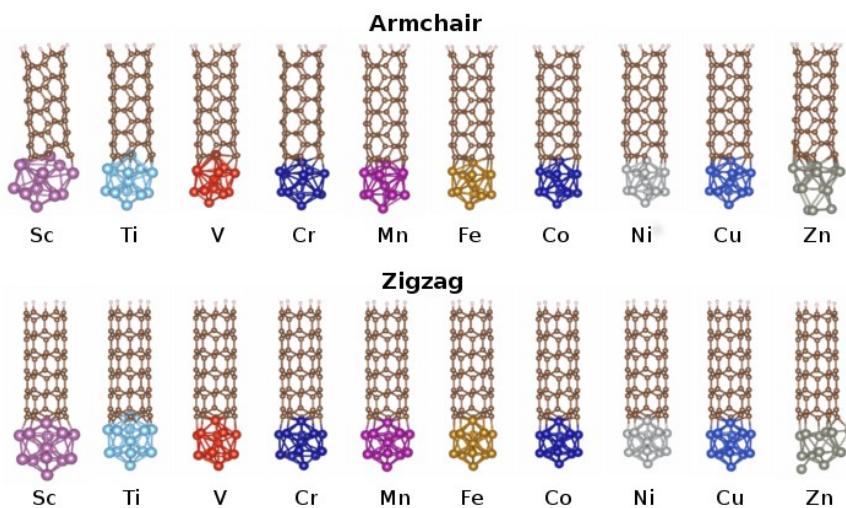


Figura 1: Sistemas NTC+cluster de quiralidades *armchair* e *zigzag* compostos pelos metais de transição da série 3d.

Tabela 1: EDA-NOCV para sistemas referentes aos nanoclusters de Zn. Os valores  $q_{TM}$  e  $q_{NTC}$  referem-se as análises das cargas de Hirshfeld.

	$\Delta E^{int}$	$\Delta E^{elst}$	$\Delta E^{orb}$	$\Delta E^{disp}$	$q_{TM}$	$q_{NTC}$
NTC <sub>armchair</sub> @Zn13	-315,12 kcal/mol	41,90%	56,76%	1,33%	0,81 e	-0,81 e
NTC <sub>zigzag</sub> @Zn13	-262,44 kcal/mol	46,12%	52,42%	1,45%	0,81 e	-0,81 e

Ao aplicar este método para os sistemas compostos por Zn mostrou-se que a natureza de interação é, em média para os dois casos, 44% eletrostática e 54,6% orbital (1,4% remanescente devido a correção vdW) configurando assim uma interação predominantemente covalente, porém com alto teor iônico e uma baixa interação de dispersão (vdW) em relação a  $\Delta E^{int}$ . A análise das cargas de Hirshfeld demonstram que o cluster transfere somente 0,81 do elétron para o NTC. Ainda, observa-se a ocorrência de uma menor energia de interação entre os MT e o NTC de quiralidade *armchair*.

#### 4. CONCLUSÕES

A interação do sistema NTC+cluster gera um distorção das configurações dos clusters, principalmente nas estruturas ligadas aos NTC *armchair*. Deste modo, apresentaram maior estabilidade logo, valores considerados ideias de  $E_{ads}$ , as

estruturas de quiralidade *zigzag* que ao mesmo tempo, possuem maior energia de interação entre os dois fragmentos. Quanto a natureza das ligações, ocorre a predominância de ligações covalentes. Ainda, aponta-se uma baixa transferência de carga do cluster de MT para o NTC.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- IIJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Letters to Nature**, v.354 p. 56-58, 1991.
- HAMADA, N.; SAWADA S.; Oshiyama A. New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules. **Physical Review Letters**, v.68 p.1579, 1992.
- 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.
- 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. **Journal of Materials Chemistry C**, v.3 p.3422-3427, 2015.
- YANG F. Templated Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes with Specific Structure. **Accounts of Chemical Research**, n.49 v.4 p.606–615, 2016.
- ALONSO, J. A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters. **Chemical Reviews**, v.100, p.637-677, 2000.
- RÊGO, C.R.C.; TERESHCHUK, P.; OLIVEIRA, L.N.; DA SILVA, J.L.F. Graphene Supported Small Transition-Metal Clusters: A Density Functional Theory Investigation Within van der Waals Corrections. **Physical Review B**, v. 95, p. 235422, 2017.
- SEVINÇLİ, H.; TOPSAKAL, M.; DURGUN, E.; CIRACI, S. Electronic and Magnetic Properties of 3d Transition-Metal Atom Adsorbed Graphene and Graphene Nanoribbons. **Physical Review B**, v.77, p.195434, 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. **Theoretical Chemistry Accounts**, v.131, p.1270, 2012.
- HELVEG et al. Atomic-Scale Imaging of Carbon Nanofibre Growth. **Nature**, v.427, p.426-429, 2004.
- GRIMME, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27 n.15 p.1787-99, 2006.