

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS  
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E  
TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM  
CIÊNCIAS MOLECULARES

**ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE  
DIÓXIDO DE TITÂNIO E SUAS INTERAÇÕES  
COM GASES**

GUSTAVO OLINTO DA SILVA

ANÁPOLIS – GO  
2014

GUSTAVO OLINTO DA SILVA

**ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE  
DIÓXIDO DE TITÂNIO E SUAS INTERAÇÕES  
COM GASES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Área de concentração: Físico-Química Molecular

Nome do orientador: José Divino dos Santos

ANÁPOLIS – GO

2014

Silva, Gustavo Olinto.

Estudo Teórico de nanotubos de dióxido de titânio e suas interações com gases. – 2014.

143 folhas. il

Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2014.

1. Nanotubos de Dióxido de Titânio. 2. Sensores de gás. 3. PM7. I. Estudo Teórico de nanotubos de dióxido de titânio e suas interações com gases.

ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E SUAS  
INTERAÇÕES COM GASES

**GUSTAVO OLINTO DA SILVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada por:



---

Prof. Dr. José Divino dos Santos (UEG)



---

Prof. Dr. Renato Rosseto (UEG)



---

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins (UnB)

ANÁPOLIS – GO  
NOVEMBRO 2014

**Este trabalho eu dedico ao Senhor, o Deus todo poderoso, o Eu Sou, pois segurou na minha mão nas maiores dificuldades. Pois só eu sei o que passei nesta caminhada. Cumprindo a Palavra que está escrita em Isaías 41:13. Dedico também este trabalho a minha amada esposa, por tanta paciência, amor, carinho e compreensão.**

## AGRADECIMENTOS

A DEUS, por toda a provisão, por ter concedido sobre a minha vida este trabalho. Que toda honra e toda glória deste trabalho sejam concedidas a Ti. Pois tudo veio de Ti, para Ti. Nada, exclusivamente nada, foge ao controle das Suas mãos;

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) pelo fornecimento da bolsa de mestrado;

À minha amada esposa, pela força, pela motivação, pelo amor, carinho e por ser uma benção na minha vida;

Aos meus pais, pelo incentivo, pela preocupação e por desejarem tanto o meu sucesso;

Ao Prof. Dr. José Divino dos Santos, pelo ensino de excelência, pela paciência, e pelo incentivo. Além de demonstrar ter sido um excelente professor e orientador, foi como um grande amigo, pela enorme ajuda e compreensão. Serei sempre agradecido;

Ao Prof. Dr. Renato Rosseto pela boa vontade em estar participando das bancas ao qual este trabalho foi exposto e pelas sugestões e contribuições feitas no início do projeto e no exame de qualificação deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Leonardo Lopes da Costa pela participação no exame de qualificação com suas contribuições e sugestões ao trabalho;

Ao Prof. Dr. João Batista Lopes Martins por ter aceitado o convite para participar da banca de defesa e ter contribuído com a finalização deste trabalho;

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho da Universidade De Campinas (CENAPAD/UNICAMP-SP) e ao Centro de Supercomputação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CESUP/UFRGS-RS), pelo fornecimento de contas de acesso aos computadores para realização dos cálculos deste trabalho;

Ao gerente bioanalítico Msc. Iram Mundim e ao coordenador bioanalítico Msc. Sandro Gomes do Instituto de Ciências Farmacêuticas – ICF e ao diretor industrial do Clarion Biociências, Dr. Gladstone Santos de Souza pelo apoio, permitindo a possibilidade de estar desenvolvendo este trabalho em horário de expediente;

Aos meus líderes e amados irmãos de célula pela amizade e por serem meus irmãos na fé;

Aos meus grandes amigos que se alegram nas minhas vitórias;

Aos companheiros de mestrado pelas experiências trocadas e pelo incentivo;

**“Porque para Deus nada é impossível”**

**(Lc 1:37)**

**“O sábio ouvirá e crescerá em conhecimento, e o entendido adquirirá sábios conselhos.”**

**(Pv 1:5)**

**“O temor do Senhor é o princípio do conhecimento; os loucos desprezam a sabedoria e a instrução.”**

**(Pv 1:7)**

## RESUMO

O estudo teórico de nanotubos de dióxido de titânio, utilizou uma metodologia de criação de modelos de nanotubos a partir das células unitárias dos cristais de  $\text{TiO}_2$  (rutilo e anatase) em planos específicos, no caso a anatase no plano (101) e o rutilo no plano (110). As estruturas geradas foram submetidas á cálculos de mecânica quântica nos métodos semi-empírico (PM7) e em métodos *ab-initio* DFT e HF, nas bases 6-31G e 6-311G. Modelos foram criados e verificou-se que as estruturas mais estáveis eram as que apresentaram o maior diâmetro. Entre os modelos que se destacam pelo valor da variação de energia temos o nanotubo anatase de fórmula molecular  $[(\text{TiO}_2)_4]_{20}^3$  e o nanotubo rutilo de fórmula molecular  $[(\text{TiO}_2)_2]_{13}^3$ . Por meio da comparação entre modelos com mesmo número de átomos, verificou-se que os nanotubos de anatase apresentaram uma maior estabilidade em comparação com os nanotubos de rutilo. Na avaliação do *gap* por meio dos métodos semi-empírico e HF os nanotubos anatase classificaram-se como isolantes devido a faixa de *gap* entre 6,00 eV a 10,00 eV, já os valores em DFT apresentaram valores entre 2,00 eV a 2,50 eV, classificando-se como semicondutor. Verificou-se que as ligações Ti-Ti e Ti-O nos modelos anatase eram menores do que nos modelos do rutilo. Foram realizadas interações de  $\text{H}_2$  e CO com um modelo da anatase e verificou-se a adsorção de CO com a estrutura pura. A adsorção com a molécula de  $\text{H}_2$  foi constatada mediante a testes de dopagem com Pt e Au.

