

João Miguel da Silva Martins

Estudo computacional das propriedades estruturais e electrónicas de espécies moleculares em espaços confinados

U. PORTO

FC

FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
SETEMBRO/2012

(Página intencionalmente deixada em branco)

João Miguel da Silva Martins

Estudo computacional das propriedades estruturais e electrónicas de espécies moleculares em espaços confinados



Tese submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto para a obtenção do grau de Mestre em Química

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
SETEMBRO/2012

(Página intencionalmente deixada em branco)

Agradecimentos:

Em primeiro lugar, ao meu orientador, Dr. Alexandre Magalhães, por me dar a oportunidade de realizar a minha tese de mestrado junto do seu grupo de investigação, e pela incansável paciência e sapiência que demonstrou para me ajudar a avançar neste trabalho e na minha formação em geral.

Aos meus colegas no grupo de Química Teórica Computacional, pela pronta ajuda que todos demonstraram sempre que de algo necessitava.

À Elizabeth, ao Marco, à Bruna, ao César, à Ana e ao Rui, por tolerarem a minha personalidade de difícil convivência e partilharem comigo longos meses de trabalho.

À Filipa, por me apoiar em tudo, sem julgar e sem mais que palavras de incentivo.

E finalmente, aos meus pais por me permitirem a continuação da minha formação académica, pois sem o seu apoio financeiro e não só eu não teria a oportunidade de realizar este trabalho.

Resumo:

O efeito que o confinamento numa cavidade de um material poroso pode ter sobre o perfil energético de uma reacção é um fenómeno já conhecido e estudado há algumas décadas, levando a alterações por vezes drásticas do caminho de reacção. O desenvolvimento de estratégias de confinamento poderá ter importância por exemplo nos campos da indústria farmacêutica e concepção de novos materiais, permitindo a realização de certas reacções previamente não favoráveis e melhorar rendimento e sustentabilidade de reacções já utilizadas.

O objectivo deste trabalho é examinar o efeito do confinamento de uma típica reacção S_N2 de Menshutkin em diferentes nanotubos de carbono (CNT), variando o seu comprimento, diâmetro interno e tipo de estrutura de superfície. Esta reacção foi já bem estudada previamente, estando o seu mecanismo já bem estabelecido. O facto de esta reacção gerar produtos carregados a partir dos reagentes faz com que o seu mecanismo seja influenciado fortemente pelo meio onde se encontra, tornando-a uma óptima candidata para testar diversas alterações do meio de confinamento.

Na continuidade do trabalho previamente publicado referente à mesma reacção em CNT, foi aplicada pela primeira vez uma metodologia ONIOM QM/QM ao estudo deste tipo de reacção cuja capacidade de prever alterações no seu perfil e nas energias electrónicas dos diferentes passos da reacção é testada de forma a validar o método desenvolvido.

Abstract:

The effect confinement inside the cavity of a porous material has over the energetic profile of a reaction is a well-known phenomenon which has been studied for decades now. This confinement may lead to drastic changes on reaction paths and energies.

The development of confinement strategies inside nanotubes may be of great importance in various fields and have multiple applications, such as influencing the pharmaceutical field by allowing certain reactions previously considered unfavorable to become more favorable or improving the yield of reactions currently used in the chemical industry.

The objective in this work is to examine the effect the confinement has over a S_N2 Menshutkin reaction inside different nanotube structures, varying in length, internal diameter and surface structure. This is a well-studied reaction with a well-known mechanism, which yields charged products from uncharged reactants, making it highly sensitive to medium effects such as polarizability. This makes it a perfect candidate for this kind of study, and therefore its different reaction structures will be evaluated in order to predict the confinement influence.

Building on previously published work for the same reaction inside nanotubes, we applied for the first time an ONIOM QM/QM methodology to this reaction which will be evaluated on its capability to predict conformational and energetic changes of the different reaction path stages.

Résumé:

L'effet que le confinement dans une cavité d'un matériau poreux peut avoir sur le profil énergétique d'une réaction est un phénomène déjà connu et étudié depuis plusieurs décennies, ce qui conduit parfois à des changements drastiques du chemin réactionnel. L'élaboration de stratégies de confinement peut être importante, par exemple, dans les domaines des produits pharmaceutiques et de la conception de nouveaux matériaux, permettant la réalisation de certaines réactions considérées précédemment défavorables et améliorant l'efficacité des réactions déjà utilisés.

L'objectif de cette étude est d'examiner l'effet du confinement d'une réaction S_N2 typique de Menshutkin dans les différents nanotubes de carbone (CNT) en faisant varier la longueur, le diamètre intérieur et le type de structure de surface. Cette réaction a été largement étudiée précédemment, le mécanisme étant déjà bien établi. Le fait que cette réaction génère des produits chargés à partir des réactifs fait que le mécanisme est fortement influencé par l'environnement, ce qui en fait un excellent candidat pour tester diverses modifications dans le milieu de confinement.

Dans le prolongement de travaux déjà publiés sur la même réaction au sein de la CNT, nous avons appliqué une nouvelle méthodologie ONIOM QM/QM, dont l'aptitude à prévoir les changements dans le profil de la réaction et les énergies électroniques des différentes étapes est testée afin de valider la méthode développée.

Índice

Agradecimentos:	V
Resumo:.....	VI
Abstract:.....	VII
Résumé:.....	VIII
Índice	IX
Índice de Figuras.....	XI
Índice de Tabelas.....	XIV
1. Introdução.....	1
1.1. Nanotubos de Carbono	2
1.2. Reacção de Menshutkin.....	5
1.3. Métodos Computacionais.....	6
1.3.1. Equação de Schrödinger.....	7
1.3.2. Energias de Correlação e Permuta.....	8
1.3.3. Funções de Bases	10
1.3.4. Teoria do Funcional de Densidade	12
1.3.5. Métodos de Mecânica Quântica Semi-empíricos.....	15
1.3.6. PCM	16
1.3.7. ONIOM.....	18
2. Metodologia	21
2.1. <i>Software</i>	22
2.2. Reacção de Menshutkin em vácuo	22
2.3. Nanotubos de Carbono	23
2.4. Reacção de Menshutkin em nanotubo de carbono	26
3. Resultados e Discussão.....	28
3.1. Reacção de Menshutkin em vácuo	29

3.1.1. Testes de DFT iniciais.....	29
3.1.2. Confirmação do método seleccionado	39
3.2. Nanotubos de Carbono	40
3.3. Reacção de Menshutkin em nanotubo de carbono	45
4. Conclusão	65
5. Bibliografia	68

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Nanotubo de carbono	2
Figura 1.2 - Vectores de enrolamento dos nanotubos de carbono.....	3
Figura 1.3 - Reacção de Menshutkin	5
Figura 1.4 - Ilustração de formação de cavidade num cálculo PCM	17
Figura 2.1 - Passos de reacção estudados.....	23
Figura 2.2 - Nanotubo (8, 0) e (9, 0), visão de corte e lateral.....	24
Figura 3.1 - Energias relativas ao longo da coordenada de reacção	31
Figura 3.2 - Energias absolutas ao longo da coordenada de reacção	32
Figura 3.3 - Variação do comprimento C-N nos diferentes passos de reacção com diferentes funcionais	34
Figura 3.4 - Variação do comprimento C-Cl nos diferentes passos de reacção com diferentes funcionais	35
Figura 3.5 - Variação do ângulo H-C-Cl nos diferentes passos de reacção com diferentes funcionais	36
Figura 3.6 - <i>Band gap</i> para cada nanotubo, variando para os 3 comprimentos e métodos de cálculo	43
Figura 3.7 - Variação de energia electrónica para cada tipo de nanotubo e para ambos os métodos de cálculo.....	44
Figura 3.8 - Energias relativas em função da coordenada de reacção em diferentes nanotubos	48
Figura 3.9 - Energias relativas em função da coordenada de reacção para CNT8 13 e CNT9 13.....	49

Figura 3.10 - Energias relativas em função da coordenada de reacção para CNT8 24 e CNT9 24.....	50
Figura 3.11 - Energias relativas em função da coordenada de reacção para CNT8 38 e CNT9 38.....	50
Figura 3.12 - Energias relativas em função da coordenada de reacção para CNT8 nos vários comprimentos testados.....	51
Figura 3.13 - Energias relativas em função da coordenada de reacção para CNT9 nos vários comprimentos testados.....	51
Figura 3.14 - Confinamento visível conferido pelo raio de van der Waals dos átomos	53
Figura 3.15 - Desalinhamento do amoníaco em relação ao eixo ao longo da qual a reacção decorre	54
Figura 3.16 - Energias relativas em função da coordenada de reacção em diferentes nanotubos calculadas forçando simetria	56
Figura 3.17 - Variação do comprimento C-N nos diferentes passos de reacção confinados por diferentes nanotubos	58
Figura 3.18 - Variação do comprimento C-Cl nos diferentes passos de reacção confinados por diferentes nanotubos	59
Figura 3.19 - Variação do ângulo H-C-Cl nos diferentes passos de reacção confinados por diferentes nanotubos	59
Figura 3.20 - Energias relativas para CNT8 após optimização com ONIOM e usando TS para estado de transição	61
Figura 3.21 - Energias relativas para CNT8 após optimização com ONIOM e sem optimização do estado de transição.....	62
Figura 3.22 - Energias relativas para CNT9 após optimização com ONIOM e usando TS para estado de transição	63

Figura 3.23 - Energias relativas para CNT9 após otimização com ONIOM e sem otimização do estado de transição.....64

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Energias absolutas e relativas calculadas para a reacção em vácuo ...	30
Tabela 3.2 - Parâmetros estruturais das diversas optimizações	33
Tabela 3.3 - Energias de Gibbs obtidas	37
Tabela 3.4 - Energias de Gibbs calculadas e erro absoluto associado	37
Tabela 3.5 - Erros médios de energia electrónica relativa e de erro absoluto de energia de Gibbs.....	38
Tabela 3.6 - Energias de solvatação e variação de energia de Gibbs em solução ...	39
Tabela 3.7 - Resultados estruturais de optimização de nanotubos param diferentes métodos QM.....	41
Tabela 3.8 - Resultados energéticos de optimização usando diferentes métodos QM	42
Tabela 3.9 - Resultados de optimização pelo método ONIOM sem simetria forçada	48
Tabela 3.10 - Resultados de optimização pelo método ONIOM com simetria ao longo do eixo da reacção	55
Tabela 3.11 - Resultados estruturais de optimização pelo método ONIOM forçando simetria no eixo de reacção	57
Tabela 3.12 - Resultados de optimização pelo método ONIOM e <i>single point</i> do estado de transição.....	60

1. Introdução

1.1. Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são alótropos de carbono organizados numa estrutura cilíndrica com volume interior oco, formadas a partir do enrolamento de outro alótropo de carbono, as folhas de grafeno.

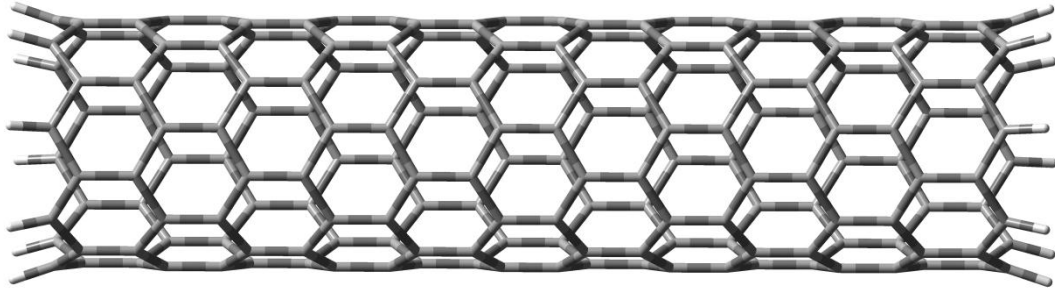


Figura 1.1 - Nanotubo de carbono

Apesar da sua estrutura semelhante à das folhas de grafeno, semicondutores com *band gap* igual a zero, os nanotubos de carbono podem ter comportamento metálico ou semicondutor dependendo do tipo de enrolamento da folha de grafeno que os origina. A partir do enrolamento podemos então definir as suas características de condutividade electrónica e polarizabilidade do seu meio interno, tornando-os bons candidatos para o uso como reactores capazes de alterar uma reacção termodinamicamente desfavorável para que esta se torne suficientemente favorável para as necessidades quer da investigação em química quer dos campos da síntese industrial e farmacêutica.[1]

O enrolamento da forma estrutural da folha de grafeno está então demonstrado na figura seguinte.

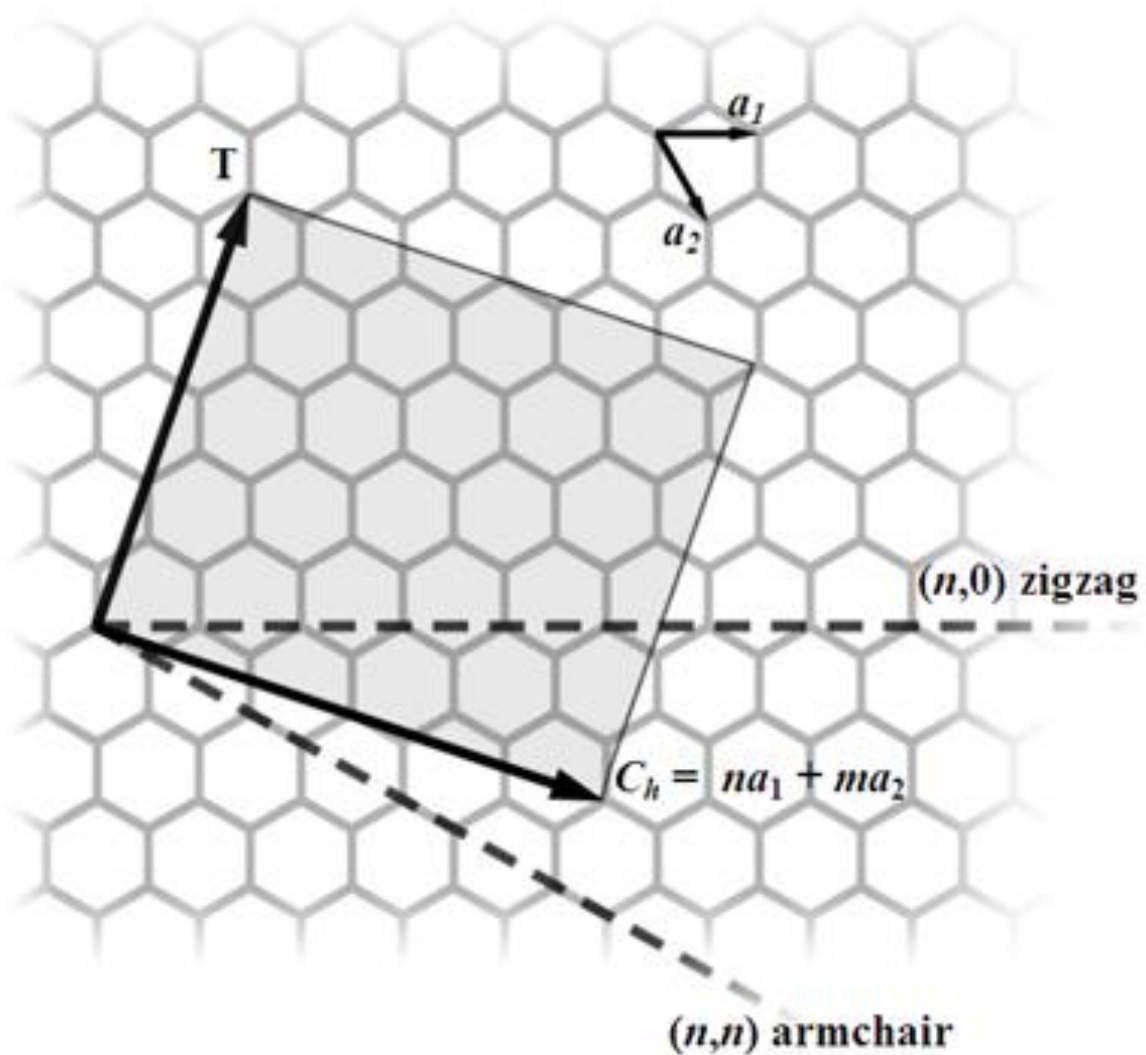


Figura 1.2 - Vetores de enrolamento dos nanotubos de carbono

Como podemos ver, a sua estrutura e características relativas à condutividade podem ser sistematicamente caracterizadas por dois vetores indicado por números inteiros n e m , que definem as características do enrolamento. Para nanotubos *zig-zag*, de $m = 0$, a constante n define exclusivamente o comportamento deste, podendo ter dois tipos de comportamento. Se $n/3$ for um número inteiro o nanotubo tem um comportamento metálico, sendo que se esse valor não for inteiro o nanotubo *zig-zag* terá um comportamento semicondutor. Para nanotubos quirais, sendo que os *zig-zag* não o são, o valor de m é diferente de 0 e a definição do seu tipo de comportamento inclui também este valor. Quando $(2n + m)/3$ é um número inteiro, estes terão um comportamento metálico, sendo que caso

contrário estes terão sempre um comportamento semicondutor. Finalmente, e quando o desvio de c_n relativamente ao vector do nanotubo *zig-zag* é maior do que 30° , n torna-se igual a m e os nanotubos assim formados terão um comportamento metálico.[2]

Apesar de existir alguma controvérsia relativamente à primeira instância em que estes foram descritos e a quem atribuir a sua descoberta, parece indisputado que estruturas tubulares ocas formadas por camadas de carbono foram primeiro descritas na literatura científica e observadas por microscópio electrónico de transmissão por L. V. Radushkevich e V. M. Lukyanovich em 1952.[3] Apesar de este facto ser tido como certo, desconhecem-se prévias visualizações desta estrutura em laboratório, sendo que existe a possibilidade de existirem visualizações anteriores a esta não conhecidas pela comunidade científica em geral, sendo que a possibilidade de deposição térmica de hidrocarbonetos em filamentos foi proposta em 1889.[4]

No entanto, e apesar de serem já conhecidos há muitos anos, a investigação à escala nanométrica não tinha ainda a relevância que esta tem hoje. Sendo assim, foi apenas em 1993 que o campo de investigação relativamente às diferentes estruturas de nanotubos de carbono foi realmente aberto e entrou para o domínio científico generalizado. Este ressurgimento deveu-se à descoberta independente de nanotubos de carbono por duas equipas[5, 6] resultantes de tentativas frustradas de produzir metais de transição encapsulados em nanotubos de carbono multicamada, não esperando a possibilidade de estes apresentarem cavidades internas vazias. Esta redescoberta é então uma das razões pelas quais a investigação em nanoestruturas de carbono se encontra actualmente tão disseminada e presente, sendo que a combinação de factores como disponibilidade de mentes científicas e equipamento permitiu o desenvolvimento a partir daí.[7]

Existem muitas aplicações propostas para nanotubos de carbono, tanto para o campo de aplicação científica como para uso generalizado em produtos do dia-a-dia, fazendo uso tanto das suas características estruturais como das suas características de condutividade térmica e eléctrica. O seu uso foi também proposto para armazenamento de hidrogénio, para o uso como eléctrodos ou como sensores e sondas. Para além das já referidas utilizações, estes foram propostos como componentes parciais de polímeros, alterando assim a condutividade térmica e

eléctrica do material resultante quando adicionadas pequenas percentagens de nanotubos.[1]

1.2. Reacção de Menshutkin

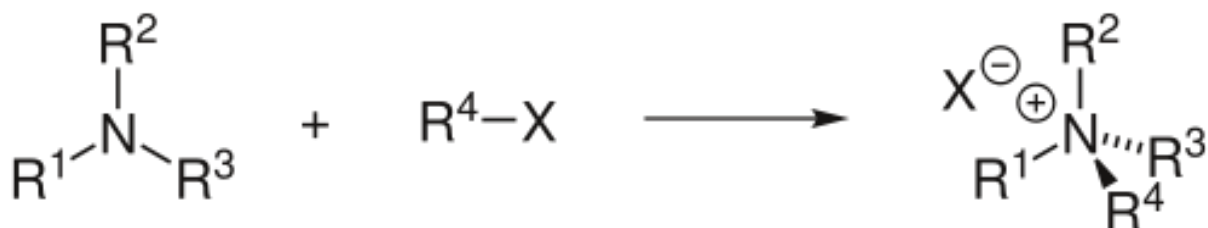
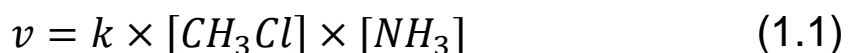


Figura 1.3 - Reacção de Menshutkin

A reacção de Menshutkin é uma reacção orgânica em que uma amina terciária reage por S_N2 com um haloalcano formando um sal quaternário de amónio em que o contra-íão é o grupo de saída do haloalcano e, por isso, um íão do halogénio anteriormente ligado no haloalcano. A reacção encontra-se esquematizada na Figura 1.3.[8]

O mecanismo de reacção S_N2 , também denominado por substituição nucleofílica bi-molecular, é um tipo de mecanismo de substituição nucleofílica em que um par desemparelhado de electrões do grupo dador ataca um átomo electrofílico ao mesmo tempo que um grupo de saída é expulso da molécula contendo o átomo electrofílico. Estas reacções decorrem apenas num passo, sendo este o passo limitante da reacção levando à inversão da conformação estereoquímica dos átomos ligados ao centro electrofílico, devido exactamente ao facto de o passo de entrada coincidir com o passo de saída.[9]

A cinética desta reacção é de segunda ordem, sendo que o passo limitante envolve tanto a amina como o haloalcano, ao contrário das reacções S_N1 em que a sua cinética apenas depende da concentração do substrato ligado ao grupo de saída. A equação cinética da reacção S_N2 é descrita então pela equação seguinte:



Como foi acima descrito, esta reacção cria produtos carregados a partir de moléculas neutras. Este facto torna-a uma boa candidata para a avaliação da influência do meio onde a reacção decorre pois esta é altamente sensível à polarizabilidade do meio onde decorre, levando ao decréscimo da sua energia de activação e da endotermicidade geral da reacção[10] em relação à reacção quando ocorre em vácuo. Este efeito é observado devido à estabilização por separação de cargas nos diferentes passos de reacção, até à geração dos produtos carregados e consequente estabilização deste pelo meio onde se encontram.

