

# Funcionalização de nanotubos de carbono: uma abordagem computacional

Leandro Barros da Silva

*Departamento de Física e Programa de Pós-graduação em Física  
Centro de Ciências Naturais e Exatas/UFSM/Santa Maria, RS  
e-mail: lb.silva@mail.ufsm.br*

## 1. Introdução

Nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas cujas paredes são formadas por átomos de carbono tricoordenados, apresentando simetria axial e uma conformação espiral que denominamos *quiralidade*. Os primeiros resultados publicados nos meios científicos referentes à observação de nanotubos de carbono são devidos ao pesquisador japonês Sumio Iijima e sua equipe da NEC Corporation [1]. Utilizando técnicas de microscopia eletrônica, Iijima observou em amostras obtidas em experimentos de descarga de arco utilizando eletrodos de grafite estruturas tubulares concêntricas com diâmetros da ordem de algumas dezenas de nanômetros. Compostas exclusivamente de carbono, estas estruturas foram posteriormente batizadas de *nanotubos de carbono de paredes múltiplas*, ou MWCNT, da expressão em inglês *multi-walled carbon nanotube*.

Esta descoberta foi recebida com grande entusiasmo pela comunidade científica, uma vez que a observação dos nanotubos se dava pouco tempo depois da descoberta dos *fullerenos* por H. W. Kroto e equipe [2] quando estudavam a composição de gases interestelares, o que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Química de 1998.

Em menos de uma década a ciência havia demonstrado a existência de duas novas formas alotrópicas do carbono, que se unem à família do diamante, grafite, fibras e formas amorfas. O interesse por esses novos compostos, e especialmente com os nanotubos, cresceu rapidamente e em 1993, S. Iijima e colaboradores descobriram, simultaneamente com D. S. Bethune e equipe, os *nanotubos de carbono de parede única*, ou SWCNT, assim denominados por serem formados por uma única estrutura tubular de carbono [3,4]. De fato, a primazia da descoberta deve ser dividida entre os dois grupos, cujos resultados foram publicados em um mesmo volume

da revista *Nature*.

As notáveis características físico-químicas dos nanotubos de carbono logo foram reveladas e pouco tempo depois um grande número de grupos de pesquisa em várias partes do mundo começou a desenvolver estudos experimentais, teóricos e de simulação computacional com o intuito de conhecer melhor suas propriedades e propor aplicações para estes compostos.

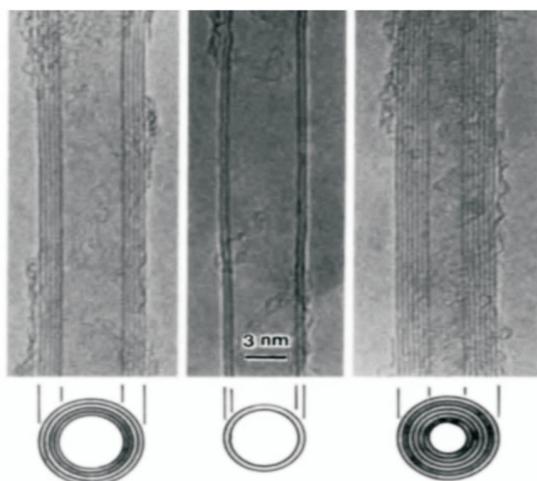


Figura 1. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas observados por Iijima e equipe [1]

Os nanotubos de carbono podem ser melhor descritos a partir da estrutura do grafite. Tomando uma folha de grafite, denominada *grafeno*, um nanotubo pode ser considerado um grafeno “enrolado” em torno de um certo eixo de simetria. Este arranjo é altamente simétrico e, para descrevê-lo, podemos adotar o “caminho inverso” da definição acima e “desenrolar” a folha que forma o nanotubo. É possível, assim, definir um vetor  $\mathbf{Ch}$  denominado *vetor quiral*, que une dois pontos cristalograficamente equivalentes ao longo da circunferência do tubo, representado na base dos vetores de rede do grafeno, conforme mostra a Figura 2.

De acordo com a construção do vetor quiral, os nanotubos recebem denominações especiais: nanotubos  $(n, n)$  são denominados nanotubos *armchair*, enquanto nanotubos  $(n, 0)$  são denominados *zigzag*. Nanotubos  $(n, m)$ , com  $n \neq m$  e  $m \neq 0$ , são denominados genericamente *quirais*, enquanto os nanotubos *armchair* e *zigzag* são denominados *aquirais*.