## ABSTRACT

The theoretical study of nanotubes of titanium dioxide, used a methodology to create models of nanotubes from the unit cells of the crystal of  $\text{TiO}_2$  (rutile and anatase) in specific planes, in this case the plane anatase (101) and rutile in plane (110). The structures were generated under an quantum mechanical calculations in semi-empirical methods (PM7) and abinitio DFT and HF methods in the 6-31G and 6-311G basis. Various models were created and verificou that the most stable structures were the ones that showed the larger diameter. Among the models that stand out for the amount of energy variation have the anatase nanotube of molecular formula  $[[(\text{TiO}_2)_4]_{20}]_3$  and rutile nanotube of molecular formula  $[[(\text{TiO}_2)_2]_{13}]_3$ . Through comparison of models with the same number of atoms, it was found that anatase nanotubes had a greater stability compared with the rutile nanotubes. In the evaluation of the gap by means of semi-empirical methods and HF anatase nanotubes were classified as insulators because the band gap between 6.00 eV at 10.00 eV, as in DFT values varied from 2.00 eV to 2.50 eV, classified as the semiconductor. It was found that the links Ti-Ti-O and Ti in anatase models were smaller than in the models rutile. Interactions of  $\text{H}_2$  and CO with a model of anatase verificou were performed and the adsorption of CO with pure structure. Adsorption with  $\text{H}_2$  molecule was found by tests doping with Pt and Au.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação do $C_{60}$ .....	22
Figura 2.2 – Formas alotrópicas do carbono.....	24
Figura 2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos nanotubos de $TiO_2$ sintetizados.....	28
Figura 2.4 - MET de nanotubos de dióxido de titânio obtidos a partir da síntese hidrotérmica: (a) Vista superior (b) Vista lateral.....	29
Figura 2.5 – MEV de nanotubos de $TiO_2$ após a síntese pelo método <i>template</i> (sol-gel) (a) Imagem lateral, visualizando uma extremidade aberta dos nanotubos de $TiO_2$ (b) Imagem superior dos nanotubos de $TiO_2$ .....	30
Figura 2.6 – Representação esquemática de uma célula solar na forma de “flores” constituída por nanotubos de dióxido de titânio.....	34
Figura 2.7 – Resposta para os gases ( $CO$ (500 ppm), $NO_2$ (10 ppm), $H_2$ (1 ppm), Etanol (500 ppm) e Acetona (100 ppm)) em nanotubos de dióxido de titânio puro e dopado com nióbio (Nb) nas temperaturas de $100^{\circ}C$ , $200^{\circ}C$ e $300^{\circ}C$ .....	36
Figura 3.1 – Representação em <i>ball-stick</i> da célula unitária do cristal rutilo ( $TiO_2$ ).....	45
Figura 3.2 – Plano (110) da célula unitária do cristal rutilo com os átomos selecionados para promover o crescimento dos planos e posteriormente os nanotubos.....	46
Figura 3.3 – Unidade básica dos planos e nanotubos originados do cristal rutilo – 2 ( $TiO_2$ ).....	47
Figura 3.4 – Exemplo de uma operação de rotação.....	48

Figura 3.5 – Representação em <i>ball-stick</i> da célula unitária do cristal anatase (TiO <sub>2</sub> ).....	51
Figura 3.6 - Plano (101) da célula unitária do cristal anatase com os átomos selecionados para promover o crescimento dos planos e posteriormente os nanotubos.....	53
Figura 3.7 – Unidade básica dos planos e nanotubos originados do cristal anatase – 4 (TiO <sub>2</sub> ).....	54
Figura 4.1 – Vista lateral de plano e nanotubo de rutilo com 1 nível gerados.....	61
Figura 4.2 – Vista lateral de plano e nanotubo de rutilo com 2 níveis gerados.....	61
Figura 4.3 – Vista lateral de plano e nanotubo de rutilo com 3 níveis gerados.....	62
Figura 4.4 – Vista superior dos nanotubos de rutilo.....	62
Figura 4.5 – Vista lateral de plano e nanotubo da anatase com 1 nível gerado.....	63
Figura 4.6 – Vista lateral de plano e nanotubo da anatase com 2 níveis gerados.....	63
Figura 4.7 – Vista lateral de plano e nanotubo da anatase com 3 níveis gerados.....	63
Figura 4.8 – Vista superior dos nanotubos da anatase.....	64
Figura 4.9 – Vista lateral do NT-ANT-10-3 não otimizado e otimizado.....	64
Figura 4.10 – Vista superior do NT-ANT-10-3 não otimizado e otimizado.....	65