1.3. Métodos Computacionais

A química computacional é um ramo da química de grande crescimento actual e que faz uso dos conhecimentos de ciência de computadores, física quântica, química teórica e química experimental numa tentativa de obter as condições necessárias para a previsão de diferentes características de sistemas químicos de uma grande variedade de tamanhos e complexidade.

Esta grande diversidade de ordens de grandeza dos sistemas químicos levou então à necessidade de criação de diferentes sistemas de equações com diferentes custos computacionais. A resolução analítica da equação de Schrödinger é então o tipo de cálculo mais exacto existente, possível de aplicar apenas ao sistema em que um electrão orbita o núcleo e cuja resolução não necessita o uso de cálculo iterativo computacional. Sendo assim, a simplificação desta mesma equação e uso de conhecimento empírico químico sobre os átomos e moléculas que compõem o sistema permitem a realização de cálculos para sistemas mais complexos, à custa dessa mesma precisão possível para o sistema mono-electrónico. Esta resolução necessita já de uma determinação iterativa de soluções possíveis, resolução essa apenas possível com recurso a cálculo computacional.

1.3.1. Equação de Schrödinger

Os desenvolvimentos que levaram à proposta da equação de Schrödinger começam bastante antes da entrada de Erwin Schrödinger no campo da física quântica. Estes começam com a observação da Catástrofe Ultravioleta, em que a emissão de um corpo negro não progredia de acordo com a física clássica, divergindo no seu comportamento a partir de comprimentos de onda na gama do ultravioleta. Em 1900 Max Planck propôs que as energias da oscilação dos constituintes da matéria que levam à emissão do corpo negro terão de ser descritas por níveis discretos de energia, números inteiros multiplicados pelas frequências e corrigidos pela hoje conhecida por constante de Planck.

$$E = k \times h \times \nu \quad (1.2)$$

Albert Einstein fez uso desta mesma ideia de níveis discretos de energia para propor uma explicação para o efeito fotoelétrico. A energia cinética medida de electrões ejectados não varia com a intensidade de luz incidida sobre o metal, variando apenas com a frequência da luz, ao mesmo tempo que intensidade da luz apenas fazia variar o número de electrões ejectados. Esse comportamento não era, mais uma vez, previsto pela mecânica clássica, pelo que Einstein fez uso da ideia proposta por Planck e previu que a energia da radiação incidente tinha um valor discreto, transportado por fotões. Mais tarde, propôs também que as vibrações atómicas se dariam também de forma discreta através da observação da variação com a temperatura da capacidade térmica molar a volume constante.

Ainda no assunto de propostas que levaram à publicação por Schrödinger da equação com o seu nome, a desconstrução do modelo atómico de Rutherford por Niels Bohr levou à criação do novo modelo atómico que incluía a quantificação do momento angular electrónico na sua orbital, aplicável apenas ao átomo de hidrogénio.

A dualidade onda-partícula apresentada por de Broglie em 1924 fazendo uso das teorias de Einstein, Planck e Bohr levou à criação do princípio de incerteza de Heisenberg, o que permitiu finalmente a postulação da equação de Schrödinger

independente do tempo e mais tarde à sua versão dependente do tempo, que não é determinável por métodos combinatórios das equações propostas anteriormente mas a partir da qual é possível encontrar a sua versão independente do tempo, sendo por isso mesmo um postulado demonstrado como capaz de prever características com exactidão de sistemas atômicos. As equações seguintes mostram as suas formas:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi(r) \quad (1.3)$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi(r,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r,t) + V(r,t)\psi(r,t) \quad (1.4)$$

As suas soluções são denominadas funções de onda e devem preencher os seguintes requisitos:

- Ψ deve ser contínuo e a este e a sua derivada devem ser contínuas
- Ψ deve ser finito em todo o seu domínio
- Ψ deve tender para 0 à distância infinita
- Ψ deve ser único

As soluções encontradas que não cumpram estes requisitos não têm significado físico, enquanto as que os cumprem são denominadas funções próprias do operador hamiltoniano e correspondem a um estado de energia discreto e são conhecidas como orbitais, atômicas ou moleculares dependendo do sistema em estudo.

1.3.2. Energias de Correlação e Permuta

Numa orbital molecular, ocupada por electrões emparelhados, as suas funções de onda tornam-se muito complicadas de encontrar. Sendo que os electrões

têm uma carga negativa, vai haver uma repulsão entre eles que os levará a moverem-se de forma a se manterem afastados, de forma a minimizar essa energia de repulsão, efeito esse denominado por correlação electrónica. A sua inclusão na equação de Schrödinger implica a resolução de integrais bi-electrónicos relacionando as posições e interacções de Coulomb de cada permutação de electrões presentes, o que implica um grande aumento da complexidade do cálculo a realizar.

Para além da complexidade acrescida descrita anteriormente, existe mais um tipo de integral bi-electrónico de difícil resolução necessário solucionar aquando da determinação das funções de onda de um sistema molecular. Esta denomina-se energia de permuta e surge de um efeito quântico sem paralelo clássico no qual dois fermiões, partículas com spin não inteiro que cumprem obrigatoriamente o princípio de exclusão de Pauli e do qual os electrões são um exemplo, surgem fisicamente mais afastadas do que seria expectável por um tratamento puramente clássico. O contrário acontece para um par de bosões, duas partículas com spin inteiro, que não cumprem o princípio de exclusão de Pauli, que surgem mais aproximadas do que seria de esperar por tratamento clássico por interacções de Coulomb. Este tipo de interacção adiciona mais uma vez uma crescente complexidade no cálculo das funções de onda do sistema molecular pois a resolução baseia-se mais uma vez na permuta de pares de electrões presentes e integrais bi-electrónicos que surgem desta permuta.

O desafio da determinação desta correlação e permuta é a sua crescente complexidade com o aumento do número de electrões presentes, pelo que a teoria de Hartree-Fock surge como um método *ab-initio*, uma resolução da equação de Schrödinger sem recorrer a dados experimentais, que se baseia exactamente na simplificação das interacções entre electrões, simplificando assim o cálculo numérico à custa de um certo grau de exactidão na determinação da energia electrónica do sistema.

Esta teoria usa o método de Hartree, em que as interacções interelectrónicas são aproximadas através do uso de um campo de interacção decorrente da posição média de todos os outros electrões do sistema, dividindo a função de onda molecular nos electrões que a compõem com r_N graus de liberdade, demonstrado na equação seguinte:

$$\psi_h(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1) \cdot \varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N) \quad (1.5)$$

A inclusão do princípio de anti-simetria é feita através da expressão de $\Psi(r_n)$ sob a forma de um determinante de Slater, assegurando assim o cumprimento do princípio de exclusão de Pauli, permitindo a permuta entre dois electrões de spin oposto dentro da mesma orbital molecular. A função de onda polieletrónica pode então ser descrita da seguinte forma para um sistema de dois electrões.

$$\begin{aligned} \psi_{\pm}(r_1, r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1^*(r_1)\varphi_2^*(r_2) \\ &\quad \pm \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)) \end{aligned} \quad (1.6)$$

1.3.3. Funções de Bases

O método de resolução da equação de Schrödinger, bem como da teoria de funcionais de densidade, leva em conta a distribuição dos electrões em orbitais moleculares ou atómicas, sendo que algoritmos de descrição da sua forma eram então necessários para esta resolução. Mais uma vez, a função exacta que descreve cada tipo de orbital não é conhecida, pelo que aproximações a partir de funções matemáticas conhecidas e combinações destas mesmas funções matemáticas seriam necessárias desenvolver para orbitais de sistemas com mais de um electrão, cuja resolução analítica se desconhece. A formulação de uma orbital molecular tem a forma demonstrada na equação seguinte:

$$\varphi_i = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2 + \dots + a_k\varphi_k \quad (1.7)$$

Para este fim, Slater contribuiu com funções matemáticas para descrição de orbitais denominadas de orbitais de Slater (*slater type orbitals*), STO. Estas fazem uso de harmónicos esféricos com um termo exponencial, o que as torna boas aproximações para o comportamento dos electrões junto do núcleo e em particular o pico da densidade electrónica radial junto do núcleo, isto apesar da sua natureza não-nodal. No entanto, e devido à linearidade da sua formulação, estas não são adequadas para descrever o comportamento electrónico para zonas mais afastadas do núcleo, não descrevendo correctamente o potencial sentido nesta zona.

O modelo de orbital de Slater é um modelo cujo custo computacional é grande devido aos integrais electrónicos resultantes da resolução da equação de Schrödinger usando este tipo de orbital. De forma a resolver este problema, foi então proposto por Boys e colegas o uso de orbitais do tipo gaussiano. Estas por si só não descrevem as orbitais atómicas ou de Slater, mas a sua combinação linear permite uma aproximação à forma destas, sendo esse o processo pelo qual se descrevem actualmente as orbitais num cálculo computacional.

Fazendo uso destes tipos de descrições matemáticas, surgiram então os modelos usados actualmente, divididos em funções de base *single-zeta*, *double-zeta* e *triple-zeta*, estas últimas de valência expandida. As funções de base *single-zeta*, também denominadas funções de base mínimas e propostas por Pople no fim a década de 1970, prevêem apenas o uso de uma função de base para descrever as orbitais atómicas ocupadas através da combinação linear de primitivas gaussianas, sendo que o factor pelo qual cada primitiva é multiplicada é alterado de forma à combinação tomar a forma de uma orbital de Slater. Estas são denominadas STO-xG, sendo “x” o número de primitivas usadas na combinação linear e o resultado desta combinação denominado função contraída. Este tipo de orbitais não é hoje em dia muito usado, sendo normalmente usadas as *double* ou *triple-zeta* ou bases ainda maiores mas que fazem uso de outros pressupostos e tendem para o limite teórico de primitivas que é necessário combinar para descrever uma orbital atómica de maneira exacta.

As *double-zeta* são consideradas o caso geral das funções de base de valência dividida e dividem a função orbital em duas partes, cada uma destas o resultado da combinação linear de um pequeno grupo de primitivas, a zona do cerne e a zona de valência. O termo *double-zeta* refere-se à expansão em duas funções

das orbitais de valência, sendo que no caso das triple-zeta as orbitais de valência são expandidas em três funções orbitais. Uma função de base $X\text{-YZG}$ define em X o número de primitivas que, combinadas, definem cada orbital do cerne, enquanto as orbitais de valência são subdivididas em duas funções, uma composta pela combinação linear de Y primitivas e outra composta por Z primitivas.

Para além deste tratamento de orbitais, existem ainda correcções que podem ser adicionadas a uma função de base de valência dividida. O esquema de Pople permite a adição de funções de polarização, normalmente descritas no esquema de nomenclatura pela adição de um asterisco, na forma $X\text{-YZG}^*$. Esta adiciona a todos os átomos excepto o hidrogénio uma função do tipo d , permitindo assim esta função alterar a forma das orbitais ligantes p por efeitos de polarização, melhorando significativamente todos os parâmetros dependentes desta polarização de orbitais p , como a estrutura molecular e as energias relativas resultantes desta estrutura.

1.3.4. Teoria do Funcional de Densidade

Devido ao número de variáveis presentes na equação de Schrödinger, a sua resolução analítica não é possível para sistemas em que existe mais que um electrão a orbitar o núcleo, devido à impossibilidade matemática de separação de variáveis de cada electrão num integral bi-electrónico, quer de permuta quer de correlação, o que representa o maior desafio actual da química computacional, que procura calcular as características destes sistemas com mais de um electrão da forma mais exacta e rápida possível.

Para este fim, foram então desenvolvidas simplificações dos modelos matemáticos que descrevem o comportamento dos elementos moleculares e atómicos, tentando simplificar o cálculo de funções próprias à custa da exactidão desse mesmo cálculo. Por outro lado existem também simplificações do cálculo de funções de onda que fazem uso de valores determinados experimentalmente para corrigir modelos matemáticos de comportamento dos elementos de um sistema molecular, mais uma vez à custa da exactidão do cálculo mas ganhando com isso precioso tempo de cálculo.

A introdução do modelo de Thomas-Fermi surgiu como uma teoria que competia paralela com a teoria da função de onda. A teoria de função de onda usa a equação de Schrödinger, sendo que todos os métodos *ab initio* usam aproximações desta. Estes dois autores, no entanto, previam que a densidade electrónica de um sistema atómico ou molecular permitiria obter a energia potencial e cinética de um sistema de múltiplos corpos. Apesar de correcta, esta teoria não levava em conta a energia de permuta e, portanto, o princípio de incerteza de Pauli, bem como a energia de correlação electrónica.

Com este fim em mente, Dirac propôs em 1930 um termo para a descrição da energia de permuta electrónica fazendo uso da aproximação de densidade local, uma simplificação que prevê que a densidade de energia de permuta e correlação num ponto dependeriam apenas da densidade electrónica nesse ponto no espaço.

Sendo que este funcional ainda não levava em conta a energia de correlação electrónica, seria necessário criar um funcional de correlação que se adaptasse correctamente à experiência e que fosse capaz de prever valores conhecidos experimentalmente. Slater, em 1951, logrou desenvolver uma solução aproximada para as equações de Hartree-Fock, um tipo de equações *ab initio* que aproximam a equação de Schrödinger. Neste sentido, e usando parâmetros ajustáveis mediante o tipo de átomo, este criou o funcional de correlação electrónica que seria mais tarde usado pela teoria do funcional de densidade (*density functional theory*, DFT) em mais uma aproximação de um modelo de um sistema de muitos corpos.

Foi apenas em 1964 que Hohenberg e Kohn lançaram as bases da actual DFT que levaram ao estado actual de implementação deste método computacional. Estes propuseram dois teoremas com os seguintes postulados:

- O potencial externo, e portanto a energia total, é um funcional único da densidade electrónica.
- A densidade electrónica do estado de menor energia pode ser determinada exactamente usando o método variacional baseando-se apenas na densidade electrónica da molécula.

Sabendo que as posições dos núcleos definem o potencial externo sentido pelos electrões e que estes se adaptam instantaneamente para acomodar a

variação deste potencial externo sentido de forma a obter o menor estado de energia possível, este potencial externo é a única variável sobre a qual dependem todos os outros parâmetros moleculares, energia incluída.

Posteriormente, em 1965, foi proposto o formalismo de Kohn-Sham, sendo que a introdução de orbitais atómicas permitiu desenvolver um método de resolução do teorema de Hohenberg-Kohn. Este determina que um sistema virtual de electrões não interactuantes tem a mesma densidade electrónica que o sistema em estudo, sendo que a energia desse sistema é mais tarde corrigida com os funcionais de permuta e correlação de forma a levar em conta os mecanismos quânticos ignorados no primeiro passo. Apesar de esta resolução ser tida como verdadeira, existe ainda o problema da relação da energia cinética dos electrões com a sua densidade não ser conhecida de modo exacto. Kohn e Sham propuseram então que o termo de energia cinética fosse separado em dois termos separados; um que determinaria de forma clássica a energia cinética destes e outro que faria a correcção da energia total dependente da densidade electrónica tendo em conta o fenómeno quântico de emparelhamento de electrões, a energia de correlação, o fenómeno quântico de permuta entre fermiões, que difere também do valor esperado pelos modelos clássicos, modificando assim a sua energia e correcções para a energia cinética clássica e para a auto-interacção introduzida pela potencial de Coulomb clássico. Esta equação distribuída é mostrada de seguida.

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int [\hat{V}_{ext}(r) + \hat{U}_{el}(r)]\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (1.8)$$

No entanto, esta formulação apresenta um problema de difícil resolução, a forma exacta do funcional de correlação e permuta não é conhecida exactamente. Sendo assim, várias implementações deste foram propostas entretanto, tomando a cada vez uma forma mais próxima dos valores reais observados. A primeira tentativa baseou-se em aproximações locais de densidade electrónica, havendo desta duas versões, tendo em conta ou não a polarização de spin, a *local density approximation* (LDA) e a *local spin density* (LSD), respectivamente. Nestas, o termo de permuta e

correlação foi separado nas duas contribuições, sendo a energia de permuta calculada através da equação de Slater de resolução da energia de permuta da equação de Hartree-Fock com o factor empírico $\alpha = 2/3$ correspondente ao valor derivável para um gás electrónico homogéneo, sendo esta a principal característica pela qual esta aproximação é conhecida.

Outras aproximações foram mais tarde propostas, sendo de notar entre estas a *gradient expansion approximation* (GEA) e a *generalized gradient approximation* (GGA). A primeira fazia uso de uma expansão para uma série de Taylor em ordem à densidade e truncada a um termo máximo, sendo que esta não alcançou grandes melhoramentos relativamente à LSD devido à expansão não linear de densidade normalmente observada e proposta na expansão de Taylor não ser observada na realidade. Para este fim, a GGA tenta encontrar os termos de assintoticidade da expansão de densidade, corrigindo a energia de correlação e permuta para o gradiente de densidade sentido num dado ponto da nuvem de densidade.

Os funcionais mais em uso hoje em dia fazem normalmente uso desta aproximação GGA, sendo que existem ainda e encontram-se em desenvolvimento melhoramentos desta aproximação normalmente denominadas aproximações meta-GGA e que levam em conta termos adicionais como a segunda derivada da densidade electrónica.

1.3.5. Métodos de Mecânica Quântica Semi-empíricos

A dificuldade em calcular analiticamente os integrais bi-electrónicos na equação de Schrödinger está na génese dos métodos semi-empíricos de cálculo quântico. Estes fazem uso de simplificações da teoria geral e aproximações aos valores que seriam calculados usando valores determinados experimentalmente, baseando-se em três tipos de simplificações:

- Substituição dos electrões do cerne por um potencial efectivo resultante de interacção conjunta destes e do núcleo. Estes não têm grande influência na actividade química, sendo normalmente substituídos por um potencial parametrizado para cada tipo de átomo, o que simplifica enormemente o cálculo com um baixo custo de exactidão.

- Uso de funções de bases mínimas. Esta aproximação simplifica o cálculo ao usar apenas o número de bases mínimo para descrever as orbitais ocupadas do sistema.
- Redução do número de integrais bi-electrónicas. Esta simplificação facilita enormemente o cálculo a realizar, pois minimiza o número de integrais bi-electrónicas necessários à custa de parâmetros determinados para grupos moleculares, parâmetros esses modificados de maneira a que o seu uso no cálculo leve à determinação correcta de certas características moleculares como calor de formação, primeiras energias de ionização, estrutura, etc. Existem também aproximações que reduzem o número de integrais de acordo com o tipo a que pertencem, fazendo correcções posteriormente para esses integrais.

A partir destas simplificações surgiram então variados esquemas de cálculo energético semi-empírico, sendo que actualmente o mais geralmente utilizado é o NDDO, o *neglect of diatomic differential overlap*. A partir deste surgiram então aplicações desta aproximação, entre as quais se podem contar a MNDO, a AM1, a PM3 e a PM6, assim dispostas por ordem de publicação. Cada um destes métodos semi-empíricos é o resultado de melhoramentos relativamente ao seu predecessor, pelo que a exactidão e aplicabilidade destes métodos semi-empíricos foi sendo alargada e melhorada sucessivamente até ao ponto em que nos encontramos hoje, em que estes oferecem uma boa relação custo-benefício, especialmente no cálculo de energias de sistemas com um grande número de átomos e electrões.[11]

1.3.6. PCM

O *polarizable continuum model*, PCM, é um método computacional de simulação de efeitos de solvatação, evitando através das suas aproximações o tratamento explícito de cada molécula de solvente.

Este determina a energia de Gibbs através da seguinte equação de aproximação:

$$G_{sol} = G_{es} + G_{dr} + G_{cav} \quad (1.9)$$

Nesta equação são levados então em conta a energia electrostática através do termo G_{es} , a energia de repulsão e dispersão pelo termo G_{dr} e a energia de cavitação através do termo G_{cav} . [12, 13]

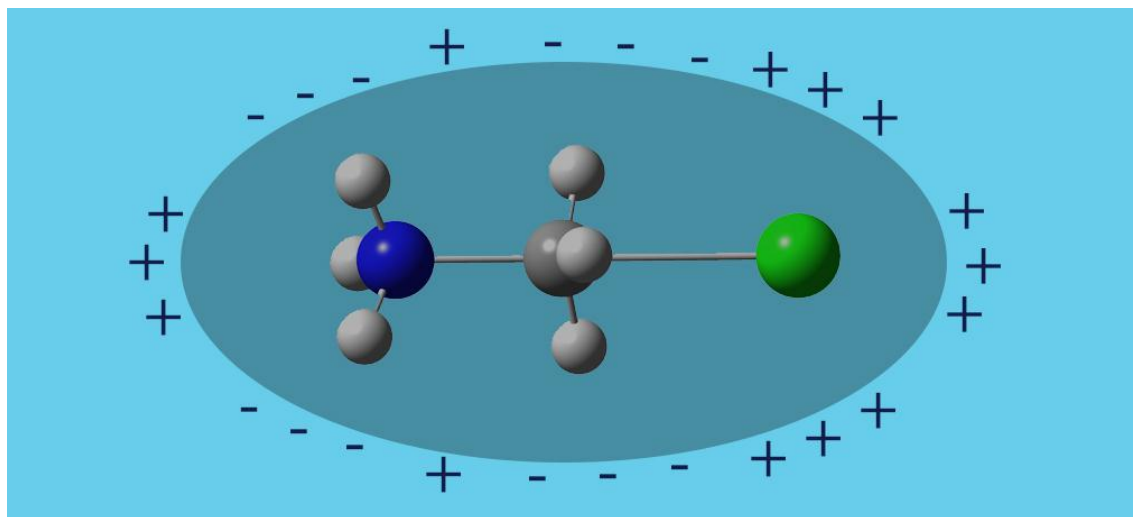


Figura 1.4 - Ilustração de formação de cavidade num cálculo PCM

O seu princípio de funcionamento baseia-se na criação de uma cavidade no interior de um campo dielétrico contínuo e homogêneo e a subsequente determinação de variação energética que esse campo tem sobre os átomos na cavidade bem como estes sobre o próprio campo dielétrico que os envolve, podendo assim fazer uma boa aproximação das alterações energéticas que a solvatação tem sobre os átomos que compõem a cavidade.