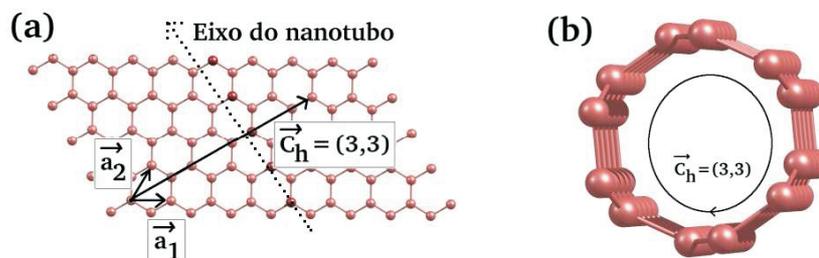


Figura 2. (a) Representação do vetor quiral no plano grafítico. (b) Nanotubo (3,3)

O vetor quiral representa de modo apropriado as características dos nanotubos, desde suas propriedades estruturais, como seu diâmetro, até suas propriedades eletrônicas, como o fato deste nanotubo ser semicondutor ou metálico.

Nos nanotubos, os átomos de carbono formam ligações tricoordenadas como no grafeno. Entretanto, devido ao fato destas ligações não serem planares, a hibridização dos átomos de carbono não é um  $sp^2$  “puro”, uma vez que os orbitais sofrem distorções devido aos efeitos de curvatura da superfície. Como resultado, temos um padrão de hibridização tipo  $sp^{2+\xi}$  ( $0 < \xi < 1$ ), levando a propriedades mecânicas e eletrônicas singulares, diferentes de qualquer outro composto de carbono.

Considerando-se que a relação típica entre comprimento e diâmetro é da ordem de  $10^5$ , os nanotubos podem ser tratados do ponto de vista eletrônico como finitos na direção circunferencial e infinitos na direção axial. Isso leva a condições de contorno na circunferência que resultam na quantização dos estados eletrônicos nesta direção, podendo haver cruzamento de estados no nível de Fermi, ao passo que ao longo dos eixos os estados são contínuos.

Como conseqüência, nanotubos de carbono podem ser semicondutores ou metálicos, condição que dependerá unicamente da sua simetria particular, indicada pelo seu vetor quiral. Na prática, dados os índices  $(n,m)$ , um nanotubo de carbono será metálico se  $n-m$  for um múltiplo de 3, ou semicondutor, nos outros casos, o que significa que todos os *armchair* são metálicos, bem como um terço dos *zigzag* e quirais.

O estudo das propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos de carbono é um tema de alta complexidade e ferramentas de alto nível são necessárias. No campo experimental, diversas técnicas de microscopia e espectroscopia estão disponíveis e vêm sendo empregadas com grande eficiência para compreender as peculiares propriedades destes materiais. As

simulações computacionais, por sua vez, têm contribuído de maneira significativa, participando da rotina das observações de laboratório no sentido de melhorar a compreensão das medidas, obtendo resultados em regimes inacessíveis às técnicas mais comuns e propondo novas abordagens e sistêmicas de estudo.

Com o desenvolvimento contínuo dos recursos computacionais de alto desempenho, a simulação tem ocupado um papel cada vez mais fundamental no estudo de nanoestruturas – e, em particular, dos nanotubos de carbono –, vindo a constituir atualmente, devido a seu grande alcance e capacidade preditiva, uma ferramenta imprescindível para a prática científica.

## 2. Funcionalização de nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono despertam atenção desde sua descoberta particularmente devido a sua vasta gama de possíveis aplicações tecnológicas, como sensores químicos, células de combustível, dispositivos eletrônicos, dentre outros. Além disso, sua versatilidade pode ser muito incrementada pela otimização de suas propriedades físico-químicas através de processos que incluem alterações estruturais, dopagem substitucional e funcionalização química.

Defeitos estruturais alteram as características eletrônicas dos nanotubos de carbono. Um nanotubo de carbono (8,0) é um semiconductor com *gap* de banda de 0,61 eV (o *gap* de banda pode ser entendido como a diferença de energia entre o estado ocupado de mais alta energia e o estado desocupado de mais baixa energia). A ocorrência de vacâncias, isto é, a ausência de átomos na estrutura, altera significativamente estas propriedades. O nanotubo tem seu *gap* de banda diminuído para 0,39 eV e um nível aceitador surge na região do *gap*. Este é um fato de grande relevância para o desenvolvimento de dispositivos baseados em nanotubos, uma vez que vacâncias ocorrem com muito frequência durante a síntese de nanotubos de carbono [5,6]

A ocorrência de vacâncias simples modifica também a reatividade química dos nanotubos de carbono. Considerando que a estrutura apresenta uma ligação pendente por vacância, espera-se que este seja um sítio de alta reatividade; além disso, os outros carbonos da região da vacância apresentam distorções em suas ligações, indicando um estado de meta-estabilidade. A necessidade de completar as ligações químicas e de corrigir as distorções na superfície do tubo fazem deste um bom candidato para adsorções atômicas.