- Figura 4.11 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$   $[(\text{TiO}_2)_4]$  dos nanotubos anatase do 1<sup>o</sup> nível ( $m=1$ ) pelo método semi-empírico (PM7).....72
- Figura 4.12 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$   $[(\text{TiO}_2)_4]$  dos nanotubos anatase do 2<sup>o</sup> nível ( $m=2$ ) pelo método semi-empírico (PM7).....74
- Figura 4.13 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$   $[(\text{TiO}_2)_4]$  dos nanotubos anatase do 3<sup>o</sup> nível ( $m=3$ ) pelo método semi-empírico (PM7).....76
- Figura 4.14 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$   $[(\text{TiO}_2)_4]$  dos nanotubos anatase nos 3 níveis pelo método semi-empírico (PM7).....77
- Figura 4.15 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$   $[(\text{TiO}_2)_2]$  dos nanotubos rutilo do 1<sup>o</sup> nível ( $m=1$ ) pelo método semi-empírico (PM7).....79
- Figura 4.16 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$   $[(\text{TiO}_2)_2]$  dos nanotubos rutilo do 2<sup>o</sup> nível ( $m=2$ ) pelo método semi-empírico (PM7).....81
- Figura 4.17 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$   $[(\text{TiO}_2)_2]$  dos nanotubos rutilo do 3<sup>o</sup> nível ( $m=3$ ) pelo método semi-empírico (PM7).....82
- Figura 4.18 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$   $[(\text{TiO}_2)_2]$  dos nanotubos anatase nos 3 níveis pelo método semi-empírico (PM7).....83
- Figura 4.19 – Gráfico (Médias das diferenças dos  $\Delta E$  (eV) X Níveis  $m$ ).....89

Figura 4.20 – Gráficos dos valores do <i>gap</i> (eV) dos nanotubos da anatase com os 3 níveis, com método semi-empírico (PM7).....	94
Figura 4.21 – Gráficos dos valores do <i>gap</i> (eV) dos nanotubos do rutilo com os 3 níveis, com método semi-empírico (PM7) .....	95
Figura 4.22 – DOS - NT-ANT-20-3-ot (PM7).....	96
Figura 4.23 – DOS - NT-ANT-2-3-ot (PM7).....	96
Figura 4.24 – DOS - NT-ANT-14-2-ot (PM7).....	97
Figura 4.25 – DOS - NT-ANT-2-2-ot (PM7).....	97
Figura 4.26 – DOS - NT-RUT-13-3-ot (PM7).....	97
Figura 4.27 – DOS - NT-RUT-6-3-ot (PM7).....	98
Figura 4.28 – DOS - NT-RUT-20-2-ot (PM7).....	98
Figura 4.29 – DOS - NT-RUT-6-2-ot (PM7).....	98
Figura 4.30 – Nanotubo de TiO <sub>2</sub> com moléculas H <sub>2</sub> .....	105
Figura 4.31 – Nanotubo anatase dopado com Pt e Au interagindo com gás H <sub>2</sub> .....	107
Figura 4.32 – Nanotubo de TiO <sub>2</sub> com moléculas CO.....	108

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1 – Estudos e pesquisas de possíveis aplicações de nanotubos em diferentes áreas.....	25
Quadro 2.2 – Quadro de dados de estudos teóricos e experimentais de nanotubos de dióxido de titânio.....	32
Quadro 3.1 – Quadro com a nomenclatura e fórmula molecular das estruturas da anatase com 1, 2 e 3 níveis.....	58
Quadro 4.1 – Quadro de estruturas obtidas pelo método semi-empírico (PM7).....	66
Quadro 4.2 – Quadro de variação das energias (PM7) encontradas nos nanotubos anatase de 1 nível.....	71
Quadro 4.3 – Quadro de variação das energias encontradas nos nanotubos anatase de 2 níveis em método semi-empírico (PM7).....	73
Quadro 4.4 – Quadro de variação das energias encontradas nos nanotubos anatase de 3 níveis em método semi-empírico (PM7) .....	75
Quadro 4.5 – Quadro de variação das energias encontradas nos nanotubos rutilo de 1 nível em método semi-empírico (PM7) .....	78
Quadro 4.6 – Quadro de variação das energias encontradas nos nanotubos rutilo de 2 níveis em método semi-empírico (PM7) .....	80
Quadro 4.7 – Quadro de variação das energias encontradas nos nanotubos rutilo de 3 níveis em método semi-empírico (PM7) .....	82
Quadro 4.8 – Quadro de variação das energias entre nanotubos de rutilo e anatase com o mesmo número de unidades em método semi-empírico (PM7).....	84