Este permite-nos então determinar a variação de energia livre de Gibbs da reacção em estudo quando esta decorre em água, podendo assim fazer uma melhor determinação da exactidão do nosso método computacional de simulação da reacção quando comparada com resultados experimentais.

Sendo este um uso possível deste método computacional, Halls e Schlegel[14] fazem também uso deste de uma maneira diferente. Neste artigo que serve, em parte, de base deste trabalho e de termo de comparação dos nossos resultados, faz uso do PCM como método para simular a polarizabilidade interna da cavidade do nanotubo em estudo através de determinações prévias da grandeza seu dipolo interno. Apesar de este não ser o objectivo principal deste trabalho, a

comparação com estes resultados ajudará a conhecer melhor as diferenças entre os métodos bem como vantagens e desvantagens de um sobre o outro.

1.3.7. ONIOM

Na continuação do assunto anterior, introduzimos então o método a usar neste cálculo, o ONIOM (*our own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics*). Em abono da verdade, e apesar de esta ser a denominação actualmente aceite para todos os sistemas de cálculo computacional de várias camadas, as condicionantes moleculares deste trabalho implicam apenas o uso de duas camadas de teoria, pelo que se quisermos ser exactos na nomenclatura este método deveria ser denominado por IMOMM[15], caso o sistema de dois nível seja QM/MM, ou IMOMO[16, 17], caso o sistema seja definido por uma divisão QM/QM.

Sendo que o objectivo será melhorar sobre trabalho anteriormente publicado, debruçar-nos-emos mais sobre o método IMOMO, que usa dois níveis de cálculo quântico para a determinação da energia do sistema. Este método foi proposto em 1996 por Humbel, Sieber e Morokuma com o intuito de permitir o cálculo de sistemas de maior dimensão cujo referido tamanho tornasse a determinação de energia por um método quântico de cálculo demasiado custosa computacionalmente e, portanto, em tempo também.

Com este fim em mente, os autores desenvolveram um algoritmo que divide então o sistema em estudo em duas camadas, a camada *real* e a camada *modelo*, onde a camada *real* define o sistema total em estudo enquanto que a camada *modelo* define a zona do sistema onde o cálculo mais exacto será realizado. Sendo assim, a equação seguinte rege o cálculo IMOMO:

$$\begin{aligned}
 E(\text{IMOMO}; R_1, R_3, R_4) & \\
 &= E_{H,model}(R_1, R_2) \\
 &+ E_{L,real}(R_1, R_3, R_4) \\
 &- E_{L,model}(R_1, R_2)
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

O subscripto H e L representam o tipo de tratamento, sendo que H refere ao cálculo mais exacto e L refere o cálculo menos exacto do sistema. Os R acima descritos referem as coordenadas a levar em conta pelo sistema, sendo que R_1 , R_3 e R_4 descrevem as coordenadas totais do sistema. É de notar que R_1 e R_2 descreveriam normalmente a zona de cálculo mais exacto, sendo R_2 um átomo imaginário que representaria a separação por ligação molecular entre as duas camadas, pelo que o no sistema em estudo este não terá relevância devido a não haver ligação química entre as moléculas envolvidas na reacção e os nanotubos.

Podemos então determinar que este método é um método de extrapolação de contribuições energéticas no sistema, pelo que terá um erro associado. No entanto, podemos ver que o termo $E(IMOMO; R_1, R_3, R_4)$ é uma aproximação à energia total do sistema, que poderia também ser denominada segundo esta notação por $E_{H,real}(R_1, R_3, R_4)$ e portanto descrita pela seguinte equação:

$$\begin{aligned}
 E_{H,real}(R_1, R_3, R_4) & \\
 & \cong E_{L,real}(R_1, R_3, R_4) \\
 & + [E_{H,model}(R_1, R_2) \\
 & - E_{L,model}(R_1, R_2)] + \Delta
 \end{aligned} \tag{1.11}$$

Esta equação extrapola então a energia da totalidade do sistema como seria calculada se todo o sistema sofresse um tratamento no método de cálculo usado para a camada *modelo*, o mais exacto e custoso neste caso. Esta leva em conta o facto de a energia do *modelo*, R_1 e R_2 , ser determinada por dois métodos diferentes, fazendo a subtracção ao método mais exacto da energia do método menos exacto. Podemos então ver que a extrapolação terá necessariamente um erro associado, sendo que esse erro é Δ na equação. No entanto, e partindo do princípio que não havendo modificação do número de átomos do sistema este erro será mantido, a determinação das energias relativas de diferentes passos da reacção anulará este erro de extrapolação, tornando os valores comparáveis entre si para um mesmo número de átomos em diferentes passos da reacção. É de notar que com diferentes

comprimentos de nanotubos a testar existirá um óbvio aumento de átomos num sistema relativamente ao outro. Apesar disto, este erro não será um factor a considerar pois mais uma vez o uso das energias relativas anula este problema.

2. Metodologia

2.1. Software

O *software* usado para criar as estruturas moleculares de cálculo referentes à reacção de Menshutkin foi o GaussView 5.0, enquanto que as estruturas dos nanotubos foram geradas no Nanotube Modeler 1.7.1 da JCrystalSoft e modificadas de acordo com as nossas especificações no GaussView 5.0.

Todos os cálculos subsequentes foram realizados usando o *software* Gaussian 09.[18-20]

2.2. Reacção de Menshutkin em vácuo

O procedimento desta investigação pretende fazer uma avaliação exaustiva dos diferentes factores associados aos nanotubos de carbono que podem ter influência sobre a reacção de Menshutkin usada como demonstrativa dessas mesmas influências.

Sendo assim, o primeiro passo a realizar foi encontrar os parâmetros computacionais que melhor descrevessem esta reacção S_N2 em vácuo, de acordo com o que era previamente conhecido das suas características estruturais e entalpias dos diferentes passos.[14] Decidimos então optar, devido a constrangimentos de tempo de computação, por um cálculo dos diferentes passos de reacção usando a teoria do funcional de densidade (*density functional theory*, doravante referido por DFT). Este tipo de tratamento tem um custo computacional bastante mais baixo que métodos pós-*Hartree-Fock* mais exactos, à custa exactamente dessa mesma exactidão.[21, 22]

Para este fim, começámos com uma bateria de cálculos de entalpia electrónica dos diferentes passos de reacção testando a exactidão de diferentes funcionais previamente disponíveis[23-27]. Este estudo permitiu-nos avaliar a exactidão relativa das previsões de cada funcional, ajudando-nos a escolher o funcional mais adequado a descrever as energias electrónicas dos diferentes passos de reacção e portanto, a melhor descrever a influência que o meio onde decorre a reacção tem sobre estes mesmos parâmetros da reacção.

Foram então testados os seguintes funcionais: B3PW91, que faz uso do funcional de permuta de três parâmetros proposto por Becke em 1993[23] e do funcional de correlação electrónica publicado em 1991 por Perdue e Wang[25]; B3LYP, composto pelo funcional de permuta de Becke e pelo funcional de correlação de Lee, Yang e Parr proposto em 1988[24]; M06-2X, formado pelo funcional combinado de correlação e permuta publicado em 2008 por Zhao e Truhlar[26] e finalmente, o funcional híbrido Heyd–Scuseria–Ernzerhof que permite o uso de um funcional de correlação mais aproximado da correlação obtida com métodos Hartree-Fock[27].

Estes funcionais foram então usados no cálculo dos diferentes passos de reacção (Figura 2.1) e suas energias relativas à energia dos reagentes com o momento dipolar alinhado calculadas, bem como a variação da energia livre de Gibbs da reacção. Estes valores permitiram-nos então determinar qual o funcional melhor preparado para prever estes valores aquando da determinação da influência do nanotubo sobre a reacção. Para além destas determinações, foi também realizada uma determinação da variação da energia livre de Gibbs de reacção em água através do uso de PCM parametrizado com os valores referentes à água. Esta determinação permitiu-nos fazer uma aproximação melhor a dados experimentais publicados, ajudando a reforçar a certeza sobre a capacidade do par funcional e funções de base para descrever a reacção em termos semelhantes aos observados experimentalmente.

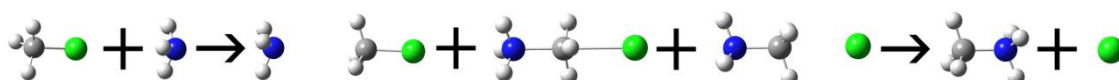


Figura 2.1 - Passos de reacção estudados

2.3. Nanotubos de Carbono

Para efeitos de estudo da capacidade de simulação do comportamento e características de nanotubos de carbono foi necessário testar diferentes métodos de cálculo computacional. Isto permitir-nos-ia a melhor combinação custo

computacional *versus* exactidão de cálculo possível, tendo em conta que uma descrição quântica seria recomendada de forma a equiparar o estudo ou melhorar o nível de exactidão do método relativamente a cálculos anteriormente publicados.[14, 28-32]

De forma a melhor entender variações introduzidas pelo estudo computacional e suas limitações de nanotubos de carbono consideramos que não nos deveríamos cingir a apenas um tipo de nanotubo, mas antes testar diferentes enrolamentos destes para cobrir os vários tipos de comportamento relativamente a polarizabilidade, bem como diferentes comprimentos destes. Isto permitir-nos-ia entender as limitações associadas ao comprimento finito usado em simulações computacionais relativamente aos métodos de síntese usados em laboratório, métodos estes que geram usualmente nanotubos de comprimento infinito no que a interações químicas das extremidades com uma reacção a decorrer no seu interior diz respeito.

Foram então seleccionados 2 tipos de nanotubos para testar, um cuja matriz era descrita por $n = 9$ e $m = 0$ (doravante CNT(9,0)) e outro cuja matriz era $n = 8$ e $m = 0$ (doravante CNT(8,0)), ambos representados na Figura 2.2.

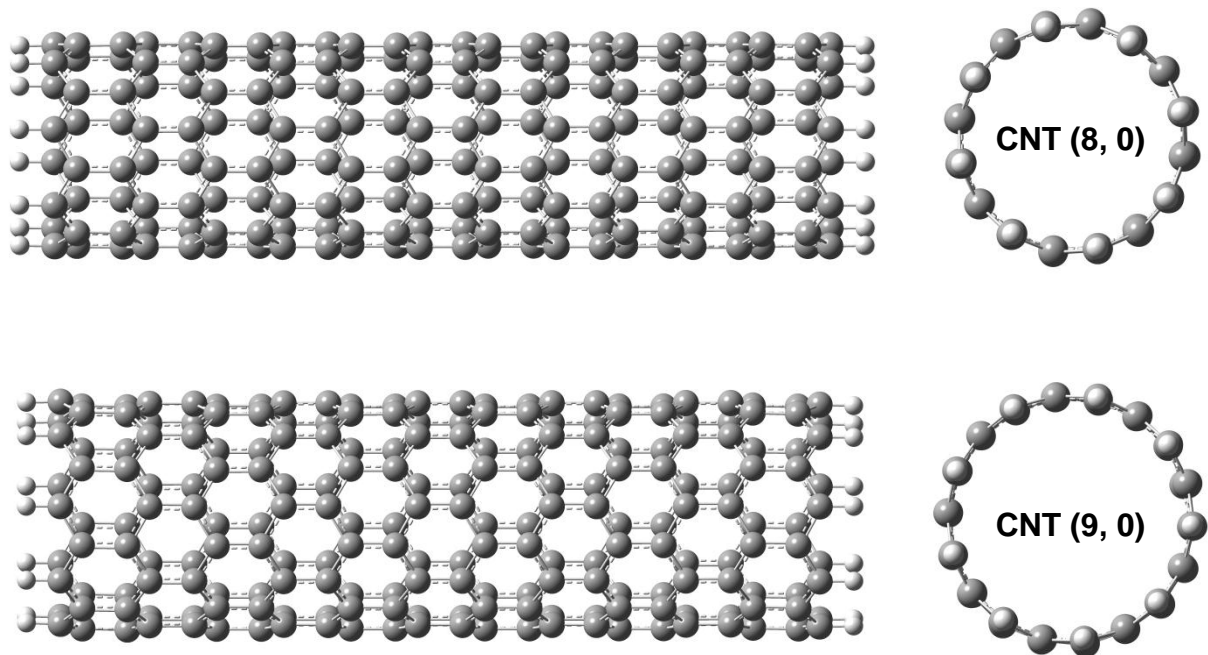


Figura 2.2 - Nanotubo (8, 0) e (9, 0), visão de corte e lateral

Estes dois tipos de nanotubo seriam então, como foi referido na introdução, nanotubos *zig-zag*, pelo que as terminações nas extremidades, de forma a impedir a deformação da estrutura e manter a hibridação dos carbonos da extremidade, teriam de ser realizadas pelo método de terminação com átomos de hidrogénio ao invés do método de reconstrução, normalmente usado para nanotubos onde o vector n é igual ao vector m . Este método não é aplicável a nanotubos *zig-zag*, visto que não elimina o problema de insaturação de carbonos terminais.[32]

Relativamente a comprimentos a testar, e de forma a tentar minimizar e a entender as interacções entre as extremidades e a reacção a decorrer no seu interior, foram criados 3 tipos de nanotubos, com o comprimento de 12,789 Å, 24,157 Å e 38,367 Å. Para cada um dos comprimentos foram criados dois tipos de nanotubo (CNT(9,0) e CNT(8,0)), resultando num total de 6 nanotubos a testar.

Procedeu-se então ao teste de diferentes métodos computacionais para simulação do nanotubo. Para este fim foi decidido testar o método semi-empírico PM6[11] e o método DFT usando o funcional B3PW91 com a base de funções 3-21G*. O método teoricamente mais exacto e, portanto, mais custoso computacionalmente, seria o método DFT B3PW91/3-21G*, pelo que serviria de base de comparação da exactidão do restante método.

Destes cálculos determinaremos a estrutura optimizada do nanotubo, bem como a descrição do seu comportamento relativamente à polarizabilidade, descrita pela diferença energética entre a HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e a LOMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), representado a energia necessária para realizar uma excitação vertical, onde um electrão da camada de valência torna-se um electrão capaz de transportar carga através da malha cristalina de um sólido e denominado *band gap*, como é o caso dos nossos nanotubos. Este parâmetro efectivamente dir-nos-á que tipo de polarizabilidade esperar para cada tipo de enrolamento de nanotubo, de que forma esta é afectada pela variação do comprimento do mesmo e se os valores obtidos estão de acordo com o esperado para este tipo de sólido. De momento, e de forma a não ultrapassar os limites de uma descrição de metodologia, pode-se discutir que o comportamento é variável mediante o comprimento do nanotubo a usar, variando de forma oscilatória no espectro de diferentes comprimentos até tender para o valor esperado a partir do comprimento do 10 nm.[33]

Sendo assim, torna-se extremamente importante este tipo de conhecimento de forma a entender a capacidade calculada do nanotubo para afectar através de polarização as energias e estruturas dentro deste.

2.4. Reacção de Menshutkin em nanotubo de carbono

Concluído este passo satisfatoriamente, seria necessário decidir que tipo de simulação seria realizada para a reacção dentro do nanotubo de carbono. Tendo em conta que este trabalho baseia-se num cálculo da mesma reacção dentro de um nanotubo de carbono usando PCM[12], essa não seria certamente a direcção a tomar neste trabalho, até porque o uso de outros métodos de cálculo poder-nos-ia revelar limitações num tipo ou outro de procedimento computacional, bem como fornecer dados para comparação da exactidão deste método.

Sendo assim, optámos por um método computacionalmente mais rigoroso e custoso, ONIOM QM/QM[34, 35], método já anteriormente usado para determinar a influência do encapsulamento em nanotubos de carbono sobre outras reacções[28-32]. Este método permite-nos então a inclusão do nanotubo no cálculo quântico a realizar, esperando-se assim uma maior aproximação ao limite de energia relativista e portanto uma maior proximidade do valor real de entalpia de reacção.

Como já foi referido anteriormente, este método permite-nos dividir o cálculo por diferentes níveis de teoria, pelo que seria necessário seleccionar o nível de teoria a usar para simular o comportamento do nanotubo. Este seria seleccionado após o passo inicial de optimização dos nanotubos, de forma a ver que tipo de cálculo provir-nos-ia com a melhor relação exactidão/custo.

A observação dos resultados da optimização usando ONIOM serviria então para decidir se seria ou não necessário a determinação das energias relativas das espécies confinadas por outro método, tendo sempre em conta o custo computacional que um aumento de exactidão acarretaria. Para este fim foi então decidido que caso se julgasse necessário seria usado um método inteiramente de QM, mais especificamente DFT com duas bases diferentes mediante o átomo a descrever faça parte da reacção ou do nanotubo. Pode-se já revelar que este cálculo adicional foi necessário, pelo que dois tipos de optimização serão então discutidos e comparados no capítulo seguinte.

Caber-nos-ia também escolher que tipo de optimização do CNT seria necessária realizar durante o cálculo ONIOM. Esta decisão dependeu de vários factores, sendo que o estudo inicial de optimização estrutural dos nanotubos deu-nos a indicação acerca da necessidade de realizar uma optimização do nanotubo no passo de avaliação da sua influência sobre a reacção. Foi também levada em conta a comparação directa de resultados obtidos a partir de estruturas optimizadas e não optimizadas de nanotubos no passo de determinação da influência sobre a reacção e as diferenças que este tipo de optimização teria sobre os resultados obtidos.

3. Resultados e Discussão

3.1. Reacção de Menshutkin em vácuo

3.1.1. Testes de DFT iniciais

Tal como referido na metodologia, foram realizados os testes dos diferentes funcionais de DFT em vácuo de forma a entender a influência do funcional escolhido sobre a reacção de Menshutkin. Foram então testados os funcionais B3PW91, B3LYP, M06-2X e HSEh1PBE para a reacção em estudo, fazendo optimizações completas dos diferentes passos de reacção cuja estrutura foi construída no GaussView 5.0. Destas optimizações foram calculadas as energias electrónicas relativas ao segundo passo de reacção em que os reagentes, cloreto de metilo e amina se encontram na presença um do outro e com os seus momentos dipolares alinhados, servindo este passo da reacção como base para todas as energia relativas calculadas. Na Tabela 3.1 estão compilados os valores de energia electrónica absolutos e relativos calculados para os diferentes passos da reacção de Menshutkin, estando também incluídos valores de cálculo publicados anteriormente para a mesma reacção usando o funcional B3PW91 e funções de base 6-31+G*.

	μ / D	$E_{SCF} / \text{hartree}$	$E_{SCF} / \text{kcal.mol}^{-1}$	$E_{relativa} / \text{kcal.mol}^{-1}$
B3PW91[14]				
Reagentes	3,99	-556,578349	-349258,4798	1,2
$\text{NH}_3 \cdots \text{CH}_3\text{-Cl}$	4,38	-556,580257	-349259,6771	0
$[\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{-Cl}]^\ddagger$	13,42	-556,528187	-349227,0026	32,7
$\text{NH}_3\text{CH}_3^+ \cdots \text{Cl}^-$	16,17	-556,529771	-349227,9966	31,7
B3PW91				
Reagentes	3,99	-556,578349	-349258,4798	1,2
$\text{NH}_3 \cdots \text{CH}_3\text{-Cl}$	4,38	-556,5802604	-349259,6792	0
$[\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{-Cl}]^\ddagger$	13,42	-556,5281814	-349226,9991	32,7
$\text{NH}_3\text{CH}_3^+ \cdots \text{Cl}^-$	16,17	-556,5297599	-349227,9896	31,7
Produtos	2,29	-556,3998803	-349146,4889	113,2
B3LYP				
Reagentes	3,99	-556,6685044	-349315,0532	1,6
$\text{NH}_3 \cdots \text{CH}_3\text{-Cl}$	4,42	-556,6710288	-349316,6373	0
$[\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{-Cl}]^\ddagger$	13,75	-556,6200995	-349284,6786	32,0

$\text{NH}_3\text{CH}_3^+ \cdots \text{Cl}^-$	15,99	-556,6210203	-349285,2565	31,4
Produtos	2,27	-556,4907412	-349203,505	113,1
M06-2X				
Reagentes	4	-556,5673204	-349251,5592	2,9
$\text{NH}_3 \cdots \text{CH}_3\text{-Cl}$	4,49	-556,5719568	-349254,4686	0
$[\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{-Cl}]^\ddagger$	13,09	-556,5165091	-349219,6746	34,8
$\text{NH}_3\text{CH}_3^+ \cdots \text{Cl}^-$	17	-556,5220559	-349223,1553	31,3
Produtos	2,27	-556,3893347	-349139,8714	114,6
HSEh1PBE				
Reagentes	3,98	-556,4003456	-349146,7808	2,1
$\text{NH}_3 \cdots \text{CH}_3\text{-Cl}$	4,44	-556,4036639	-349148,8631	0
$[\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{-Cl}]^\ddagger$	13,1	-556,352201	-349116,5696	32,3
$\text{NH}_3\text{CH}_3^+ \cdots \text{Cl}^-$	16,27	-556,3548003	-349118,2007	30,7
Produtos	2,29	-556,2226121	-349035,2513	113,6

Tabela 3.1 - Energias absolutas e relativas calculadas para a reacção em vácuo

É possível observar que as energias relativas calculadas usando o funcional B3PW91 resultaram numa concordância grande com os valores publicados, sendo verificadas ligeiras diferenças para os cálculos efectuados usando os outros funcionais a testar. O gráfico na Figura 3.1 mostra estas energias relativas calculadas com diferentes funcionais, não sendo possível discernir diferenças de maior entre as mesmas e consequentemente entre os funcionais. Já a Figura 3.2 mostra o gráfico das energias absolutas para cada passo de reacção calculadas com os diferentes funcionais a testar, sendo que o HSEh1PBE resulta em valores mais elevados de energia, enquanto que o funcional B3LYP prevê os valores mais baixos de energia. Os funcionais M06-2X e B3PW91 determinam valores semelhantes e intermédios de energia electrónica, sendo que por observação simples das informações conhecidas até agora não é possível deduzir qual o funcional mais adequado para este estudo, pelo que mais resultados serão necessários para esta determinação.