Silício pode ser adsorvido na superfície de nanotubos com vacân-

cias. À medida que o Si se aproxima da região da vacância, os átomos de carbono processam um rearranjo de suas ligações químicas, permitindo que o Si se acomode na estrutura, resultando em um nanotubo de carbono dopado [7].

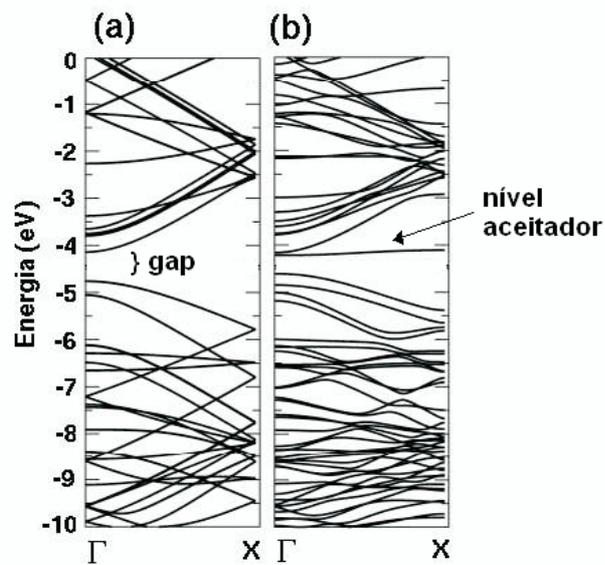


Figura 3. bandas de energia para (a) nanotubo (8,0) sem defeitos e (b) nanotubo (8,0) apresentando vacâncias simples

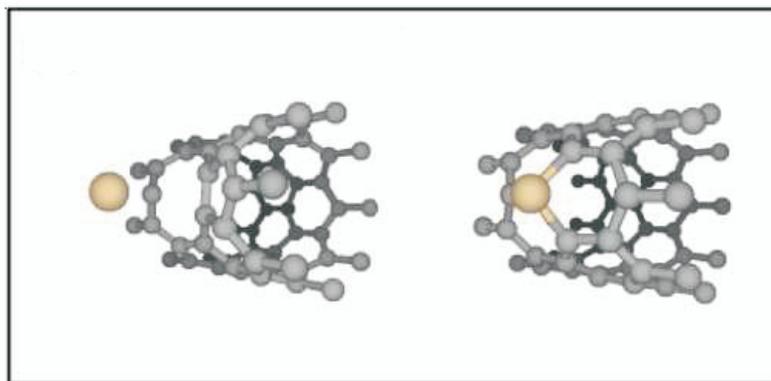


Figura 4. Adsorção de Si atômico em nanotubo (8,0) com uma vacância simples

Nanotubos dopados com Si podem ser utilizados para uma ampla gama de aplicações, uma vez que tal impureza apresenta ligações não-saturadas que podem servir de “ponte química” entre os nanotubos e uma grande variedade de moléculas, como F, Cl, H, CH<sub>3</sub>, e SiH [8].

Nanotubos com vacâncias simples ou dopados com Si podem ainda ser utilizados como base para a adsorção de radicais orgânicos, como o COOH, conforme mostra a Figura 5.