Quadro 4.9 – Quadro de nanotubos anatase com o mesmo número de átomos.....	85
Quadro 4.10 – Quadro de nanotubos anatase com o mesmo número de átomos com suas respectivas variações de energia (eV).....	86
Quadro 4.11 – Quadro de isômeros (nanotubos e planos) com suas respectivas variações de energia (eV) (PM7).....	87
Quadro 4.12 – Comparativo entre os cálculos do método semi-empírico e os cálculos <i>ab-initio</i> .....	90
Quadro 4.13 – Quadro de nanotubos anatase e rutilo com os valores de <i>gap</i> (eV) com método semi-empírico (PM7) .....	91
Quadro 4.14 – Quadro de resultados de <i>gap</i> (eV) em métodos <i>ab-initio</i> ....	99
Quadro 4.15 – Quadro das médias das distâncias dos nanotubos anatase e rutilo.....	101
Quadro 4.16 – Quadro de diâmetros dos nanotubos anatase e rutilo.....	102
Quadro 4.17 – Quadro de resultados da $\Delta E_{ads}$ e do <i>gap</i> apresentados na simulação do NT-ANT-10-3 na presença de hidrogênio (PM7).....	104
Quadro 4.18 – Quadro de resultados da $\Delta E_{ads}$ e do <i>gap</i> apresentados na simulação do NT-ANT-10-3 na presença de monóxido de carbono (PM7).....	107

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Å – Ângstrom =  $10^{-10}\text{m}$  = 100 pm

DFT – Density Functional Theory

eV – Elétron-Volts = 23,04 Kcal x mol<sup>-1</sup> = 96,48456 Kj x mol<sup>-1</sup>

HF – Hartree-Fock

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital

1 Hartree = 27,2116 eV

MOPAC – Molecular Orbital Package

nm – Nanômetro =  $10^{-9}\text{m}$  = 10 pm

PM7 – Parametric Method 7

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

DOS – *Density Of States* (Densidade de estados)

STO - *Slater Type Orbital*

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	22
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	23
<b>3.1. HISTÓRICO E APLICAÇÕES DOS NANOTUBOS</b> .....	23
<b>3.2. NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO</b> .....	27
3.2.1. Métodos de síntese .....	27
3.2.2. Investigações Teóricas .....	30
3.2.3. Aplicações experimentais .....	33
3.2.4. Aplicação de nanotubos de dióxido de titânio como sensores de gás .....	35
<b>3.3. MÉTODOS DE MECÂNICA QUÂNTICA</b> .....	37
3.3.1. Equação de Schrödinger .....	37
3.3.2. Aproximação de Born-Oppenheimer .....	38
3.3.3. Teoria de Hartree-Fock .....	40
3.3.4. Equação de Hartree-Fock-Roothaan .....	41
3.3.5. Métodos semi-empíricos .....	42
3.3.6. Métodos <i>ab-initio</i> .....	43
3.3.7. Teoria Funcional da Densidade – DFT .....	43
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	44
<b>4.1. PROPOSTA DE OBTENÇÃO DOS PLANOS E NANOTUBOS A PARTIR DO CRISTAL RUTILO</b> .....	44
<b>4.2. PROPOSTA DE OBTENÇÃO DOS PLANOS E NANOTUBOS A PARTIR DO CRISTAL ANATASE</b> .....	51
<b>4.3. NOMECLATURA DOS NANOTUBOS</b> .....	56
<b>4.4. NOMECLATURA DOS PLANOS</b> .....	57
<b>4.5. FÓRMULA MOLECULAR DAS ESTRUTURAS</b> .....	58

<b>4.6. OTIMIZAÇÃO DOS PLANOS E NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO</b> .....	60
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	61
<b>5.1. ANÁLISE DA VARIAÇÃO DE ENERGIA</b> .....	65
5.1.1. Análise da variação de energia nos nanotubos anatase nos 3 níveis (m=1,2 e 3). .....	71
5.1.2. Análise da variação de energia nos nanotubos rutilo nos 3 níveis (m=1,2 e 3).....	78
5.1.3. Comparação entre modelos de nanotubos anatase e rutilo .....	84
5.1.4. Comparação entre modelos de nanotubos anatase com o mesmo número de átomos .....	85
5.1.5. Cálculo da energia de enrolamento.....	87
5.1.6. Comparação da variação de energia $\Delta E$ (eV) entre os métodos semi-empírico (PM7) e os métodos ab initio.....	90
<b>5.2. RESULTADOS DO HOMO-LUMO E DOS (DENSITY OF STATES) DOS NANOTUBOS DE ANATASE E RUTILO</b> .....	91
<b>5.3. RESULTADOS DAS DISTÂNCIAS E DIÂMETROS DOS NANOTUBOS ANATASE E RUTILO</b> .....	100
<b>5.4. RESULTADOS DA INTERAÇÃO DO NANOTUBO ANATASE (NT-ANT-10-03-ot) COM GASES</b> .....	103
5.4.1. Interação do nanotubo anatase com H <sub>2</sub> .....	103
5.4.2. Interação do nanotubo anatase com CO .....	106
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	109
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	111
<b>APÊNDICE A – PROGRAMAS DESENVOLVIDOS EM LINGUAGEM SHELL BASH EM LINUX NA GERAÇÃO DE NANOTUBOS E PLANOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO</b> .....	120
<b>APÊNDICE B – TRABALHOS PUBLICADOS EM EVENTOS</b> .....	142

# 1. INTRODUÇÃO

Os estudos teóricos estão participando e gerando contribuições no desenvolvimento de explicações para diversos sistemas químicos, utilizando a mecânica quântica. A mecânica quântica consegue generalizar e compreender as partículas e estruturas em escala nanométrica partindo da equação de Schrodinger, porém, devido a uma limitação matemática, é necessário o uso de aproximações que possuem a finalidade de dar suporte aos resultados experimentais (SZABO, OSTLUND, 1996).