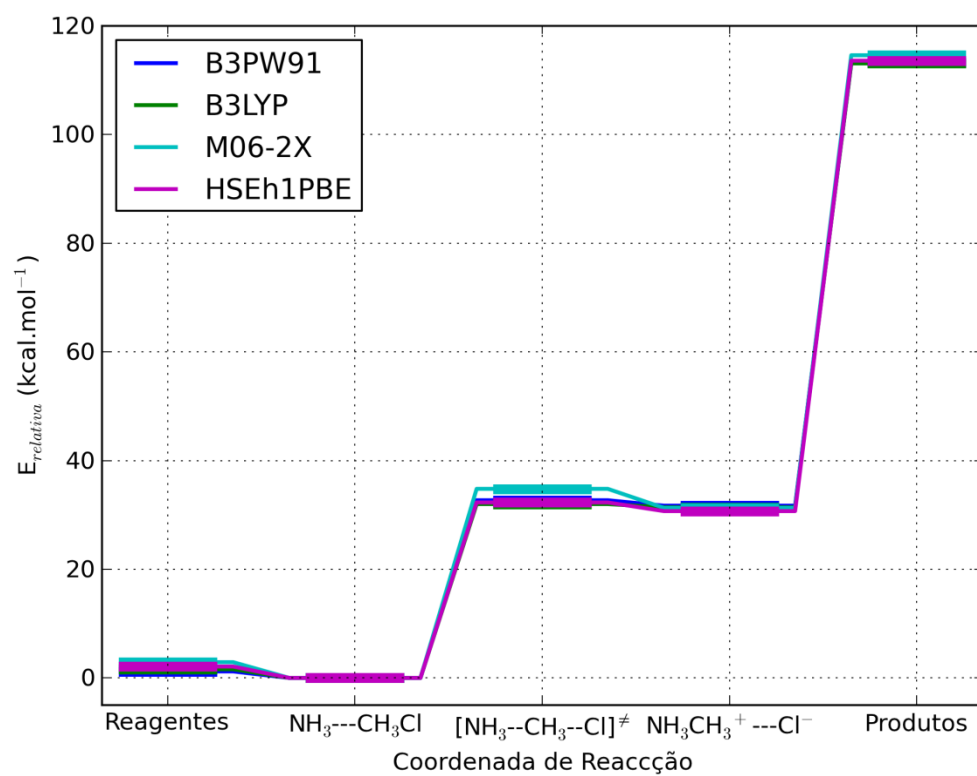


Figura 3.1 - Energias relativas ao longo da coordenada de reacção

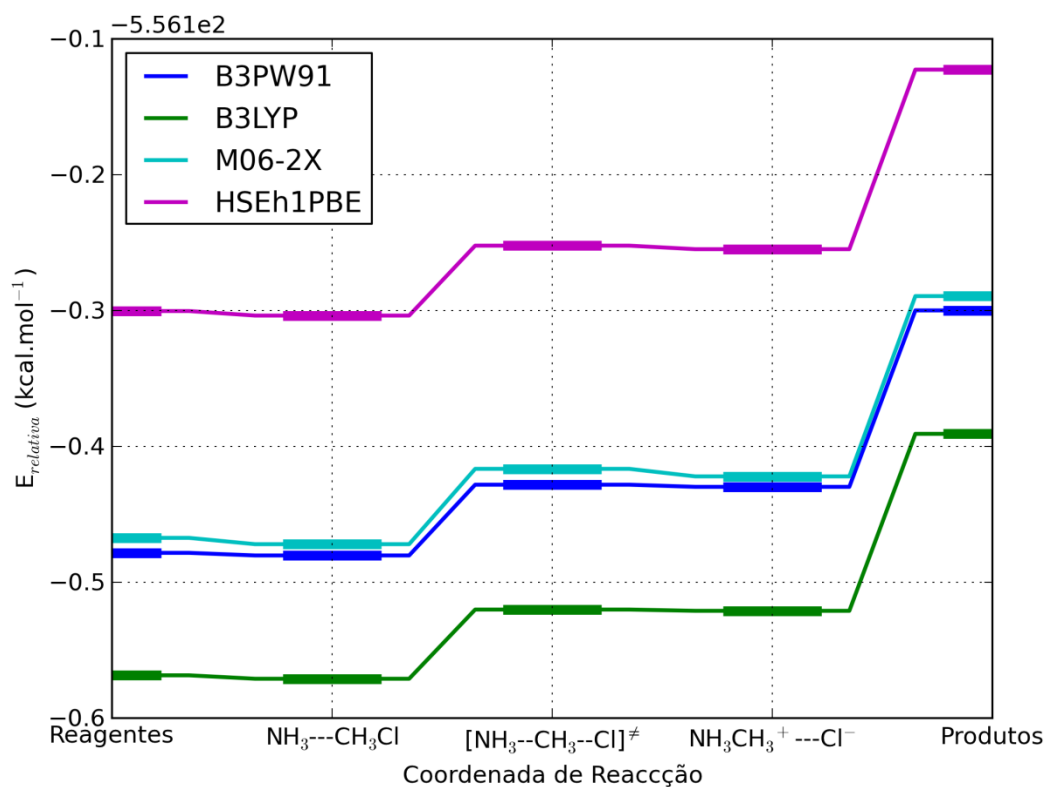


Figura 3.2 - Energias absolutas ao longo da coordenada de reacção

Sendo que as estruturas das moléculas envolvidas na reacção foram também optimizadas, é importante discutir os resultados estruturais das optimizações usando os diferentes funcionais a testar. Para isso, os resultados estruturais de cada passo de reacção para cada tipo de funcional estão resumidos na Tabela 3.2.

	R C-N / Å	R C-Cl / Å	∠H-C-Cl / °
B3PW91[14]			
Reagentes		1,790	108,7
NH ₃ --- CH ₃ -Cl	3,512	1,795	108,9
[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	1,773	2,515	79,7
NH ₃ CH ₃ ⁺ ---Cl ⁻	1,580	2,756	72,7
B3PW91			
Reagentes		1,790	108,7
NH ₃ --- CH ₃ -Cl	3,515	1,796	108,9
[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	1,773	2,515	79,7
NH ₃ CH ₃ ⁺ ---Cl ⁻	1,580	2,755	72,7
Produtos	1,507		
B3LYP			

Reagentes		1,805	108,5
NH ₃ --- CH ₃ -Cl	3,395	1,812	108,6
[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	1,769	2,565	79,1
NH ₃ CH ₃ ⁺ ---Cl ⁻	1,602	2,764	73,4
Produtos	1,517		
M06-2X			
Reagentes		1,786	108,6
NH ₃ --- CH ₃ -Cl	3,075	1,795	108,9
[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	1,810	2,448	81,8
NH ₃ CH ₃ ⁺ ---Cl ⁻	1,556	2,790	72,0
Produtos	1,509		
HSEh1PBE			
Reagentes		1,784	108,7
NH ₃ --- CH ₃ -Cl	3,236	1,791	109,0
[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	1,790	2,481	80,6
NH ₃ CH ₃ ⁺ ---Cl ⁻	1,565	2,762	72,3
Produtos	1,502		

Tabela 3.2 - Parâmetros estruturais das diversas otimizações

Por observação da tabela podemos ver que não parece existir uma tendência relativa a cada funcional que leve a uma sobre ou subavaliação das distâncias, tendo estes previsões alternadas de conformação perante cada passo de reacção. Essa ausência de uma tendência é melhor observada fazendo uso dos gráficos seguintes, Figura 3.3, Figura 3.4, e Figura 3.5, onde podemos ver as representações gráficas das variações comprimento da ligação C-N, C-Cl e o ângulo formado entre os átomos de cloro, carbono e hidrogénio, demonstrando assim a inversão deste ângulo ao longo da coordenada reaccional.

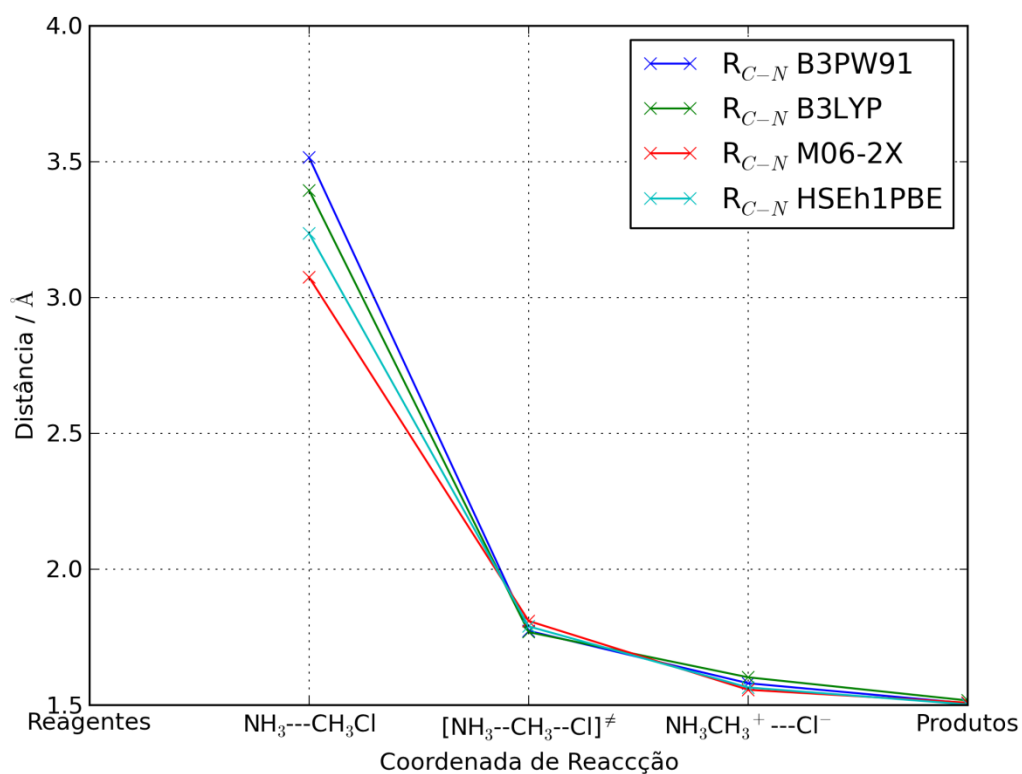


Figura 3.3 - Variação do comprimento C-N nos diferentes passos de reacção com diferentes funcionais

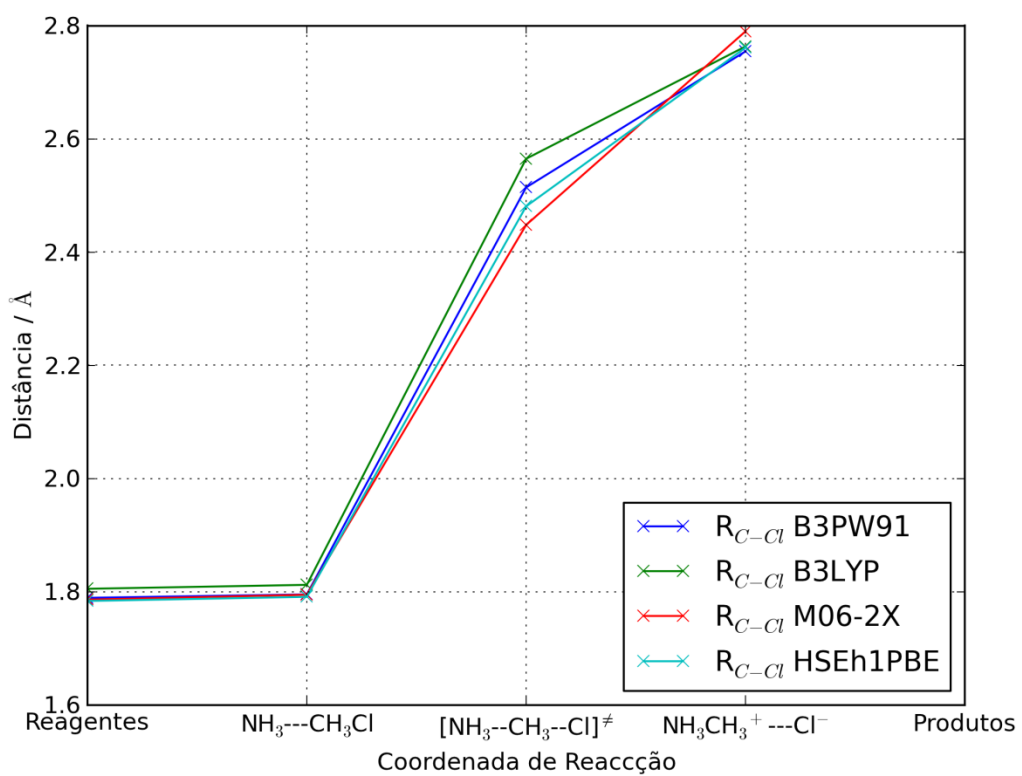


Figura 3.4 - Variação do comprimento C-Cl nos diferentes passos de reacção com diferentes funcionais

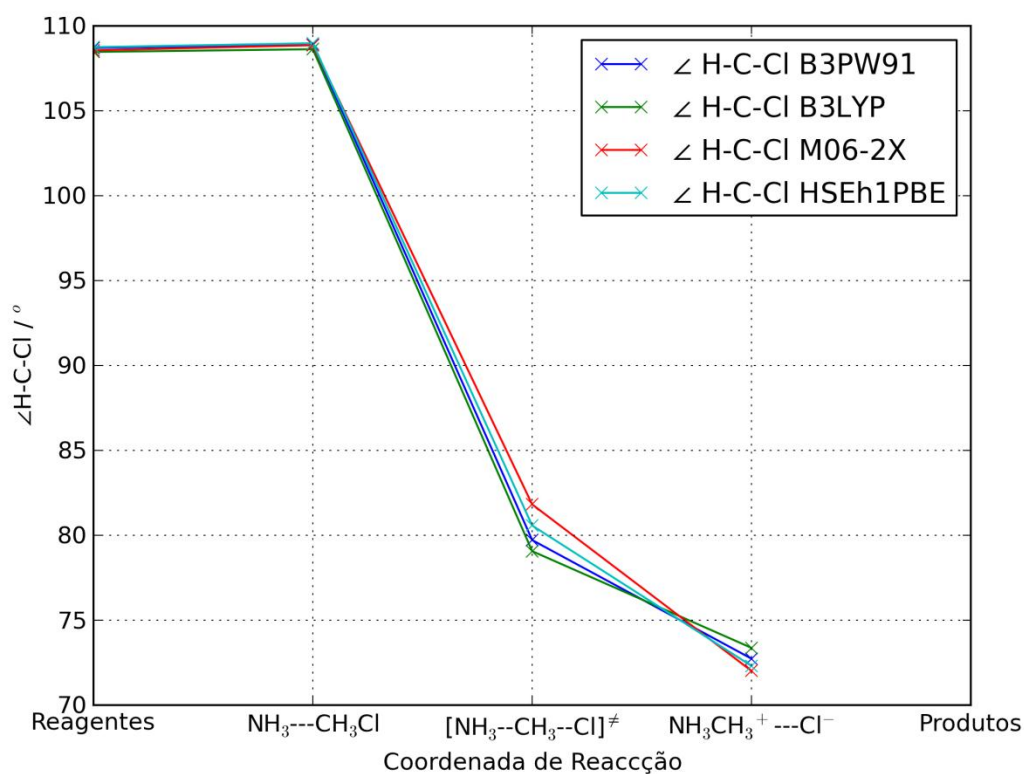


Figura 3.5 - Variação do ângulo H-C-Cl nos diferentes passos de reacção com diferentes funcionais

É então possível observar os resultados se distribuem equitativamente para o que consideramos ser o valor correcto, o valor médio dos diferentes funcionais. Sendo assim, toma precedência o funcional publicado previamente, apesar de mais estudos serem necessários para avaliar a qualidade de um dos funcionais para a determinação a que nos propomos fazer.

Com este fim em mente, foram também determinadas as energias de Gibbs de reacção em vácuo para todos os funcionais através da variação desta entre o passo final e inicial da reacção. A obtenção deste valor de ΔG_r seria já uma melhor aproximação, sendo que valores teóricos desta variação em vácuo podem ser calculados através de ciclos termodinâmicos de formação dos compostos que compõem a reacção. O valor teórico de variação da energia de Gibbs para esta reacção é de $111 \pm 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, como foi determinado por Castejon e Wiberg.[36] Os valores determinados foram então agrupados na Tabela 3.3.

	G / kcal.mol ⁻¹
B3PW91	
Reagentes	-556,546075
NH ₃ --- CH ₃ -Cl	-556,541587
[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-556,478628
NH ₃ CH ₃ ⁺ --- Cl ⁻	-556,479061
Produtos	-556,356909
B3LYP	
Reagentes	-556,636638
NH ₃ --- CH ₃ -Cl	-556,541587
[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-556,570935
NH ₃ CH ₃ ⁺ --- Cl ⁻	-556,570818
Produtos	-556,448125
M06-2X	
Reagentes	-556,53466
NH ₃ --- CH ₃ -Cl	-556,541587
[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-556,466694
NH ₃ CH ₃ ⁺ --- Cl ⁻	-556,470696
Produtos	-556,346337
HSEh1PBE	
Reagentes	-556,367727
NH ₃ --- CH ₃ -Cl	-556,362698
[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-556,302358
NH ₃ CH ₃ ⁺ --- Cl ⁻	-556,303639
Produtos	-556,1793

Tabela 3.3 - Energias de Gibbs obtidas

	ΔG_r / kcal.mol ⁻¹	Erro absoluto ΔG_r / kcal.mol ⁻¹
B3PW91	118,7	7,7
B3LYP	118,3	7,3
M06-2X	118,2	7,2
HSEh1PBE	118,2	7,2

Tabela 3.4 - Energias de Gibbs calculadas e erro absoluto associado

Na Tabela 3.5 podemos mais uma vez observar que não existem grandes diferenças aparentes entre os funcionais testados e para a reacção analisada. Isto deve-se à simplicidade e ao baixo número de átomos envolvidos na reacção em estudo, o que possivelmente não permitirá a progressão de erros associada aos diferentes métodos de cálculo e às diferentes aproximações que cada um destes funcionais faz, particularmente no que toca à energia de correlação e permuta.

Tendo em conta que não existem diferenças aparentes entre os resultados obtidos e não havendo mais parâmetros termodinâmicos encontrados na literatura, decidimos considerar o artigo publicado por Halls e Schlegel[14] em que estes fazem o estudo da reacção de Menshutkin em vácuo e dentro de nanotubos de carbono como a referência para este trabalho e subsequentemente dos resultados obtidos. A Tabela 3.5 organiza então esta comparação entre os valores determinados e os valores previamente conhecidos para a reacção de Menshutkin em vácuo usando B3PW91. Como seria de esperar, os valores determinados por nós usando o mesmo funcional e função de base são em tudo idênticos aos publicados previamente, pelo que os erros comparados para energia electrónica relativa e de Gibbs são exactamente zero. Mais uma vez devido à natureza da reacção e à sua simplicidade, foi possível obter estruturas finais extremamente semelhantes às publicadas, resultado que seria relativamente mais difícil de obter com reacções mais complicadas e superfícies de potencial de Born–Oppenheimer mais complexas.

Funcional	Erro médio $E_{\text{relativa}} / \text{kcal.mol}^{-1}$	$\Delta G_r / \text{kcal.mol}^{-1}$	Erro absoluto $\Delta G_r / \text{kcal.mol}^{-1}$
Baseline B3PW91	-	118,7	-
B3PW91	0,0	118,7	0,0
B3LYP	0,4	118,3	0,4
M06-2X	1,4	118,2	0,5
HSEh1PBE	0,7	118,2	0,5

Tabela 3.5 - Erros médios de energia electrónica relativa e de erro absoluto de energia de Gibbs

Esta comparação permitir-nos-ia mais tarde a comparação directa de resultados obtidos quer em vácuo como dentro de nanotubos de carbono com valores publicados, e por isso considerados como válidos para a reacção em estudo.

3.1.2. Confirmação do método seleccionado

Após a selecção do funcional considerámos que seria necessária a validação do método tendo em conta valores experimentais e não apenas valores teóricos de variação de energia de Gibbs em vácuo. Para esse fim, foi então calculada esta variação usando o método PCM para simulação dos efeitos de solvatação em água e de que maneira o funcional B3PW91 conseguiria prever o valor da variação da energia de Gibbs entre os produtos e reagentes.

Usando o procedimento referido na metodologia foram então determinadas as variações de energia de Gibbs de solvatação para cada reagente e produto envolvidos na reacção bem como a variação das variações de energia de Gibbs de solvatação, fechando assim o ciclo de solvatação, podendo então calcular-se ΔG_r em água.