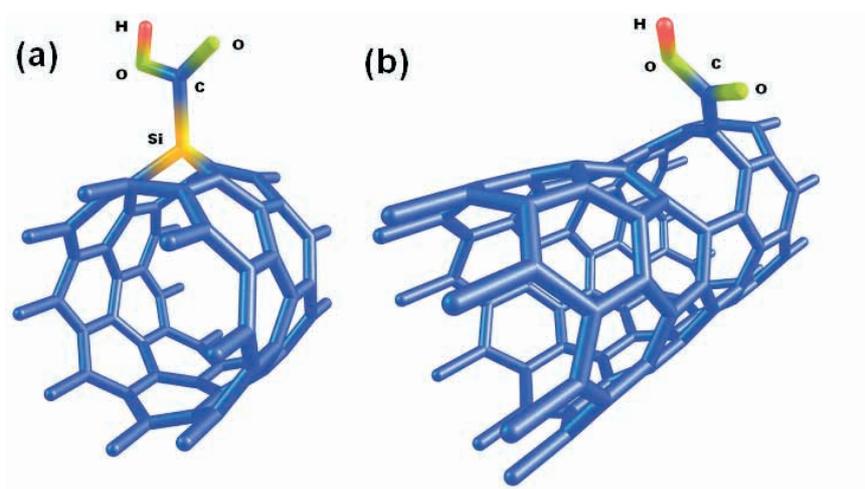


Figura 5. Adsorção de COOH em nanotubos de carbono (8,0) (a) dopados com Si e (b) com vacância simples

A interação entre o radical e o nanotubo de carbono com Si substitucional ou com vacância simples é mais intensa do que o caso em que a molécula de COOH interage com um nanotubo livre de defeitos [9]. Este efeito é importante porque o radical COOH constitui a base para a interação química com uma série de moléculas com grande potencial de aplicabilidade no desenvolvimento de fármacos e na pesquisa bioquímica em geral.

Em conjunto com substituições atômicas e vacâncias, outros elementos físicos podem ser utilizados, particularmente a aplicação de campos elétricos transversais. No caso de tubos dopados com Si e funcionalizados com COOH, campos elétricos externos podem “modular” o nível semi-preenchido do material, permitindo um trabalho de “engenharia” das propriedades eletrônicas e potencializando a capacidade de

sistema em reagir com outras moléculas de interesse. Campos elétricos podem alterar substancialmente as propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono com vacâncias funcionalizados com COOH. Neste caso, as alterações são bastante drásticas se comparadas com o caso anterior devido ao fato destes campos provocarem deslocamentos importantes de carga elétrica entre nanotubo e COOH de acordo com a direção e a intensidade do campo aplicado [10].

### 3. Conclusões

Nanotubos de carbono são estruturas tubulares de carbono que podem ser formados por paredes únicas múltiplas paredes concêntricas caracterizados por alta simetria e periodicidade axial. Apresentam características físicas e químicas marcantes, que permitem uma ampla gama de aplicações em diversas áreas, desde a indústria mecânica até farmácia e bioquímica. Estas propriedades podem ser moduladas e potencializadas para aplicações em fins específicos através de defeitos estruturais, dopagens substitucionais, interação química com radicais orgânicos e aplicação de campos elétricos externos.

As alterações resultantes dos processos de funcionalização podem ser estudadas através de métodos de simulação computacional de alto nível, que atualmente são capazes de prever propriedades com excelente precisão, bem como atuar como ferramenta indispensável para uma compreensão profunda dos fenômenos envolvidos na física e química desses materiais.

## Referências bibliográficas

- [1] IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, nov 1991.
- [2] KROTO, H. W. *et al.* C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, nov 1985.
- [3] IIJIMA, S. e ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603-605, jun 1993.
- [4] BETHUNE, D. S. *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with singleatomic-layer walls. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 605-607, jun 1993.
- [5] FAGAN, S. B.; SILVA, L. B. da e MOTA, R. Ab initio study of radial deformation plus vacancy on carbon nanotubes: Energetics and electronic properties, **Nano Lett.**, v. 3, n. 3, pp. 289-291, mar 2003.
- [6] SILVA, L. B da; FAGAN, S. B. e MOTA, R. Ab Initio Study of Deformed Carbon Nanotube Sensors for Carbon Monoxide Molecules, **Nano Lett.**, v. 4, n. 1, pp. 65-67, out 2003.
- [7] SILVA, L. B da; FAGAN, S. B.; MOTA, R. e FAZZIO, A. Silicon adsorption on defective carbon nanotubes: a first principles study, **Nanotechnology**, v. 17, n. 6, pp. 4088-4091, jun 2006.
- [8] FAGAN, S. B. *et al.* Functionalization of carbon nanotubes through the chemical binding of atoms and molecules, **Phys. Rev. B**, v. 67, n. 3, pp. 033405-033408, jan 2003.
- [9] FAGAN, S. B. *et al.* Ab initio study of covalently functionalized carbon nanotubes, **Chem. Phys. Lett.**, v. 430, n. 1-3, pp. 71-74, out 2006.
- [10] SILVA, L. B. da; FAGAN, S. B. e MOTA, R. A ser publicado.