O uso da mecânica quântica estabelece-se sobre os materiais à escala atômica, apresentando comportamentos diferentes daqueles que são observados à escala macroscópica; os efeitos quânticos tornam-se mais pronunciados, possuem novas propriedades e os elementos químicos exibem padrões distintos de reatividade, do que estruturas de maior escala (LEVINE, 2001).

Desde o primeiro relato científico da síntese de nanotubos de carbonos no ano de 1991, publicado na revista Nature por Sumio Iijima e colaboradores (IIJIMA, 1991), inúmeras pesquisas com síntese, propriedades e aplicações de nanotubos de carbono e nanotubos inorgânicos têm sido publicadas.

O primeiro relato científico da síntese destes nanotubos, se tem no ano de 1996 do pesquisador Patrick Hoyer, por meio do método de replicação de nanotubos (HOYER, 1996). Outros métodos foram desenvolvidos e apresentam um menor número de etapas e um custo de processamento menor, como no caso da síntese hidrotérmica e anodização oxidativa. Hoje já é conhecido os caminhos para a obtenção de nanotubos ordenados e com um maior grau de pureza e a sua dopagem.

Entre as estruturas que apresentam interesse, pelo seu potencial de aplicabilidade, na parte experimental e também na parte teórica, são os nanotubos de dióxido de titânio (GUO, *et al.* 2014).

Em meio as aplicações, uma que se destaca é a utilização destas estruturas como sensores de gases, instrumentos de prevenção que informam o aparecimento de vazamentos de gases, evitando possíveis destruições e mortes.

O estudo teórico dos nanotubos contribui para o entendimento de suas propriedades, tendências de maior estabilidade, gap e reatividade. Podendo auxiliar estudos experimentais de síntese e estudos de aplicações de nanotubos de dióxido de titânio a ter uma maior produtividade e diminuição de custos.

## 2. OBJETIVOS

- Avaliar os resultados de variação de energia e verificar as tendências de estabilidade entre os modelos de nanotubos obtidos;
- Avaliar os resultados de variação de energia dos nanotubos anatase e rutilo e fazer um estudo comparativo entre os nanotubos de rutilo e os nanotubos de anatase;
- Verificar as energias de enrolamento na reação de formação dos nanotubos a partir dos planos cristalinos e verificar qual a melhor tendência de formação;
- Comparar os resultados de cálculos semi-empírico (PM7) e cálculos *ab-initio* (HF e DFT) nas bases 6-31G e 6-311G;
- Avaliar os resultados de *gap* nos cálculos semi-empírico (PM7) e *ab-initio* (HF e DFT) nas bases 6-31G e 6-311G e classificar os nanotubos rutilo e anatase de acordo com o resultado do *gap* (condutor, semi-condutor, isolante);
- Obter os resultados de distâncias e diâmetros dos modelos de nanotubos obtidos;
- Comparar os resultados de *gap* obtidos no estudo com os resultados obtidos na literatura;
- Realizar a interação entre o nanotubo de dióxido de titânio com os gases monóxido de carbono (CO) e gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) e comparar os resultados obtidos com dados obtidos na literatura;

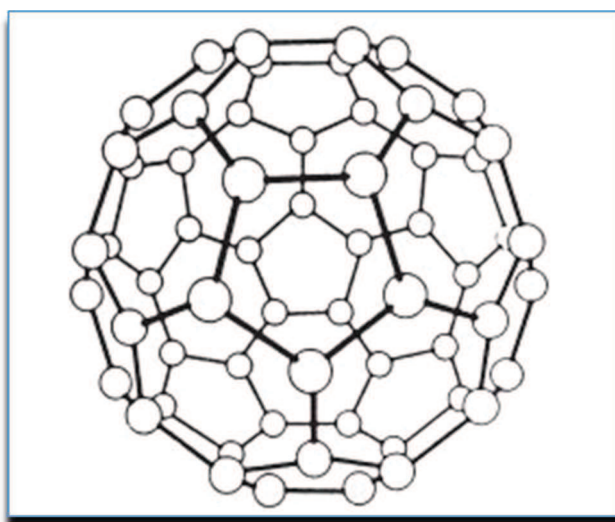
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. HISTÓRICO E APLICAÇÕES DOS NANOTUBOS

No ano de 1959, o físico norte-americano Richard Feynman, em um encontro da Sociedade Americana de Física, anunciava possibilidades que até então não poderiam ser imaginadas, quanto mais executadas. A possibilidade de se poder manipular estruturas em escala atômica (SANTOS, 2007).

No ano de 1985, Kroto e colaboradores obtiveram resultados bastante consideráveis na pesquisa com estruturas de carbono, com a descoberta de uma nova forma alotrópica de carbonos denominada por fulerenos (*buckballs*) após experimentos de síntese por evaporação a laser de grafite. Primeiramente se tratavam de estruturas de 60 e 70 átomos de carbono dispostas de forma esférica (O' CONNELL, 2012) como pode ser visualizada na representação da Figura 2.1. Desde então, somente a estrutura do grafite e do diamante eram os únicos materiais conhecidos formados somente por carbonos.