B3PW91	CH₃Cl	NH₃	CH₃NH₃⁺	Cl⁻
E_{SCF} aq. / hartree	-500,0465644	-56,54197399	-96,28698044	-460,3284722
E_{SCF} g. / hartree	-500,0431522	-56,53519682	-96,18247508	-460,2174052
ΔG_{solv} / kcal.mol ⁻¹	-2,14120782	-4,252739939	-65,57815663	-69,69565882
$\delta\Delta G_{solv}$ / kcal.mol ⁻¹	-128,8798677			
ΔG_r g / kcal.mol ⁻¹	118,7			
ΔG_r aq / kcal.mol ⁻¹	-10,18			

Tabela 3.6 - Energias de solvatação e variação de energia de Gibbs em solução

Como podemos ver na Tabela 3.6, a ΔG_r em água baixa consideravelmente em relação à mesma variação em fase gasosa. Este abaixamento dá-se principalmente devido à estabilização pelo solvente dos produtos de reacção carregados, tornando a reacção termodinamicamente espontânea. O valor tabelado de ΔG_r em fase aquosa é de -34 ± 10 kcal.mol⁻¹[37], sendo que o nosso valor subestima consideravelmente a grandeza de ΔG_r , mantendo-se numa ordem de grandeza aproximada de diferença de energias livres de Gibbs em relação à diferença no vácuo.

3.2. Nanotubos de Carbono

Foi então realizado o teste de otimização dos diferentes nanotubos usando vários métodos QM, nomeadamente o método semi-empírico PM6 e o método DFT B3PW91 usando a base 3-21G*. A partir deste estudo foram retirados os parâmetros estruturais obtidos para cada variação de nanotubo, 6 ao todo, perfazendo 12 otimizações ao todo contanto com ambos os métodos usados para a otimização. É de referir que a nomenclatura seleccionada para a distinção de cada nanotubo é a do tipo de matriz de enrolamento do nanotubo seguido pelo seu comprimento não otimizado aproximado seleccionado quando este é desenhado. Sendo assim, existem para cada tipo de enrolamento de nanotubos 3 diferentes estruturas com a nomenclatura CNT(X,0) 13, CNT(X,0) 24 e CNT(X,0) 38. Os resultados estruturais estão então sumariados na Tabela 3.7, fazendo a comparação entre os valores de comprimento pré-otimização e pós otimização, bem como a distância média entre átomos de carbono na sua estrutura.

Comprimento / Å	R_{C-C} / Å	Comprimento total não otimizado / Å	Comprimento total otimizado / Å
PM6			
CNT(8,0)			
13	1,43	12,8	12,9
24	1,43	24,2	24,3
38	1,43	38,4	38,6
CNT(9,0)			
13	1,43	12,8	12,9
24	1,43	24,2	24,3
38	1,43	38,4	38,6
B3PW91/3-21G*			
CNT(8,0)			
13	1,42	12,8	12,8
24	1,42	24,2	24,1
38	1,41	38,4	38,4

CNT(9,0)			
13	1,43	12,8	12,8
24	1,42	24,2	24,2
38	1,42	38,4	38,4

Tabela 3.7 - Resultados estruturais de optimização de nanotubos param diferentes métodos QM

Podemos ver que existe uma diferença entre os comprimentos totais do nanotubo mediante o método de cálculo, sendo esta diferença o reflexo da variação do comprimento médio da ligação C-C no nanotubo. Isto advém da exactidão maior do método DFT, sendo que as estruturas iniciais são construídas de acordo com os valores esperados de comprimento de ligação C-C em nanotubos pelo Nanotube Modeler, pelo que uma maior proximidade à estrutura inicial denota uma maior exactidão do método em relação a estruturas. Aparte desta diferença de comprimento não são visíveis diferenças estruturais de maior entre os métodos usados, sendo que as maiores diferenças estarão nos valores energéticos determinados durante a optimização estrutural.

Os valores de energia electrónica totais para cada um dos nanotubos a testar foram então determinados durante a optimização estrutural dos nanotubos, sendo mais uma vez testados ambos os métodos computacionais de simulação. Foram também determinados os valores energéticos para a LUMO e a HOMO, sendo a sua diferença o valor de *band gap* determinado para cada nanotubo, de forma a entender o seu comportamento no que refere à polarizabilidade e de que forma esta é prevista por cada método de cálculo.

Comprimento / Å	$E_{\text{ele.}} / \text{kcal.mol}^{-1}$	$E_{\text{HOMO}} / \text{hartree}$	$E_{\text{LUMO}} / \text{hartree}$	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} / \text{eV}$
PM6				
CNT(8,0)				
13	968,7438699	-0,25293	-0,12973	3,35
24	1552,362958	-0,23953	-0,15163	2,39
38	2356,341727	-0,22968	-0,16591	1,74
CNT(9,0)				

13	966,5148638	-0,24285	-0,13723	2,87
24	1534,821351	-0,2292	-0,15958	1,89
38	2321,410108	-0,21538	-0,17684	1,05
B3PW91/3-21G*				
CNT(8,0)				
13	-2668316,315	-0,15036	-0,14290	0,20
24	-4570139,594	-0,15637	-0,14612	0,28
38	-7232705,579	-0,15642	-0,15346	0,08
CNT(9,0)				
13	-3001990,564	-0,15221	-0,14456	0,21
24	-5141634,084	-0,15790	-0,14814	0,27
38	-8137135,538	-0,16078	-0,15202	0,24

Tabela 3.8 - Resultados energéticos de optimização usando diferentes métodos QM

Não tendo encontrado valores para comparação dos valores calculados de *band gap* usando o método PM6, podemos, no entanto, afirmar que os valores obtidos são um pouco elevados no que concerne aos nanotubos (9,0), tendo em conta o seu comportamento esperado, sendo que os nanotubos de comportamento metálico, no que concerne à condução electrónica, a diferença entre as orbitais HOMO e LUMO é aproximadamente igual a zero. Já no que concerne aos nanotubos (8,0), o seu comportamento esperado é de semiconductor, pelo que a *band gap* esperada é à volta de 1 eV, variando aproximadamente entre 0,4 eV e 1,5 eV para diferentes tipos de semicondutores conhecidos, pelo que os valores obtidos são dentro do esperado para este tipo de nanotubo.

Já para os resultados da optimização dos nanotubos usando o método DFT, podemos ver, por comparação com dados publicados previamente que existe uma reprodução aproximada dos resultados publicados para o nanotubo de carbono (9,0), cujo valor de *band gap* é de 0,40 eV usando o método B3LYP/6-31G*[38]. É importante referir que o cálculo aqui referido foi realizado usando um nanotubo de comprimento 10 Å, estando assim relativamente perto dos valores determinados por nós, tendo sempre em conta que o funcional de DFT usado é diferente e a base de funções diferente também, pelo que as diferenças inerentes do método de cálculo

são suficientes para explicar a pequena diferença no valor determinado de *band gap*.

No que concerne aos nanotubos (8,0) e os *band gap* calculados destes usando este mesmo método, podemos ver que tal como no caso do cálculo com PM6, existe pouca diferença detectável entre os resultados de valor de *band gap* calculados para ambos os tipos de nanotubo. Podemos ver também que existiu um problema inultrapassável de otimização com o nanotubo (8,0), sendo que o seu valor de *band gap* é claramente um *outlier* tendo em conta o resto dos resultados.

Podemos ver os *band gap* comparados na Figura 3.6, sendo claramente visível o *outlier* referido anteriormente, bem como o aparente semelhança de comportamento entre os dois tipos de nanotubo ao longo dos diferentes comprimentos testados.

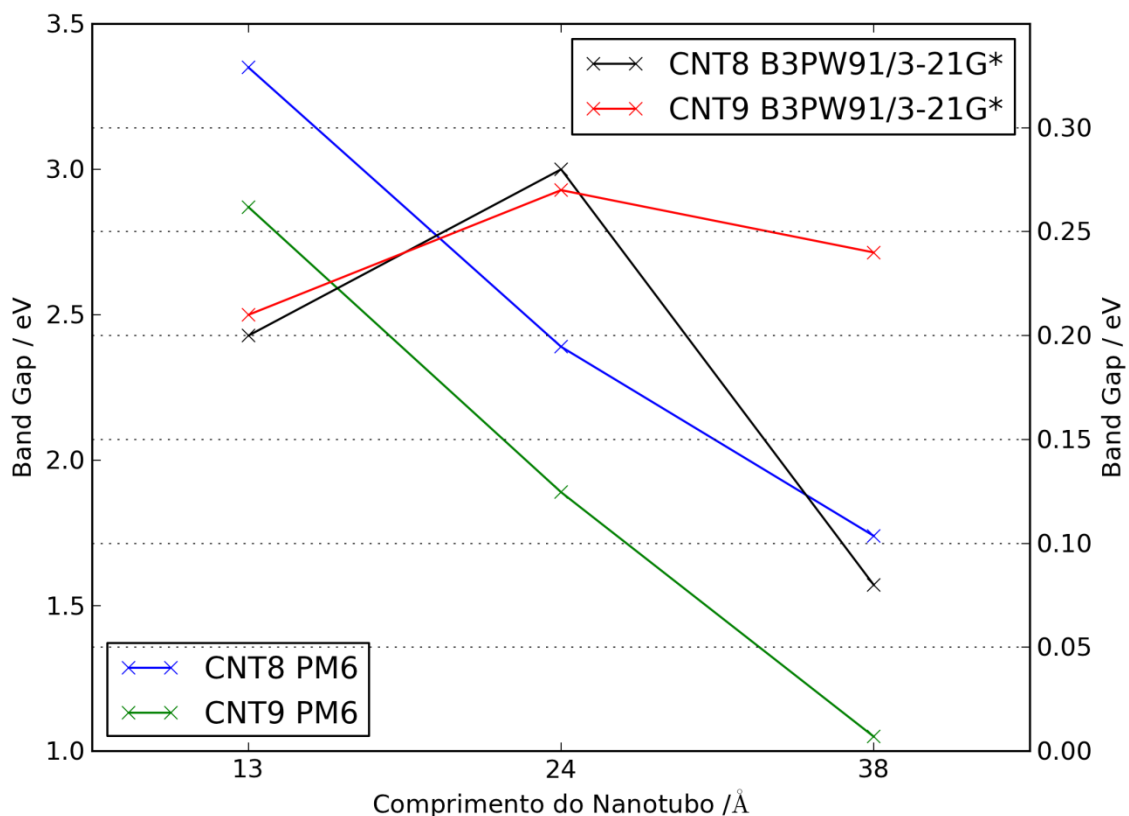


Figura 3.6 - *Band gap* para cada nanotubo, variando para os 3 comprimentos e métodos de cálculo

Os valores de energia e a sua variação com a mudança de nanotubo determinadas neste trabalho estão dentro do esperado. Apesar disto, os métodos progridem de forma oposta com o aumento do número de átomos, sendo que o PM6 tende a aumentar para valores mais altos com o aumento do comprimento enquanto que o DFT usado tende a diminuir para valores mais baixos com o aumento do comprimento do nanotubo. Podemos ver estas progressões na Figura 3.7 e também que, apesar dos problemas encontrados com a determinação DFT da estrutura mais otimizada e *band gap* do nanotubo (8, 0) de 38 Å, o seu valor de energia electrónica apresenta-se dentro do valor esperado tendo em conta a progressão e diferença entre os outros comprimentos do mesmo nanotubo com os nanotubos de (9, 0).

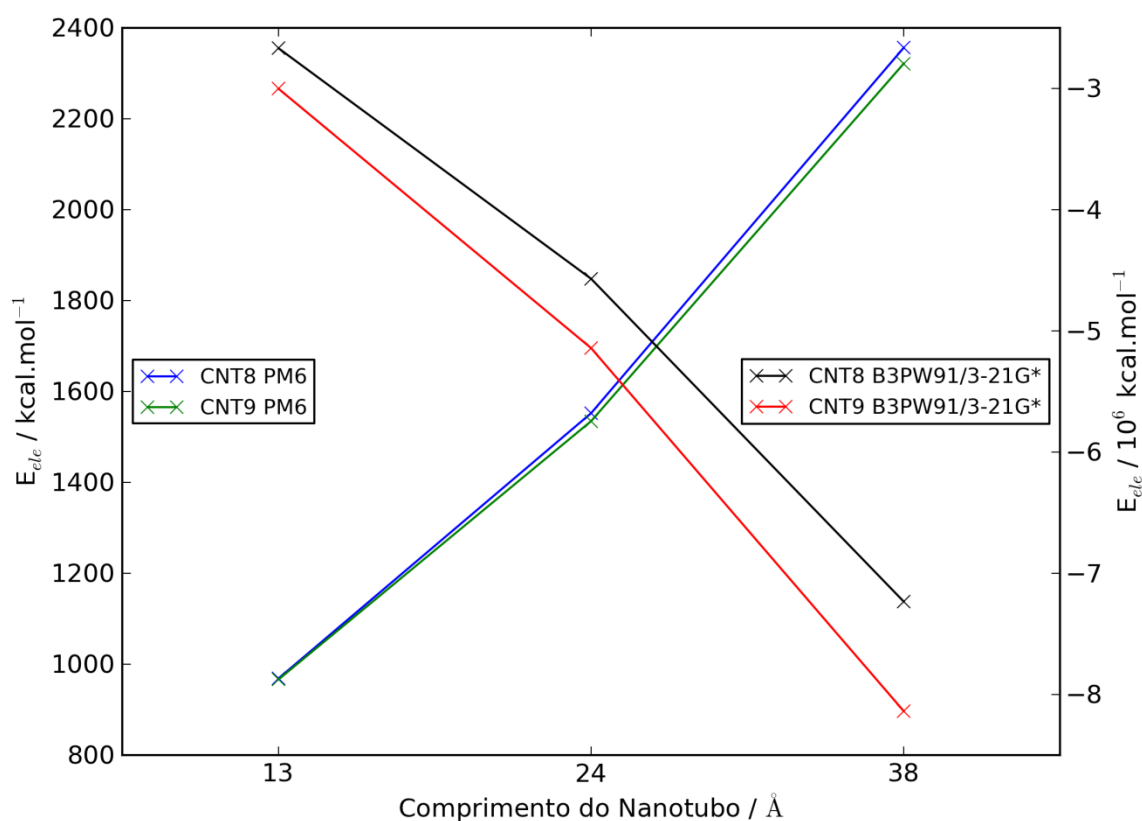


Figura 3.7 - Variação de energia electrónica para cada tipo de nanotubo e para ambos os métodos de cálculo

Podemos então concluir que o método DFT é claramente o método cujos resultados melhor reflectem os valores esperados, sendo que a incapacidade de ambos os métodos de diferenciar as características de condutividade dos nanotubos

poderá dificultar a comparação entre nanotubos do efeito de confinamento sobre a reacção de Menshutkin.

3.3. Reacção de Menshutkin em nanotubo de carbono

Terminados então os estudos dos intervenientes na reacção em estudo e no confinamento da mesma isoladamente, podemos-nos então debruçar sobre a questão a tratar com uma maior confiança sobre os métodos usados para a descrever.

Como foi já anteriormente descrito, a reacção pode ser dividida em 5 passos, reagentes, passo intermédio inicial, estado de transição, passo intermédio final e produtos de reacção. No entanto, e devido ao facto de neste caso os cálculos de densidade electrónica de cada passo incluírem o efeito do nanotubo sobre o valor da energia electrónica de cada passo, a construção de estruturas para os cálculos referentes aos reagentes e aos produtos será forçosamente diferente. Isto ocorre porque no caso da determinação destes passos em vácuo é possível separar os reagentes e produtos em dois cálculos diferentes, somando-se os valores de energia electrónica posteriormente e assegurando-se assim que não há interacção entre os reagentes ou produtos. Tal não é possível efectuar no caso da reacção em nanotubo pois essa soma contabilizaria duas vezes a energia electrónica do nanotubo, o que introduziria um erro por excesso nos valores determinados usando este método. Sendo assim, a melhor aproximação possível é distanciar os reagentes o mais possível dentro do nanotubo e otimizar a partir dessa estrutura inicial, aceitando os resultados mediante o posicionamento final dos reagentes em relação um ao outro e às extremidades do nanotubo. No entanto, isto revela-se impossível de realizar no que refere aos produtos de reacção devido à sua optimização progredir no sentido de estes se afastarem em direcção às extremidades.

No sentido de calcular os valores energéticos da reacção faltavam ainda algumas decisões a tomar de forma a tornar o cálculo possível. Uma decisão importante a tomar seria se durante o cálculo se optaria por fazer uma optimização total tanto do nanotubo como dos elementos da reacção. No entanto, esta optimização total levantaria vários problemas. Um deles é o custo computacional que este tipo de optimização teria, sendo que o número de átomos a otimizar nunca seria inferior a 137 átomos, um valor relativamente elevado que tornaria o

cálculo proibitivo à medida que os cálculos fossem progredindo para nanotubos de maior comprimento. Outro dos problemas seria que não se manteriam as mesmas condições para os diferentes passos da reacção dentro do mesmo nanotubo pois a estrutura deste variaria, não estabilizando esta variável. Apesar de estarmos a tentar prever o comportamento real da reacção confinada pelo nanotubo, o que implica também uma alteração da estrutura do nanotubo por influência da reacção, tivemos em conta que esta simulação não usa um nanotubo com um comprimento suficiente para simular a verdadeira influência das moléculas da reacção sobre ele, o que se traduziria numa influência demasiado grande sobre a estrutura de confinamento. Isto, mais uma vez, impossibilitaria uma comparação entre as energias relativas dos diferentes passos da reacção à medida que se varia o nanotubo que confina a reacção, pois a influência da reacção sobre a estrutura do nanotubo tenderia a diminuir à medida que progredíssemos para nanotubos de maior comprimento, maior número de átomos e, por isso, menos influenciável pelos átomos da reacção. O valor esperado de erro por influência das moléculas da reacção tenderia então a diminuir até estabilizar quando o limite teórico do comportamento real fosse alcançado, a partir do qual a mudança de número de átomos do nanotubo não fosse um factor determinante na optimização conjunta deste e das moléculas directamente envolvidas na reacção. Sendo assim, e tendo em conta estes factores de influência, decidimos então realizar os cálculos mantendo a estrutura do nanotubo estática, não permitindo variações deste mas melhorando assim a possibilidade de comparação do efeito de diferentes estruturas de nanotubos.

Para além deste factor seria ainda necessário decidir qual o modo de optimização a usar para as moléculas envolvidas na reacção, ou seja, se forçaríamos simetria ao longo do eixo pelo qual decorre a reacção ou se permitiríamos a optimização decorrer sem limitações espaciais, correndo o risco de as moléculas envolvidas na reacção perderem a orientação ao longo do comprimento do nanotubo, orientação que acreditamos ser a orientação pela qual a reacção ocorreria na realidade, quer por estabilização energética proveniente da deslocalização de carga promovida pelo nanotubo como por constrangimentos espaciais da parede do nanotubo. Apesar de estudos anteriores terem promovido esta simetria explicitamente, não permitindo que esta se perdesse, e de haver um custo computacional associado a uma optimização a todo o espaço das moléculas de reacção decidimos inicialmente testar os resultados sem forçar simetria, sendo

que isto nos permitiria estudar as frequências do resultado da optimização e assim, ao mesmo tempo, determinar, em conjunto com as energias relativas, se a estrutura se encontra ou não na coordenada de reacção e se esta corresponde a um mínimo absoluto ou a um mínimo local.

Sendo assim, e no caso da optimização das estruturas de reacção usando o método ONIOM, apenas são apresentados 4 passos de reacção, determinados mantendo a estrutura do nanotubo parada em relação às moléculas envolvidas na reacção e permitindo movimento em qualquer direcção de cada átomo. Podemos ver então na Tabela 3.9 os resultados destas optimizações:

CNT8				
		E (SCF) / ua	E (SCF) / kcal.mol ⁻¹	E relativa / kcal.mol ⁻¹
13 Å	Reagentes	-554,9113817	-348212,4411	2,73
	NH ₃ --- CH ₃ -Cl	-554,9157266	-348215,1676	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-554,8873112	-348197,3367	17,83
	NH ₃ CH ₃ ⁺ ---Cl ⁻	-554,8994349	-348204,9444	10,22
24 Å	Reagentes	-553,9578308	-347614,0784	-2,22
	NH ₃ --- CH ₃ -Cl	-553,9542909	-347611,8571	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-553,9031496	-347579,7654	32,09
	NH ₃ CH ₃ ⁺ ---Cl ⁻	-553,9611409	-347616,1556	-4,30
38 Å	Reagentes	-552,6073045	-346766,6097	1,21
	NH ₃ --- CH ₃ -Cl	-552,6092333	-346767,8200	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-552,5714456	-346744,1078	23,71
	NH ₃ CH ₃ ⁺ ---Cl ⁻	-552,6072133	-346766,5524	1,27
CNT9				
		E (SCF) / ua	E (SCF) / kcal.mol ⁻¹	E relativa / kcal.mol ⁻¹
13 Å	Reagentes	-554,9635496	-348245,1770	2,2
	NH ₃ --- CH ₃ -Cl	-554,9713048	-348250,0434	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-554,9416002	-348231,4035	18,6
	NH ₃ CH ₃ ⁺ ---Cl ⁻	-554,9679835	-348247,9593	2,08
24 Å	Reagentes	-554,0205797	-347653,4540	5,75
	NH ₃ --- CH ₃ -Cl	-554,0297482	-347659,2073	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-553,9784842	-347627,0386	32,17
	NH ₃ CH ₃ ⁺ ---Cl ⁻	-554,0255252	-347656,5573	2,65
38 Å	Reagentes	-552,7223545	-346838,8047	-1,83
	NH ₃ --- CH ₃ -Cl	-552,7194423	-346836,9772	0,00

$[\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{-Cl}]^\ddagger$	-552,687669	-346817,0392	19,94
$\text{NH}_3\text{CH}_3^+ \text{---Cl}^-$	-552,7158048	-346834,6947	2,28

Tabela 3.9 - Resultados de optimização pelo método ONIOM sem simetria forçada

A tabela acima agrupa os resultados por tipo de nanotubo e coordenada de reacção, podendo assim determinar-se as energias relativas de cada passo de reacção. Para uma mais fácil avaliação dos resultados obtidos podemos fazer uma representação gráfica igual à anteriormente feita para o teste de diferentes funcionais, onde as energias relativas são representadas em função dos diferentes passos de reacção. Este gráfico está então representado na Figura 3.8.

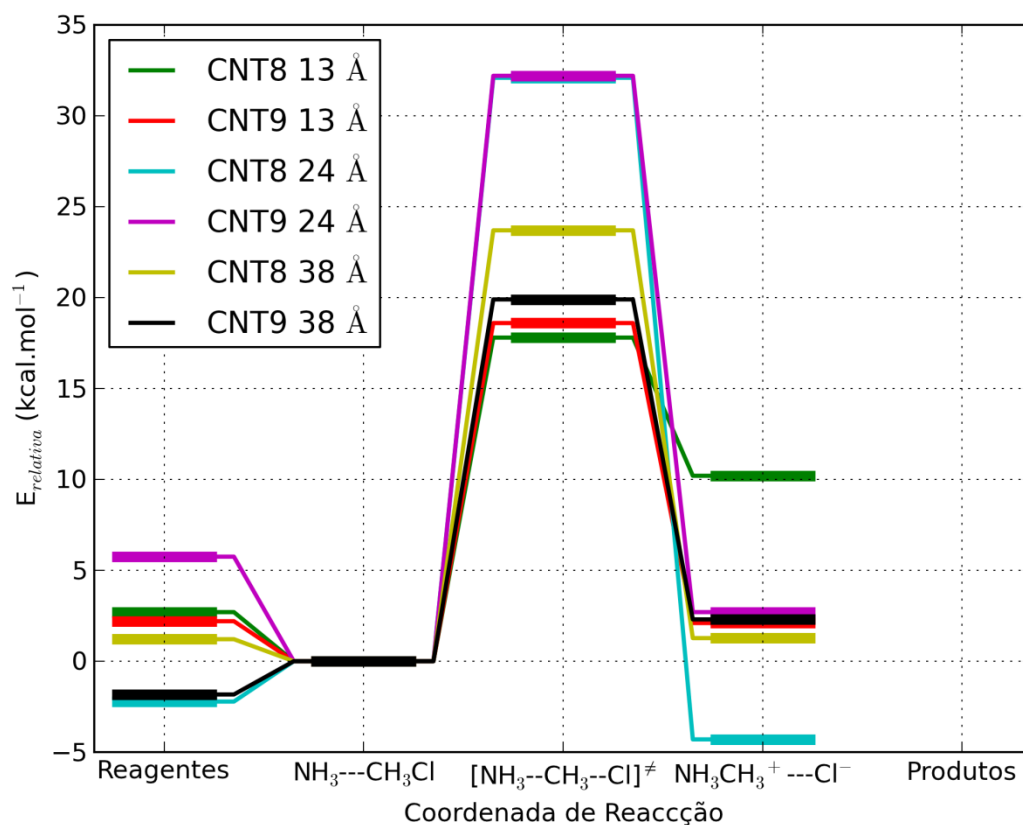


Figura 3.8 - Energias relativas em função da coordenada de reacção em diferentes nanotubos

Apresenta-se então agora a possibilidade de discutir o ónus do trabalho, o efeito do confinamento sobre a reacção de Menshutkin. No entanto, e devido ao facto de estarmos a usar um método não validado para a determinação do efeito do

confinamento surge a necessidade de discutir primeiro a validade do método na determinação a que nos propomos a fazer.

De forma a justificar a validade do método seria necessário verificar algum tipo de tendência de variação de energias relativas à medida que se varia o meio de confinamento. Para este fim foram então representados os resultados em pares de nanotubos do mesmo comprimento, de forma a entender se haveria ou não diferença de energias relativas mediante o tipo de nanotubo usado. Foi também representada a progressão dos valores relativos obtidos, para um mesmo tipo de nanotubo, de diferentes comprimentos do mesmo, para assim permitir a avaliação de eventuais tendências com a variação do comprimento, tendências essas que se esperavam que fossem de aumento de influência do nanotubo, esperando-se depois um tecto máximo quando se alcançasse o limite de comprimento a partir do qual a variação deste não alterasse os resultados de forma visível. Da Figura 3.9 à Figura 3.13 estão então representados os gráficos discutidos acima.

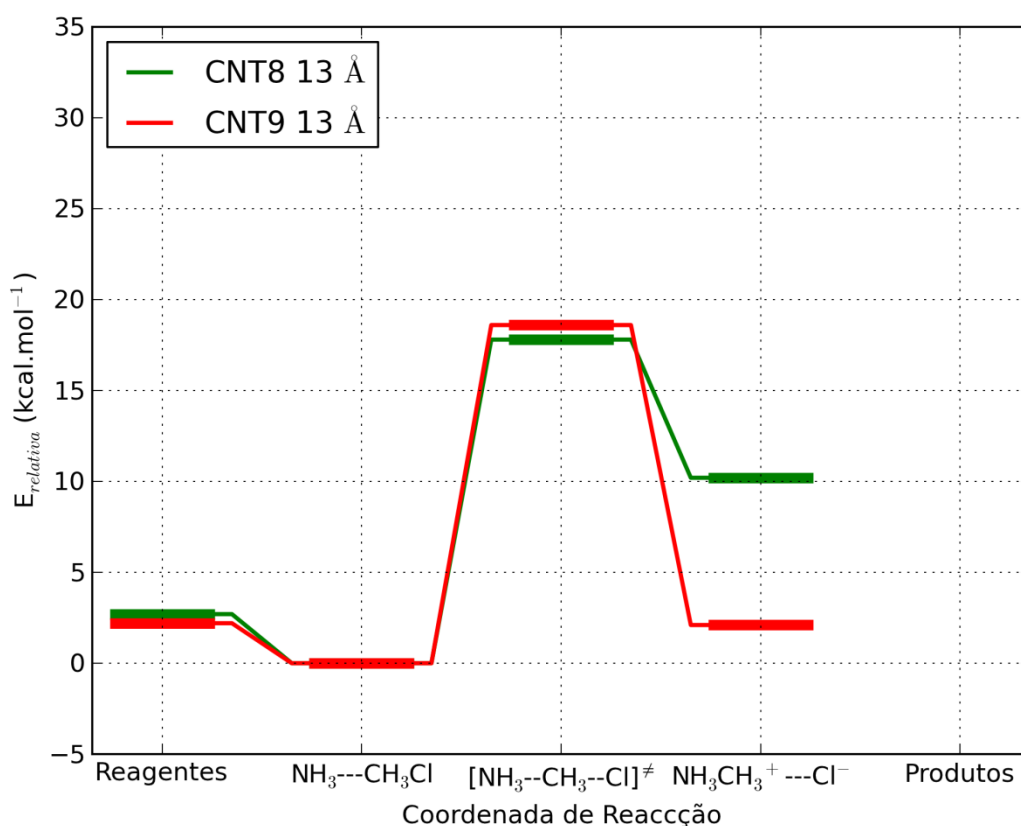


Figura 3.9 - Energias relativas em função da coordenada de reacção para CNT8 13 e CNT9 13

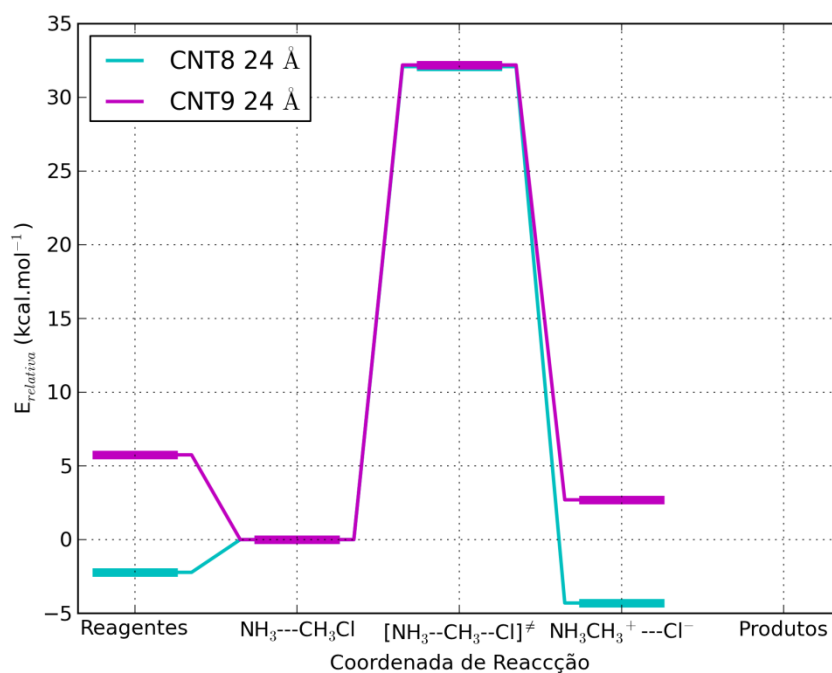


Figura 3.10 - Energias relativas em função da coordenada de reacção para CNT8 24 e CNT9 24

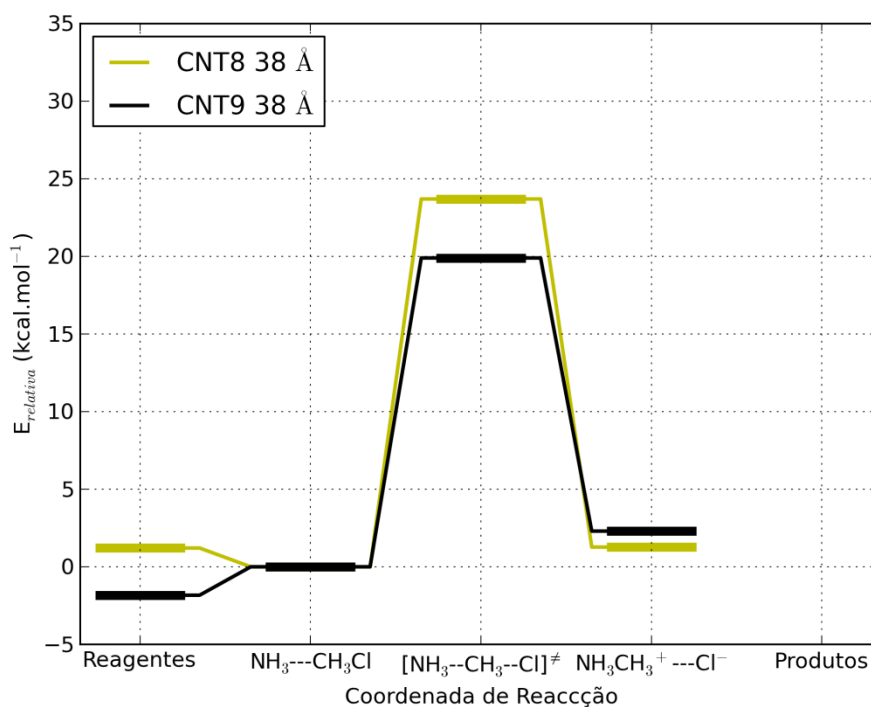


Figura 3.11 - Energias relativas em função da coordenada de reacção para CNT8 38 e CNT9 38

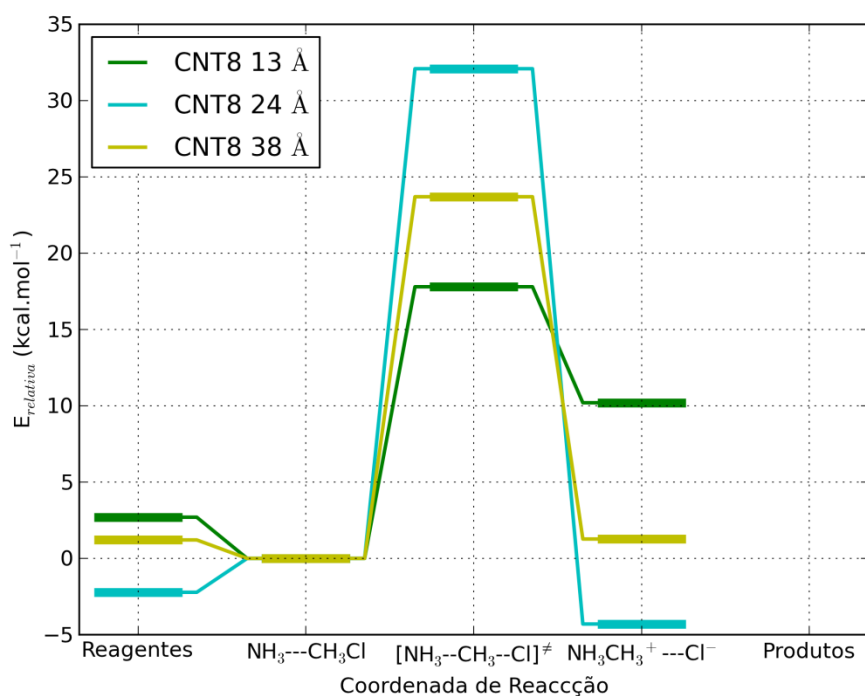


Figura 3.12 - Energias relativas em função da coordenada de reacção para CNT8 nos vários comprimentos testados

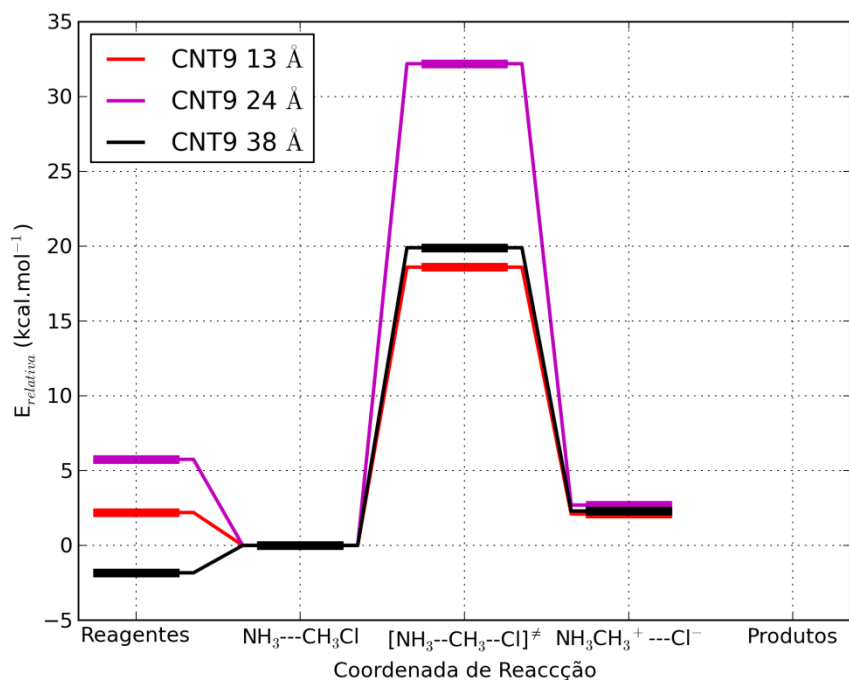


Figura 3.13 - Energias relativas em função da coordenada de reacção para CNT9 nos vários comprimentos testados

Como podemos ver por observação das figuras, não existe um padrão de comportamento observável. Enquanto que a energia relativa do estado de transição do par CNT8 e CNT9 de 13 Å não existem diferenças visíveis, o passo seguinte da reacção demonstra já uma estabilização maior do complexo formado pelos produtos com o momento dipolar alinhado. Sendo que este é apenas o primeiro resultado a ser discutido, existiria ainda a possibilidade deste comportamento ser emulado pelos restantes pares de nanotubos de comprimento igual. No entanto, e por observação da Figura 3.10, podemos ver que este comportamento não é repetido pelo par de nanotubos de comprimento igual a 24 Å. Estes apresentam um estado de transição com energia relativa semelhante, sendo que no complexo $\text{NH}_3\text{CH}_3^+ \cdots \text{Cl}^-$ o comportamento evidenciado antes não é repetido, ocorrendo curiosamente o inverso, havendo uma maior estabilização induzida pelo nanotubo (8,0). Já no que toca ao par de nanotubos de comprimento 38 Å existe, mais uma vez, uma dinâmica inteiramente nova na sua comparação, onde o complexo formado pelos produtos de reacção é estabilizado aproximadamente na mesma grandeza para ambos os tipos de nanotubo, enquanto que o estado de transição apresenta já uma diferença na estabilização induzida pelo confinamento, onde o nanotubo (9,0) estabiliza mais que o nanotubo (8,0).

Ainda assim, e apesar dos resultados dos pares de nanotubos não apresentarem um padrão reconhecível como efeito do tipo de nanotubo, existia também a possibilidade de, por problemas principalmente relacionados com diferenças energéticas no ponto de referência pelo qual se baseiam as restantes energias, esta falta de um padrão de comportamento não ser reflectido dentro das energias relativas determinadas para um mesmo tipo de nanotubo, fosse ele (8,0) ou (9,0). De forma a tentar detectar esses comportamentos considere-se então a Figura 3.12 e a Figura 3.13, para o nanotubo de carbono (8,0) e (9,0) respectivamente. Como é possível ver, mais uma vez não é visível um padrão de comportamento através dos diferentes passos de reacção, onde esse padrão se reflectiria numa manutenção da ordem de estabilização entre os nanotubos. Para o CNT8, por exemplo, é visível uma maior estabilização pelo nanotubo de 24 Å no primeiro passo de reacção, sendo a ordem de estabilização invertida quando se observam as energias do estado de transição. Mais uma vez, e olhando agora para os produtos de reacção, há novamente uma inversão da ordem entre eles, passando mais uma vez o nanotubo de 24 a oferecer uma maior estabilização, o que torna impossível

qualquer tipo de conclusão relativamente à estabilização oferecida pelos nanotubos, especialmente quando se esperava pelo menos um padrão de comportamento com a variação de comprimento do nanotubo, mantendo o tipo de nanotubo e, esperava-se, mantendo assim o comportamento no que concerne à condutividade eléctrica do nanotubo. No entanto, esse comportamento não é observado, mesmo no que concerne à progressão de comprimento para o CNT9, onde podemos ver uma alternância entre que comprimento de nanotubo que oferece uma melhor estabilização.

No que concerne à causa desta falta de tendência de comportamento, a resposta, a nosso ver, baseia-se em dois factores com maior influência; uma, e talvez a mais influente, é o facto de o método ONIOM não parecer ser adequado a reacções onde as interacções entre as camadas variam mediante o passo de reacção, sendo que a segunda é o facto de as optimizações realizadas serem optimizações com liberdade total dentro do espaço de confinamento do nanotubo, no que poderia ser visto como uma abordagem ingénua à capacidade de previsão de simetrias correctas ao longo de uma reacção claramente confinada espacialmente. Podemos observar este confinamento e subsequente alinhamento na Figura 3.14, onde o raio de van der Waals é usado para demonstrar o confinamento induzido pela introdução da reacção no interior do nanotubo.

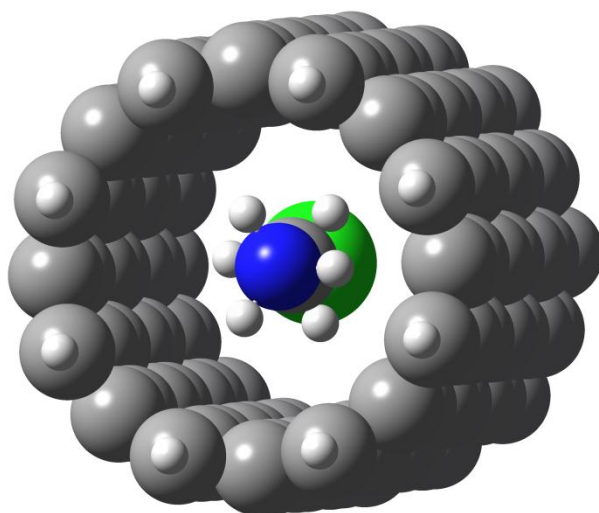


Figura 3.14 - Confinamento visível conferido pelo raio de van der Waals dos átomos

O segundo problema gerou principalmente uma dificuldade em ter uma repetibilidade nos resultados e na simetria dos mesmos ao longo do eixo onde se sabe decorrer a reacção. Isto dificulta a comparação de pares de coordenadas de reacção para dois nanotubos diferentes, havendo casos, principalmente no complexo formado pelos reagentes com o momento dipolar alinhado, em que a amina se desvia do eixo da reacção e se direcciona para a parede do nanotubo. Este problema de alinhamento é visível num dos resultados de optimização dos reagentes com o momento dipolar alinhado, demonstrado na Figura 3.15.