Figura 2.1 – Representação do C<sub>60</sub>

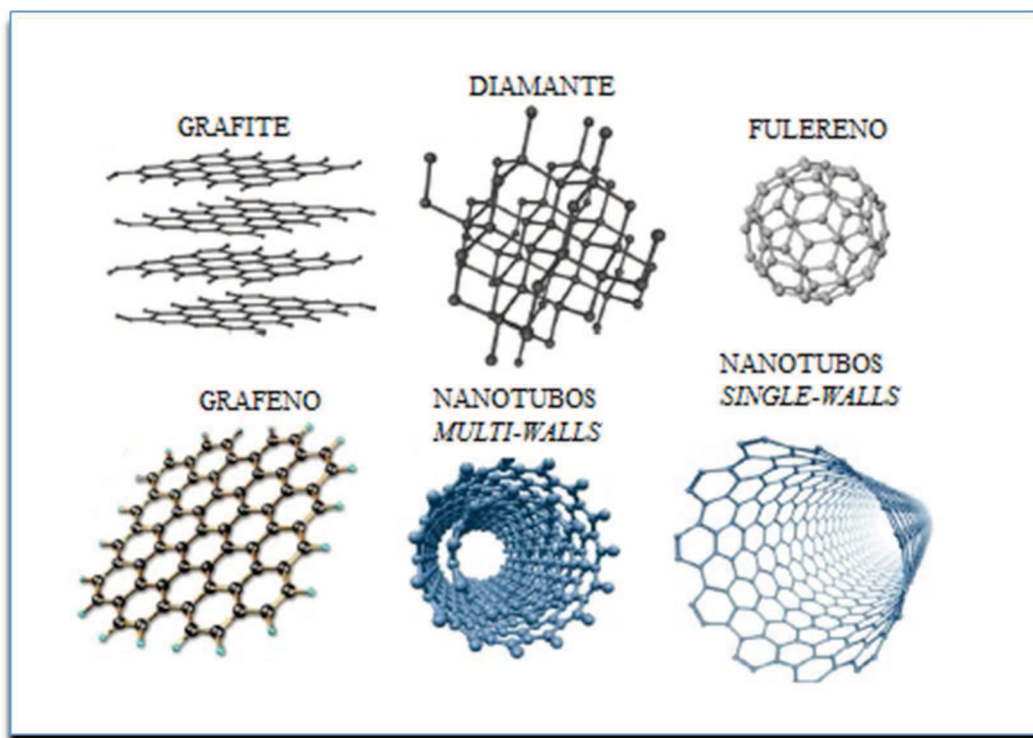


Fonte: HARRIS, 2009

No ano de 1991, Sumio Iijima e colaboradores conseguiram pela primeira vez a síntese de nanotubos de carbono por meio do método de descarga de arco. Iijima comparou as formas cilíndricas visualizadas a agulhas que continham de 2 a 50 tubos concêntricos que eram formados por folhas de grafeno. Estes tubos concêntricos de múltiplas câmadas, receberam o nome de nanotubos *multiwalls* (IIJIMA, 1991). Em 1993, Sumio Iijima e colaboradores, como também Donald Bethune e colaboradores conseguiram sintetizar os nanotubos de carbono com uma única parede de átomos (BETHUNE, *et al.* 1993; HARRIS, 2009).

No transcorrer dos anos da década de 80 e 90, conseguiu-se perceber que o carbono poderia se organizar de diferentes formas, além das formas que já eram conhecidas (diamante, grafite). Na estrutura do diamante os átomos de carbono ligam-se a quatro outros, que dispõem-se na forma de um tetraedro. Já a estrutura do grafite, é constituído por folhas de grafeno, estruturas planas de carbono, da espessura de um átomo, em que cada carbono se liga a três vizinhos, o que resulta num desenho semelhante a um conjunto de hexágonos. O grafite se forma pela sobreposição dessas folhas. Na estrutura do fulereno mais conhecido, o C<sub>60</sub>, as ligações atômicas estão organizadas em superfícies curvas semelhantes a uma bola de futebol. Os nanotubos também resultam da organização dos átomos de carbonos em folhas, como no grafite, mas em lugar de estarem empilhadas, cada folha se enrola num cilindro (HAMMERS, 2003). A Figura 2.2 ilustra as variadas formas alotrópicas do carbono.

Figura 2.2 – Formas alotrópicas do carbono



Fonte: ZARBIN, *et al* 2013 – Adaptada.

A partir dos nanotubos de carbono, abriu-se uma nova gama de possibilidades de se formarem novos nanotubos constituídos por demais elementos químicos, com nanotubos do tipo X (constituído por um só elemento), XY (formado por 2 tipos de átomos sendo a estequiometria de 1:1) e  $XY_2$  (formado por 2 tipos de átomos sendo a estequiometria 1:2). No ano de 1992, Tenne e seus colaboradores já registram pesquisas com nanotubos formados de dissulfeto de tungstênio ( $WS_2$ ), nanotubo do tipo  $XY_2$  (TENNE, *et al.* 1992). A partir deste momento, as pesquisas com nanotubos inorgânicos do tipo X, XY e  $XY_2$  expandem com compostos como o dissulfeto de molibdênio ( $MoS_2$ ) (FELDMAN, *et al.* 1995), dióxido de silício ( $SiO_2$ ) (NAKAMURA, *et al.* 1995), dicloreto de níquel ( $NiCl_2$ ) (HACOHEN, *et al.* 1998), ouro (Au) (HUTLEEN, *et al.* 1998). Os primeiros registros de síntese de nanotubos de dióxido de titânio são do ano de 1996 com Patrick Hoyer (HOYER, 1996).