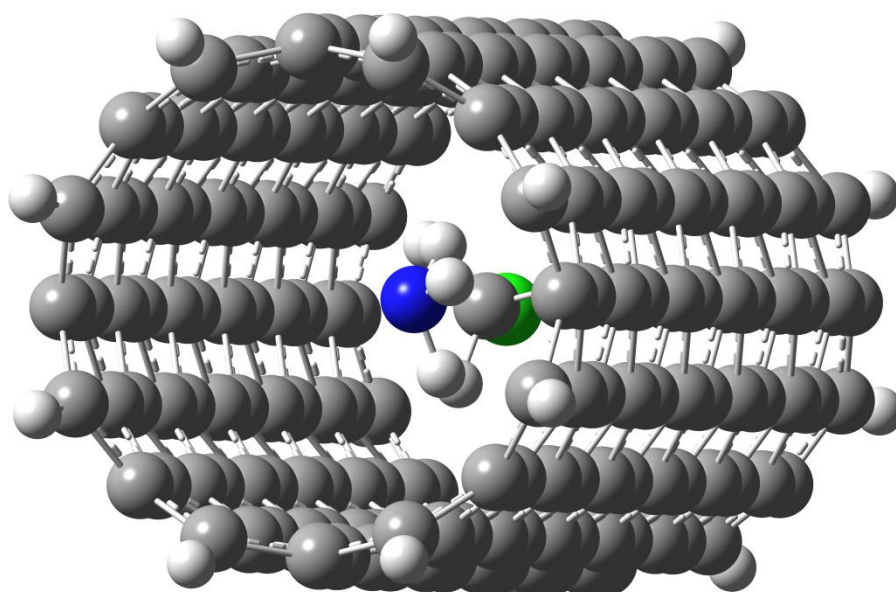


Figura 3.15 - Desalinhamento do amoníaco em relação ao eixo ao longo da qual a reacção decorre

Apesar deste tipo de resultado alcançar objectivamente convergência pelo método de SCF, sabemos por estudo da reacção que tais estruturas não fazem parte do progresso da reacção ao longo do seu eixo. Esta dificuldade em obter resultados concordantes com o conhecimento empírico anterior é também um indicativo da incapacidade do próprio método em determinar correctamente a superfície de potencial de Born-Oppenheimer da reacção, apesar de a obtenção de mínimos locais não ser obrigatoriamente um reflexo dessa incapacidade. No entanto, e devido à extensa variedade de estruturas iniciais testadas de forma a tentar ultrapassar a obtenção destes mínimos locais, a incapacidade do método ONIOM para determinar as energias desta reacção foi-se tornando uma ideia cada vez mais forte.

No entanto, seria necessário testar ainda a influência sobre os resultados obtidos da optimização sem forçar simetria ao longo da coordenada de reacção. Para este fim foram realizadas novas optimizações para todos os tipos de nanotubo, tendo o cuidado das estruturas iniciais serem definidas usando uma matriz Z, não permitindo às moléculas saírem do eixo pelo qual se sabe que decorre a reacção. Devido aos problemas em manter as estruturas na coordenada de reacção, decidimos a partir deste passo ignorar o passo inicial, passando a determinar apenas as energias cruciais para a reacção, ou seja, os 3 passos intermédios de reacção. Podemos ver na Tabela 3.10 os resultados energéticos obtidos usando este método de cálculo.

CNT8				
		E (SCF) / ua	E (SCF) / kcal.mol ⁻¹	E relativa / kcal.mol ⁻¹
13 Å	NH ₃ -CH ₃ Cl	-554,9832766	-348257,5559	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-554,9337364	-348226,4689	31,09
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	-554,9928732	-348263,5779	-6,02
24 Å	NH ₃ -CH ₃ Cl	-554,037179	-347663,8702	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-554,0173599	-347651,4335	12,44
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	-554,0556392	-347675,4541	-11,58
38 Å	NH ₃ -CH ₃ Cl	-552,7509521	-346856,7499	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-552,71996911	-346837,3078	19,44
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	-552,7386878	-346849,0540	7,70
CNT9				
		E (SCF) / ua	E (SCF) / kcal.mol ⁻¹	E relativa / kcal.mol ⁻¹
13 Å	NH ₃ -CH ₃ Cl	-555,0202044	-348280,7284	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-555,013942	-348276,7987	3,93
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	-555,0154311	-348277,7332	3,00
24 Å	NH ₃ -CH ₃ Cl	-554,1022139	-347704,6803	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-554,0733531	-347686,5698	18,11
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	-554,0989228	-347702,6151	2,07
38 Å	NH ₃ -CH ₃ Cl	-552,8442378	-346915,2877	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-552,7948434	-346884,2922	31,00
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	-552,8366448	-346910,5230	4,76

Tabela 3.10 - Resultados de optimização pelo método ONIOM com simetria ao longo do eixo da reacção

Podemos ver já por observação directa dos valores que existe uma melhor manutenção de comportamento ao longo dos nanotubos quando a simetria é forçada ao longo da coordenada de reacção, assegurando assim que pelo menos a

superfície de Born-Oppenheimer em que estamos a fazer as variações é a correcta, cuja superfície engloba os 3 pontos determinados na optimização. Podemos ver na Figura 3.16 as energias relativas representadas graficamente para todos os casos testados. Estes mesmos resultados serão depois discutidos após mais um pouco de discussão, inclusive por comparação com outros resultados.

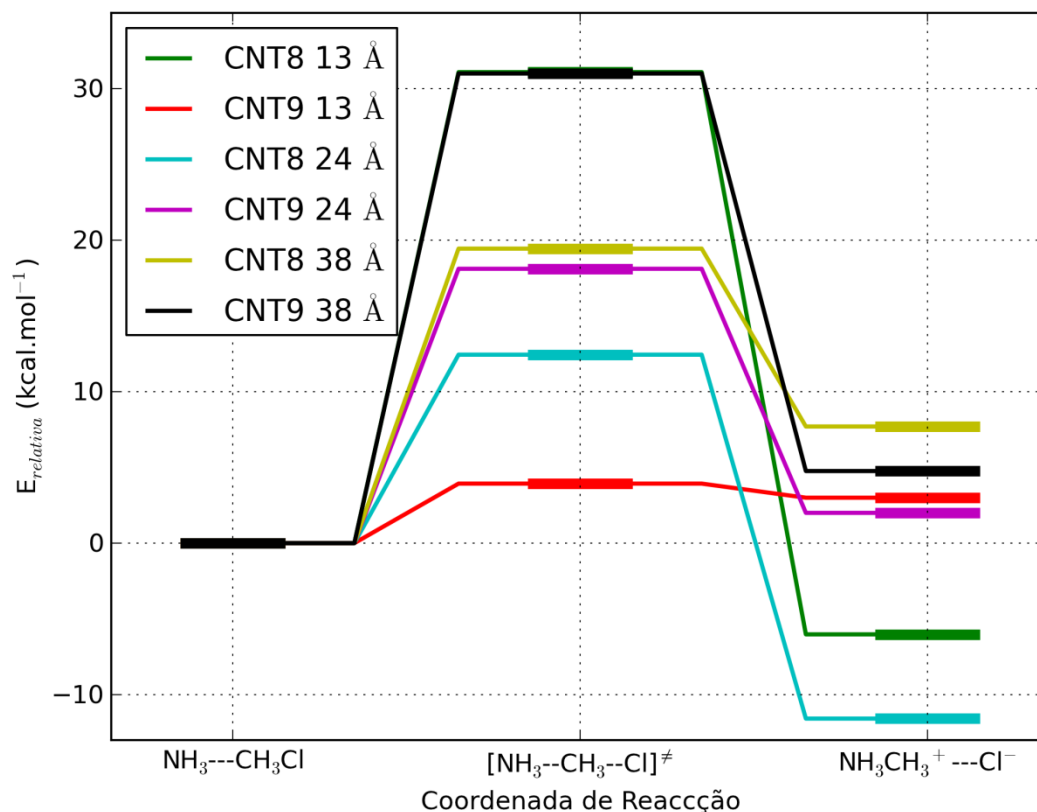


Figura 3.16 - Energias relativas em função da coordenada de reacção em diferentes nanotubos calculadas forçando simetria

No entanto, o único método de determinação da estrutura do estado de transição que o *software* permite usar em conjunto com a matriz Z, de forma a impedir o movimento do nanotubo e permitir assim a comparação entre os valores extrapolados, é a optimização para um ponto de sela usando o algoritmo de Berny, mais especificamente na vertente que apenas permite o fornecimento de uma estrutura a partir da qual o ponto de sela é determinado. Ao contrário das outras implementações deste algoritmo, “QST2” e “QST3”, que permitem o fornecimento de duas e três estruturas da reacção, respectivamente, e cujo funcionamento é mais facilitado exactamente por essas estruturas serem fornecidas no início da optimização, o método usado, “TS” possui bastantes limitações no que concerne à

estrutura que inicialmente pode ser fornecida, resultando em erros de optimização e incapacidade de previsão do estado de transição da reacção. Sendo assim, foi necessário usar a *keyword* “NoEigenTest”, cuja função é relaxar as condições de posição do ponto inicial na superfície de Born-Oppenheimer testadas que, não usando esta opção, fariam com que fosse impossível determinar as estruturas do estado de transição confinado. No entanto, o uso desta opção condiciona os resultados obtidos pois passa a existir o real risco de a optimização tender para um máximo local. De forma a entender se existe realmente este problema com os resultados obtidos, decidimos então observar a variação dos parâmetros estruturais resultantes das optimizações. Os resultados dessa observação estão então descritos na Tabela 3.11.

CNT8						
		$R_{C-N} / \text{Å}$	$R_{C-Cl} / \text{Å}$	$R_{C-H} / \text{Å}$	$R_{N-H} / \text{Å}$	$\angle H-C-Cl / ^\circ$
13	NH ₃ -CH ₃ Cl	3,9597	1,7893	1,0798	1,0146	110,2462
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	1,9851	2,3512	1,0652	1,0159	87,2290
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	1,5146	3,2348	1,0766	1,0248	70,1847
24	NH ₃ -CH ₃ Cl	4,2670	1,7819	1,0802	1,0130	110,3028
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	2,0902	2,2770	1,0658	1,0160	91,3047
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	1,5152	3,2630	1,0770	1,0249	70,2115
38	NH ₃ -CH ₃ Cl	4,01885	1,7897	1,0802	1,0147	110,1223
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	2,0718	2,2901	1,0658	1,0158	90,5859
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	1,5159	3,2012	1,0771	1,0246	70,1557
CNT9						
		$R_{C-N} / \text{Å}$	$R_{C-Cl} / \text{Å}$	$R_{C-H} / \text{Å}$	$R_{N-H} / \text{Å}$	$\angle H-C-Cl / ^\circ$
13	NH ₃ -CH ₃ Cl	3,4656	1,8027	1,0888	1,0186	108,9474
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	1,5313	3,0863	1,0855	1,0281	71,3563
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	1,5307	3,1147	1,0859	1,0282	71,4351
24	NH ₃ -CH ₃ Cl	3,5633	1,8036	1,0891	1,0187	108,9276
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	2,0484	2,3195	1,0776	1,0205	89,2956
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	1,5308	3,1234	1,0861	1,0282	71,4048
38	NH ₃ -CH ₃ Cl	3,5544	1,8021	1,0891	1,0186	108,9370
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	1,9216	2,4044	1,0780	1,0203	84,9432
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	1,5316	3,0897	1,0861	1,0279	71,4010

Tabela 3.11 - Resultados estruturais de optimização pelo método ONIOM forçando simetria no eixo de reacção

Podemos ver na Figura 3.17 que existe uma clara variação da distância C-N para o nanotubo (9, 0) de 13 Å, sendo que este progrediu para a conformação seguinte nos passos de reacção, sendo que na Figura 3.18 o mesmo é visível para a distância C-Cl, que no geral progride para o afastamento visível nos produtos, mantendo uma distância à volta de 2,3 Å no estado de transição para todos os nanotubos, excepto no caso do CNT (9, 0) de 13 Å. O mesmo é possível ver na Figura 3.19, onde podemos ver que os ângulos progredem todos de uma maneira semelhante, exceptuando o caso acima referido que adopta a conformação semelhante à do último passo estudado.

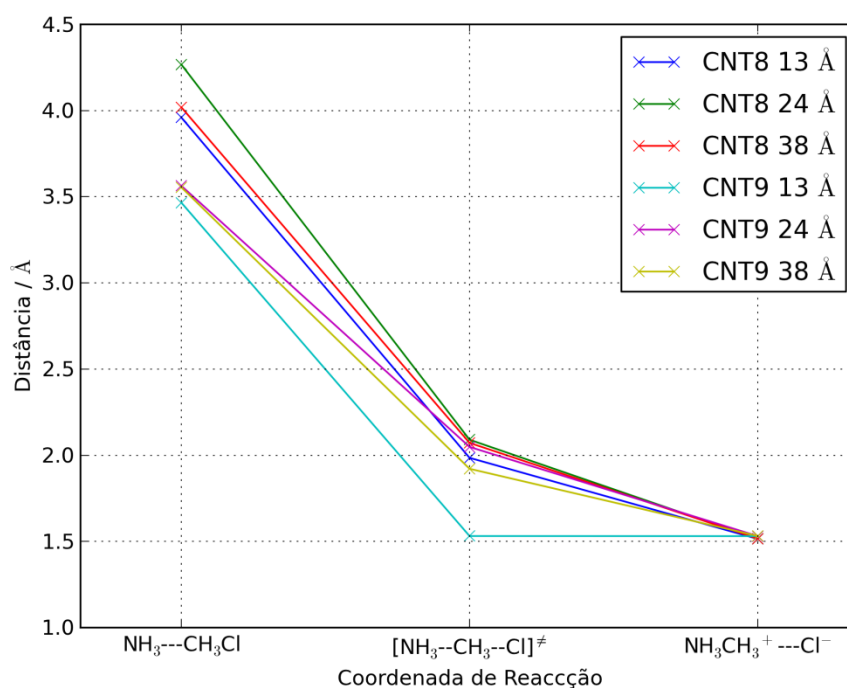


Figura 3.17 - Variação do comprimento C-N nos diferentes passos de reacção confinados por diferentes nanotubos

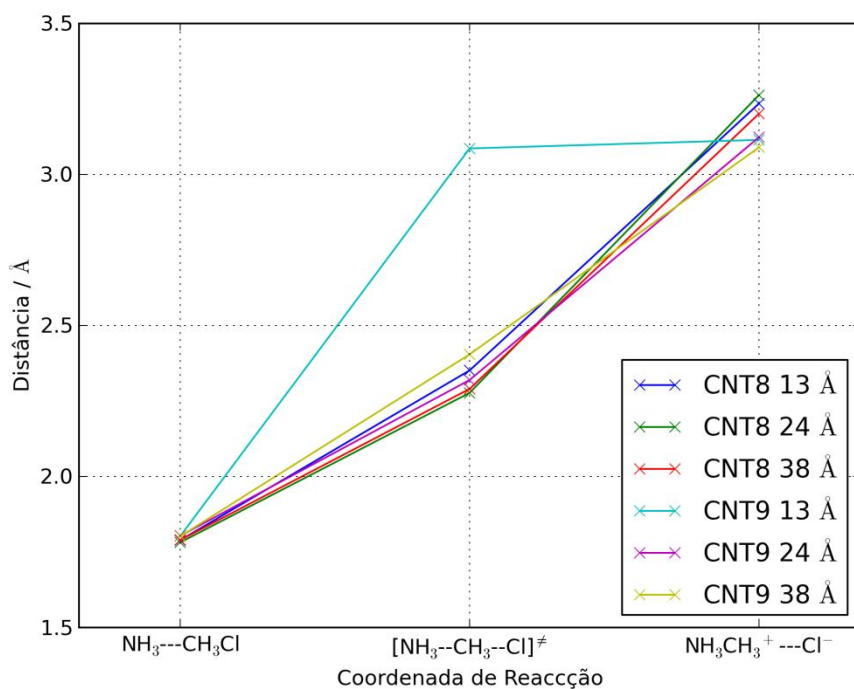


Figura 3.18 - Variação do comprimento C-Cl nos diferentes passos de reacção confinados por diferentes nanotubos

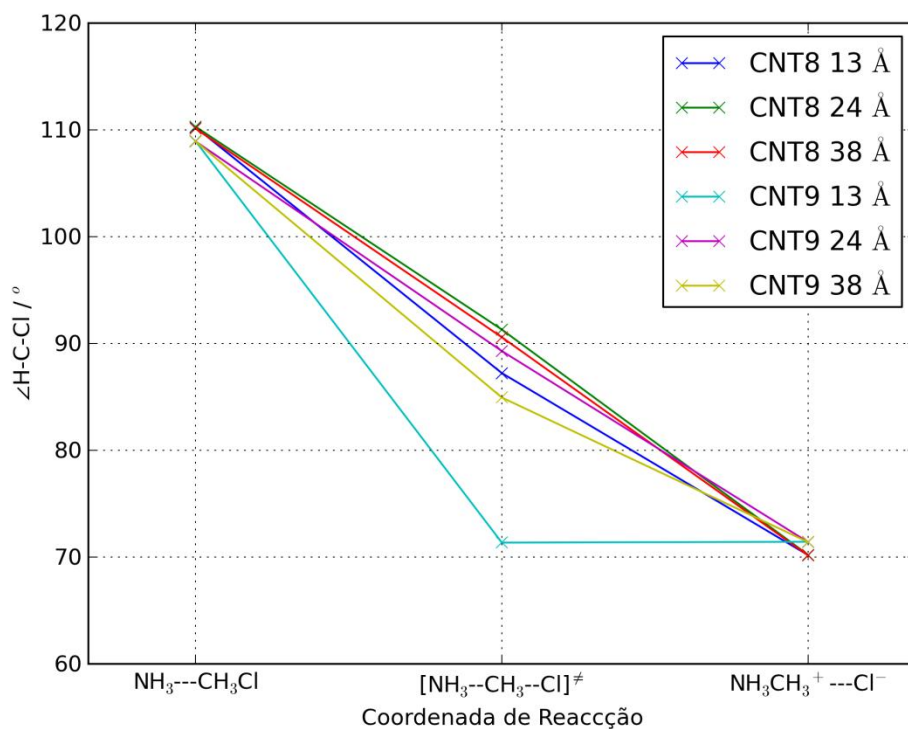


Figura 3.19 - Variação do ângulo H-C-Cl nos diferentes passos de reacção confinados por diferentes nanotubos

Sendo assim, e tendo em conta os problemas obtidos quer com a obtenção de resultados concordantes quer para optimização total quer para optimização facilitada por matriz Z para o estado de transição, decidimos realizar uma determinação de energia do estado de transição sem optimização. Isto permitir-nos-á então comparar os valores obtidos, que, apesar de provenientes de estruturas não optimizadas para o nanotubo onde se encontram, reflectem uma boa aproximação estrutural ao passo intermédio da reacção em vácuo, com os valores provenientes da optimização, dando-nos assim uma melhor noção da validade do resultado anterior. Os resultados obtidos estão explanados na Tabela 3.12.

CNT8				
		E (SCF) / ua	E (SCF) / kcal.mol ⁻¹	E relativa / kcal.mol ⁻¹
13 Å	NH ₃ -CH ₃ Cl	-554,9832766	-348257,5559	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-554,92457692	-348220,7213	36,83
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	-554,9928732	-348263,5779	-6,02
24 Å	NH ₃ -CH ₃ Cl	-554,037179	-347663,8702	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-554,0126077	-347648,4515	15,42
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	-554,0556392	-347675,4541	-11,58
38 Å	NH ₃ -CH ₃ Cl	-552,7509521	-346856,7499	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-552,71178163	-346832,1701	24,58
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	-552,7386878	-346849,0540	7,70
CNT9				
		E (SCF) / ua	E (SCF) / kcal.mol ⁻¹	E relativa / kcal.mol ⁻¹
13 Å	NH ₃ -CH ₃ Cl	-555,0202044	-348280,7284	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-554,92418239	-348220,4737	60,25
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	-555,0154311	-348277,7332	3,00
24 Å	NH ₃ -CH ₃ Cl	-554,1022139	-347704,6803	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-554,07322636	-347686,4903	18,19
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	-554,0989228	-347702,6151	2,07
38 Å	NH ₃ -CH ₃ Cl	-552,8442378	-346915,2877	0,00
	[NH ₃ -CH ₃ -Cl] [‡]	-552,76455915	-346865,2885	50,00
	NH ₃ -CH ₃ ⁺ Cl ⁻	-552,8366448	-346910,5230	4,76

Tabela 3.12 - Resultados de optimização pelo método ONIOM e *single point* do estado de transição

Podemos ver imediatamente pela Figura 3.20 e pela Figura 3.21, a uma primeira observação, que as energias relativas em nanotubo de carbono (8, 0) são em tudo semelhantes, com ou sem optimização dos estados de transição. Isto leva então a que, neste caso, podemos determinar que o método usado para optimização

é insuficiente para uma determinação correcta quer das estruturas quer das energias de interacção entre as moléculas envolvidas na reacção e confinadas pelo nanotubo.

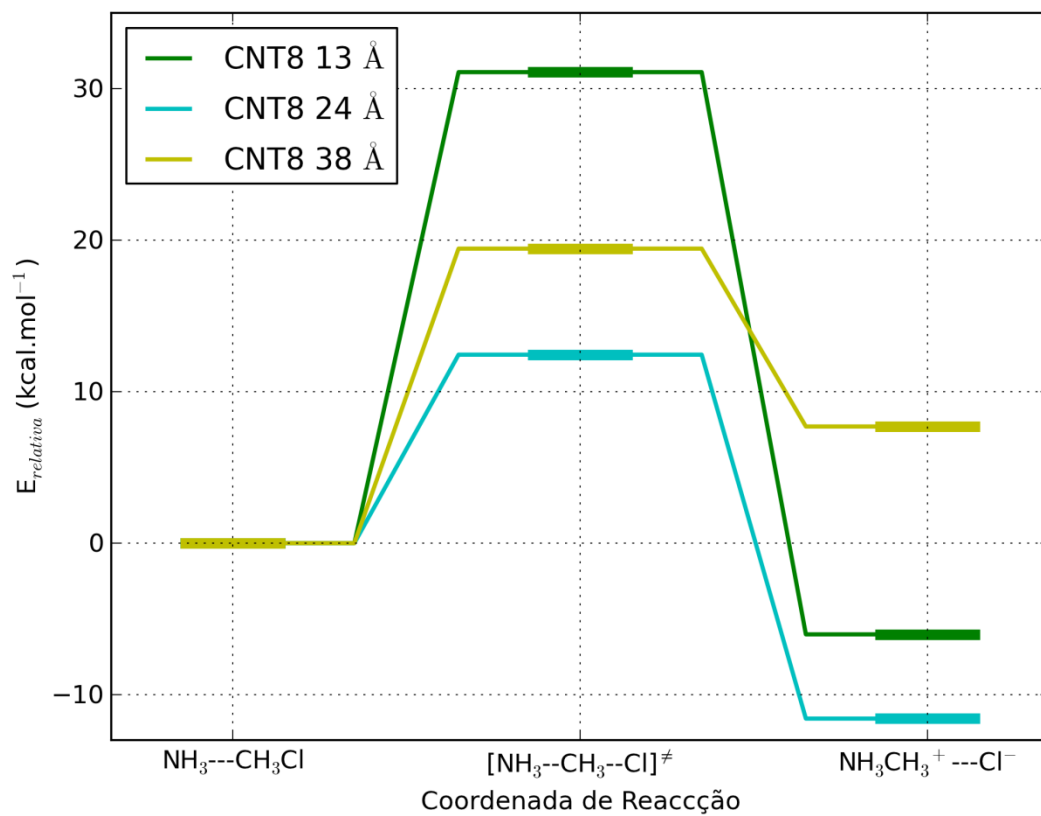


Figura 3.20 - Energias relativas para CNT8 após optimização com ONIOM e usando TS para estado de transição

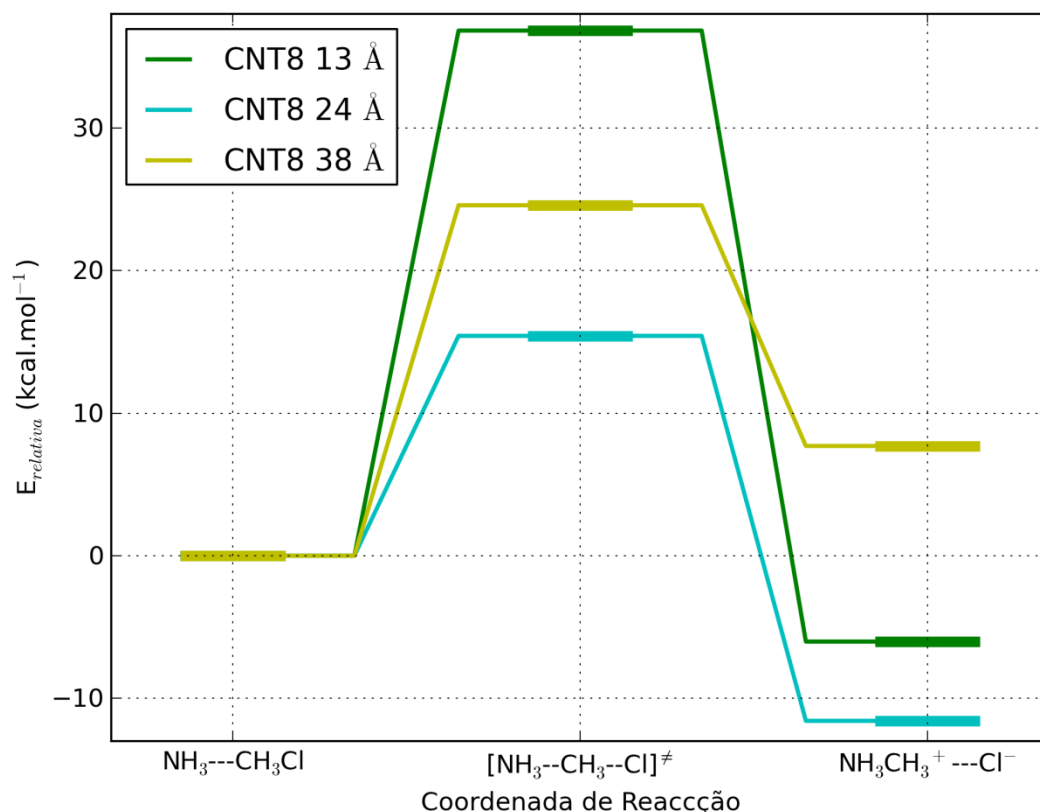


Figura 3.21 - Energias relativas para CNT8 após optimização com ONIOM e sem optimização do estado de transição

Já no que concerne os resultados comparados obtidos para ambos os tipos de cálculo com o nanotubo (9, 0), podemos, na Figura 3.22 e na Figura 3.23, ver que existe alguma correlação entre as determinações com simetria e optimização do estado de transição e as determinações sem optimização do estado de transição. Esta relação é visível, excepto para o caso já discutido da optimização do estado de transição do nanotubo de 13 Å, sendo que tanto a sua estrutura como energia relativa tenderam para um ponto de sela claramente correspondente a um máximo local, ao invés do máximo geral de que estávamos à procura. No entanto, e apesar da falta do terceiro ponto que permitiria uma melhor determinação da influência generalizada dos nanotubos (9, 0) sobre a reacção, esperava-mos um comportamento em tudo semelhante ao evidenciado pelos nanotubos de (8, 0), isto porque consideramos que o problema reside sobre o método utilizado, visto que a simetria é mantida e, logo, o problema da superfície de Born-Oppenheimer não ser a correcta foi ultrapassado.

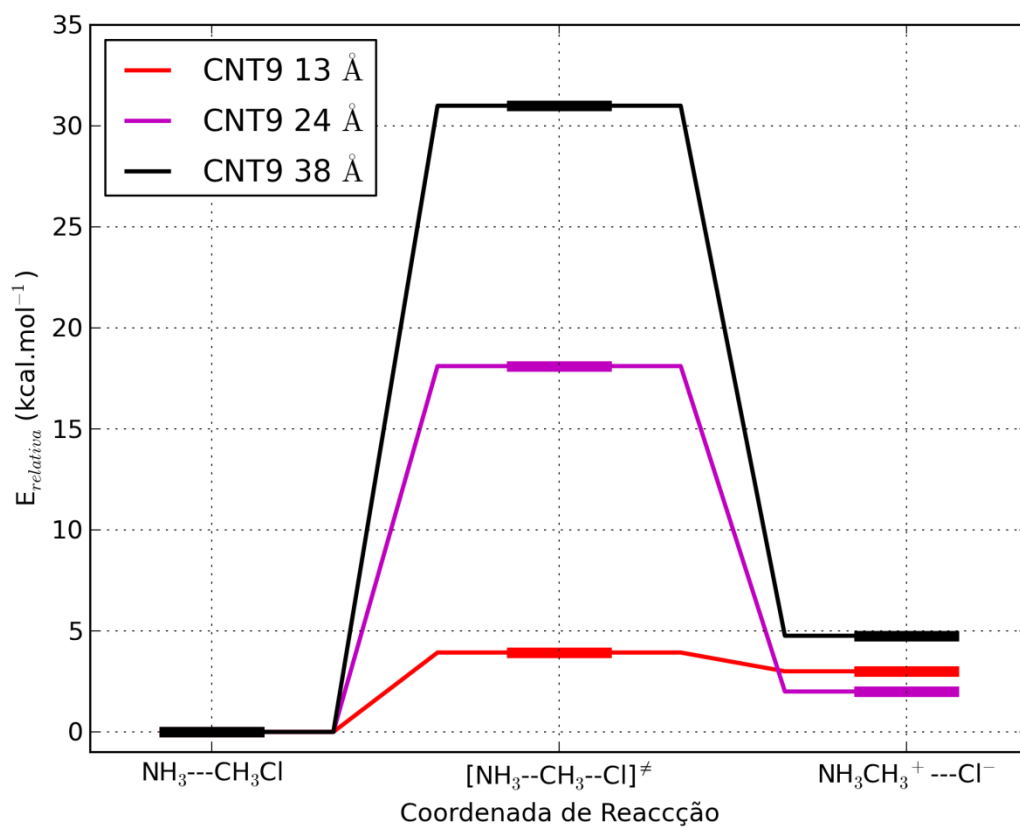


Figura 3.22 - Energias relativas para CNT9 após optimização com ONIOM e usando TS para estado de transição

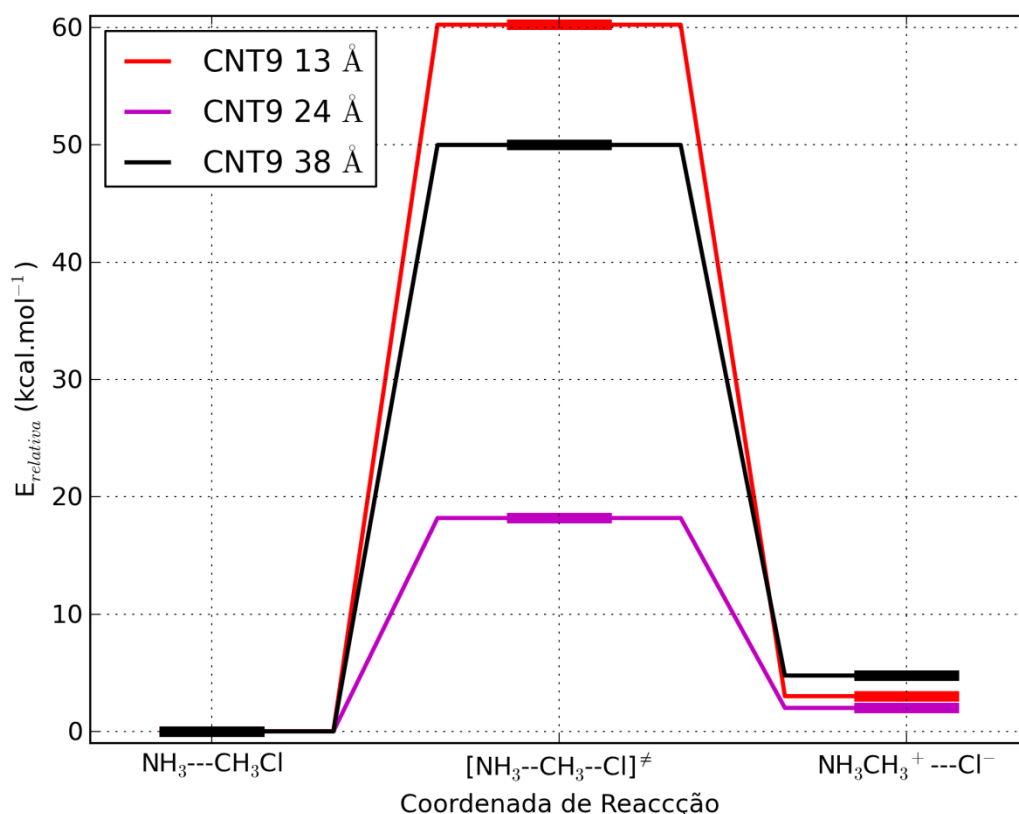


Figura 3.23 - Energias relativas para CNT9 após otimização com ONIOM e sem otimização do estado de transição

Sendo assim, e de forma a explicar a incapacidade do método para o cálculo das energias dos diferentes passos de reacção é necessário entender a fundo a forma como este faz as suas determinações energéticas e de que forma este relaciona as várias camadas que o compõem. Como foi já anteriormente discutido no capítulo introdutório, o método ONIOM realiza um cálculo relativamente simples explanado na página 19 pela equação (1.11). Por observação desta podemos ver que o método é uma aproximação que apenas tem significância na determinação de energias relativas, pois a soma das energias das diferentes camadas apresenta um erro associado que é anulado quando é feita a diferença entre energias determinadas pelo mesmo método ONIOM. No entanto, é fácil de ver que uma variação entre passos de reacção do erro associado impedirá este anulamento, o que tornará os valores relativos obtidos inúteis na determinação da influência do confinamento através das energias relativas a um dos passos da reacção.

4. Conclusão

Podemos concluir que existe efectivamente um efeito por confinamento dentro de nanotubos de carbono, pois neste trabalho conseguimos reproduzir com sucesso os valores de energias relativas determinados por Halls e Schlegel[14] dos vários passos da reacção de Menshutkin confinada nos nanotubos (8, 0) e (9, 0) de 13 Å, demonstrando assim claramente que existe um efeito de abaixamento da energia de activação desta reacção quando confinada num meio altamente polarizável como é o interior de um nanotubo.

Pudemos concluir que, para uma reacção S_N2 de pequena dimensão cujos produtos são carregados a partir de reagentes não carregados não existem diferenças de maior entre os funcionais B3PW91, B3LYP, M06-2X e HSEh1PBE. Estes são capazes de determinar quer estruturas, quer energias com resultados em tudo semelhantes entre si, não havendo nenhum factor limitante neste caso em relação aos diferentes funcionais testados.

Das optimizações dos nanotubos foi possível determinar que tanto o método PM6 como o método DFT testado são incapazes de distinguir, em termos de diferença energética entre a LUMO e a HOMO, o tipo de comportamento esperado no que concerne à condutividade eléctrica e subsequente polarizabilidade dos nanotubos. Este resultado não era esperado, sendo que se esperava que o nanotubo (8, 0) demonstrasse um comportamento semicondutor e por isso obtivéssemos valores de *band gap* mais elevados para esta estrutura. Possivelmente devido a demasiada proximidade no que refere à estrutura dos nanotubos testados, os métodos são incapazes de os distinguir, sendo que um nanotubo de comportamento teoricamente semicondutor com menos semelhanças estruturais ao (9, 0), nomeadamente diâmetro interno e número de átomos por corte transversal, poderá ser afastado o suficiente para o método ser capaz de determinar o seu comportamento.

Olhando agora aos efeitos de confinamento variando o comprimento do nanotubo, observámos que o confinamento espacial não é aparentemente suficiente para o método ONIOM utilizado manter as estruturas resultantes de optimização alinhadas correctamente, assegurando assim que o resultado obtido se encontra na superfície de potencial que liga os três pontos da reacção mais importantes e estudados aqui por nós.

Isto levou à necessidade de mais cálculos, desta vez forçando a simetria ao longo da coordenada de reacção através da qual a reacção ocorre. Estes cálculos permitiram-nos verificar que não é possível detectar um padrão de comportamento derivado do confinamento no nanotubo, problema esse que julgamos ser causado pelas energias electrónicas resultantes de um cálculo que use PM6. Estas são, em valor absoluto, claramente muito baixas relativamente aos valores calculados para as moléculas confinadas usando o DFT, não havendo a reprodução da reciprocidade da variação da energia que existiria caso a energia do nanotubo fosse determinada usando um método com resultados numéricos aproximados dos usados para as moléculas envolvidas na reacção. Isto é, e apesar da conformação do nanotubo não variar ao longo dos cálculos ONIOM, a sua energia varia por influência da presença das espécies confinadas no seu interior, variação essa mascarada exactamente porque essa variação determinada por PM6 resulta numa diferença absoluta muito pequena comparada com a diferença obtida entre passos da reacção determinados por DFT.

Sendo assim, e visto que um padrão de comportamento não foi ainda demonstrado por nós, propomo-nos a realizar as determinações das energias dos passos da reacção confinados usando um método DFT com funções de bases variáveis, especificadas separadamente para cada espécie envolvida na reacção, resultando numa descrição mais detalhada das orbitais moleculares das espécies envolvidas na reacção e uma descrição menos exacta das mesmas orbitais moleculares do nanotubo que fornece o confinamento.

Visto que nos deparámos também com o problema de tanto o método semi-empírico como o DFT serem incapazes de distinguir o comportamento no que concerne à condução electrónica dos nanotubos, propomo-nos também a procurar encontrar uma estrutura de nanotubo cujo método DFT seja capaz de prever um comportamento semicondutor de acordo com a literatura e, usando essa mesma estrutura, realizar as determinações de energias relativas da reacção de Menshutkin confinada no seu interior, assegurando assim que o método utilizado é realmente capaz de distinguir entre os tipos de nanotubos cujo comportamento é previsto teoricamente.

5. Bibliografia

1. Baughman, R.H., A.A. Zakhidov, and W.A. de Heer, Carbon nanotubes - the route toward applications. *Science*, 2002. 297(5582): p. 787-792.
2. Hu, J.T., T.W. Odom, and C.M. Lieber, Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 1999. 32(5): p. 435-445.
3. Radushkevich, L.V. and V.M. Lukyanovich, O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn Fistic Chim*, 1952. 26: p. 88 - 95.
4. Hughes, T.V. and C.R. Chambers, U.P. Office, Editor 1889: United States of America.
5. Iijima, S. and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 1993. 363(6430): p. 603-605.
6. Bethune, D.S., et al., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 1993. 363(6430): p. 605-607.
7. Monthieux, M. and V.L. Kuznetsov, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 2006. 44(9): p. 1621-1623.
8. Menschutkin, N., Beiträgen zur Kenntnis der Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der organischen Amine. *Z. Physik. Chem.*, 1890. 5: p. 589.
9. Clayden, J., N. Greeves, and S. Warren, *Organic Chemistry 2010*: OUP Oxford.
10. Dillet, V., et al., Analytical energy derivatives for a realistic continuum model of solvation: Application to the analysis of solvent effects on reaction paths. *The Journal of Chemical Physics*, 1996. 104(23): p. 9437-9444.
11. Stewart, J., Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular Modeling*, 2007. 13(12): p. 1173-1213.
12. Cancès, E., B. Mennucci, and J. Tomasi, A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to

isotropic and anisotropic dielectrics. *The Journal of Chemical Physics*, 1997. 107(8): p. 3032-3041.

13. Tomasi, J., B. Mennucci, and R. Cammi, Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical Reviews*, 2005. 105(8): p. 2999-3094.

14. Halls, M.D. and H.B. Schlegel, Chemistry inside carbon nanotubes: The Menshutkin S(N)₂ reaction. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002. 106(8): p. 1921-1925.

15. Maseras, F. and K. Morokuma, IMOMM: A new integrated ab initio + molecular mechanics geometry optimization scheme of equilibrium structures and transition states. *Journal of Computational Chemistry*, 1995. 16(9): p. 1170-1179.

16. Humbel, S., S. Sieber, and K. Morokuma, The IMOMO method: Integration of different levels of molecular orbital approximations for geometry optimization of large systems: Test for n-butane conformation and S_N2 reaction: RCl+Cl⁻. *The Journal of Chemical Physics*, 1996. 105(5): p. 1959-1967.

17. Svensson, M., S. Humbel, and K. Morokuma, Energetics using the single point IMOMO (integrated molecular orbital+molecular orbital) calculations: Choices of computational levels and model system. *The Journal of Chemical Physics*, 1996. 105(9): p. 3654-3661.

18. Frisch, M.J., et al., *Gaussian 09, Revision B.01*, 2009: Wallingford CT.

19. Dennington, R., T. Keith, and J. Millam, *GaussView, Version 5*, 2009, Semichem Inc.: Shawnee Mission KS.

20. *Nanotube Modeler, Version 1.7.1*, 2011, JCrystalSoft: Livermore, CA.

21. Glukhovtsev, M.N., et al., The performance of B3-LYP density functional theory in describing S_N2 reactions at saturated carbon. *Chemical Physics Letters*, 1996. 260(5-6): p. 558-564.

22. Gonzales, J.M., W.D. Allen, and H.F. Schaefer, Model Identity S_N2 Reactions CH₃X + X⁻ (X = F, Cl, CN, OH, SH, NH₂, PH₂): Marcus Theory Analyzed. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005. 109(46): p. 10613-10628.

23. Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 1993. 98(7): p. 5648-5652.
24. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 1988. 37(2): p. 785-789.
25. Perdew, J.P., *Electronic Structure of Solids* 1991, Berlin: Akademie Verlag.
26. Zhao, Y. and D. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 2008. 120(1): p. 215-241.
27. Heyd, J. and G.E. Scuseria, Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd--Scuseria--Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. *The Journal of Chemical Physics*, 2004. 121(3): p. 1187-1192.
28. Wang, L., et al., Rearrangement and thermal decomposition of nitromethane confined inside an armchair (5,5) single-walled carbon nanotube. *Chemical Physics*, 2010. 367(2-3): p. 120-126.
29. Wang, L.X., et al., Initial reactions of methyl-nitramine confined inside armchair (5,5) single-walled carbon nanotube. *Journal of Molecular Modeling*, 2011. 17(11): p. 2751-2758.
30. Wang, L.X., et al., On the isomerization and dissociation of nitramide encapsulated inside an armchair (5,5) single-walled carbon nanotube. *Materials Chemistry and Physics*, 2011. 127(1-2): p. 232-238.
31. Wang, L.-X., et al., Effect of Chirality and Size on the Thermal Decomposition of Nitromethane Confined inside Single-Walled Carbon Nanotube. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010. 26(3): p. 721-726.
32. Halls, M.D. and K. Raghavachari, Carbon nanotube inner phase chemistry: The Cl- exchange S(N)₂ reaction. *Nano Letters*, 2005. 5(10): p. 1861-1866.

33. Rochefort, A., D.R. Salahub, and P. Avouris, Effects of Finite Length on the Electronic Structure of Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999. 103(4): p. 641-646.
34. Dapprich, S., et al., A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 1999. 461: p. 1-21.
35. Svensson, M., et al., ONIOM: A Multilayered Integrated MO + MM Method for Geometry Optimizations and Single Point Energy Predictions. A Test for Diels–Alder Reactions and Pt(P(t-Bu)₃)₂ + H₂ Oxidative Addition. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996. 100(50): p. 19357-19363.
36. Castejon, H. and K.B. Wiberg, Solvent effects on methyl transfer reactions. 1. The Menshutkin Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 1999. 121(10): p. 2139-2146.
37. Su, P., et al., The Menshutkin Reaction in the Gas Phase and in Aqueous Solution: A Valence Bond Study. *ChemPhysChem*, 2007. 8(18): p. 2603-2614.
38. Wang, D.-L., et al., Comparative study of the electrostatic potential of perfect and defective single-walled carbon nanotubes. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011. 966(1-3): p. 1-8.