Desde a descoberta destas novas formas alotrópicas do carbono, as suas propriedades, os métodos de obtenção, método de purificação, bem como as suas possíveis aplicações tem sido alvo de estudos. No Quadro 2.1 abaixo, estão alguns exemplos de estudos de aplicações tecnológicas em diferentes áreas:

Quadro 2.1 – Estudos e pesquisas de possíveis aplicações de nanotubos em diferentes áreas		
Aplicação	Objetivos	Referências
Genética – Indicadores químicos	Utilização de nanotubos em análises microscópicas possa rastrear uma fitas de DNA.	COLLINS & AUVORIS, 2000
Eletrônica – “Nanopinças”	Dois nanotubos, ligados a eletrodos de uma vareta de vidro, podem ser abertos e fechados pela mudança de voltagem.	COLLINS & AUVORIS, 2000
Medicina – Biomateriais	Utilização de nanotubos na construção de <i>scaffolds</i> , um biomaterial utilizado na regeneração óssea.	GONÇALVES, 2012
Engenharia Cível – Compósitos em cimentos	Utilização de nanotubos de carbono para conseguir uma maior vida útil ao concreto o compósito mais empregado na construção civil mundial.	LEITE, <i>et al.</i> 2014
Eletrônica - Baterias de Lítio	Utilização de nanotubos de SnO <sub>2</sub> , como ânodos em baterias de lítio.	LIU et al, 2014

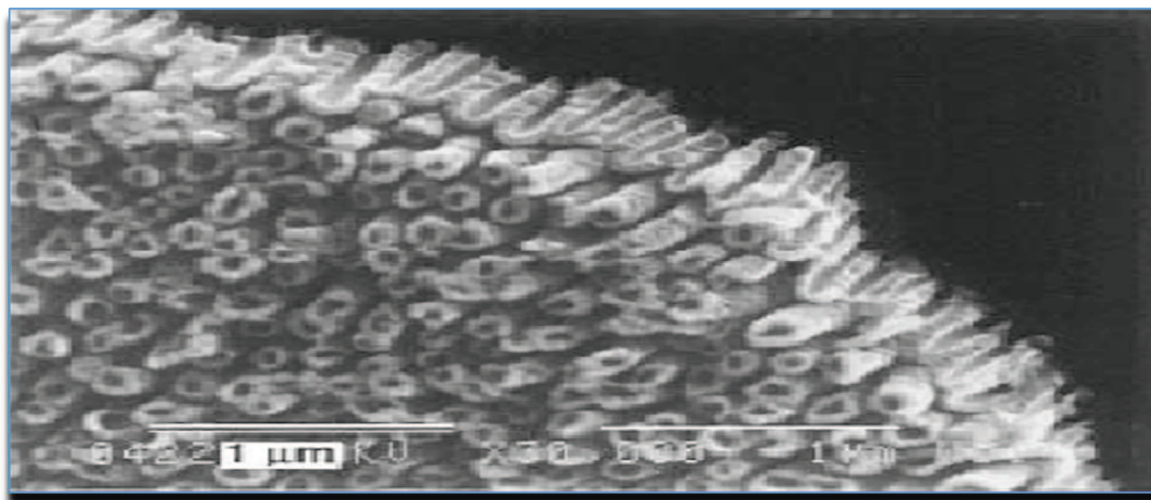
## 3.2. NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

### 3.2.1. Métodos de síntese

Após as sínteses dos nanotubos de carbono, outros tipos de nanotubos começaram a ser sintetizados com sucesso, dentre eles os nanotubos de dióxido de titânio. No ano de 1996, Hoyer apresenta os primeiros registros de síntese de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por meio de um processo denominado de **método de replicação** (HOYER, 1996).

Neste processo um molde de polímero adequado para a formação de nanotubos de dióxido de titânio foi obtido, a partir da estrutura que ocorre naturalmente de óxido de alumínio poroso. A estrutura tubular foi formada pela deposição eletroquímica no molde. Após a dissolução do polímero, nanotubos de dióxido de titânio foram obtidos e caracterizados. Os nanotubos obtidos, segundo o autor, possuíam o diâmetro de 70 a 100 nm (HOYER, 1996). O método de replicação envolve várias etapas, o tornando difícil, de alto custo e gerando somente nanotubos de grande comprimento. (SOUZA, F. M. 2011). A Figura 2.3 trata-se de uma microscopia dos nanotubos de dióxido de titânio sintetizados por Hoyer.

Figura 2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> sintetizados.

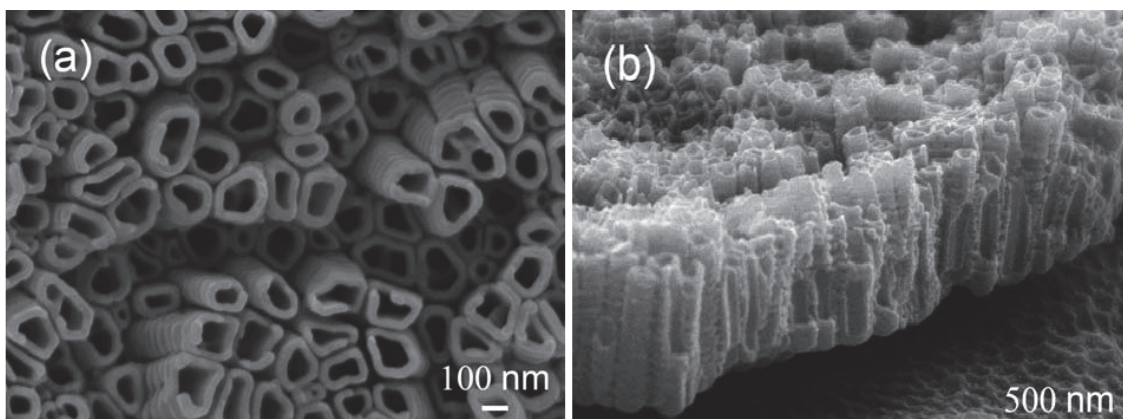


Fonte: (HOYER, 1996).

Após 02 anos a publicação de Hoyer, Kasuga e colaboradores no ano de 1998 conseguiram sintetizar nanotubos de TiO<sub>2</sub> a partir do rutilo. Utilizando uma solução de hidróxido de sódio a uma temperatura de 110<sup>0</sup>C seguido por uma lavagem com solução de ácido clorídrico (KASUGA, *et al.* 1998). Esta síntese realizada por Kasuga é denominada de **síntese hidrotérmica**. O processo de síntese hidrotérmico, segundo Bavykin, passa pelos estágios de esfoliamento de multicamadas nanométricas, desbalanceamento na espessura de multicamadas causando a curvação por tensão mecânica (BAVYKIN, *et al.* 2004). Este tipo de síntese tem sido bastante utilizado por vários pesquisadores. Yao e colaboradores no ano de 2002, a partir da anatase produziu nanotubos de TiO<sub>2</sub> com aproximadamente 10 nm de diâmetro (YAO, *et al.* 2002). Yuan e colaboradores em 2004 sintetizaram nanotubos de 8 a 10 nm de diâmetro e de 10 a 100 nm de comprimento (YUAN, *et al.* 2004). Segundo Wu e colaboradores em 2005, por meio da síntese hidrotérmica perceberam a formação de nanotubos de multicamadas (*multiwalls*) de diâmetro de 8 a 12 nm e comprimentos de 200

a 1000 nm (WU, et al. 2005). A Figura 2.4, mostra nanotubos de dióxido de titânio obtidos através da síntese hidrotérmica.

Figura 2.4 - MET de nanotubos de dióxido de titânio obtidos a partir da síntese hidrotérmica: (a) Vista superior (b) Vista lateral



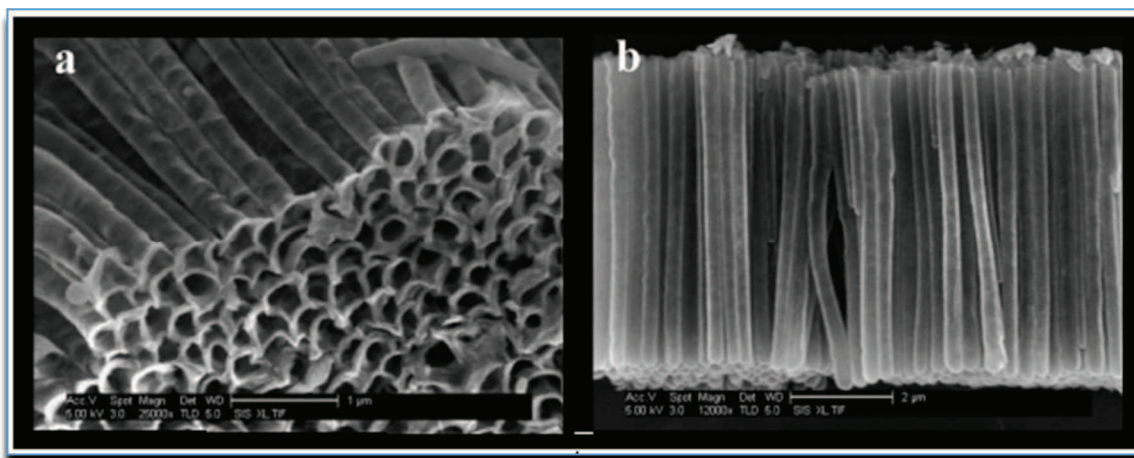
Fonte: (LU, et al. 2011) – Adaptada.

Além do processo hidrotérmico, outras rotas de síntese são citadas em pesquisas com a finalidade de formar os nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , dentre elas o **método *template*** ou também chamado como **método *sol-gel*** (KANG, et al. 2009) (MAIYALAGAN, et al. 2006). Kang et al. consegue a síntese de nanotubos bem alinhados com 295 nm de diâmetro e 6000 nm de comprimento (Figura 3.8). Outro método que é citado na área é o de ***oxidação anódica*** citado por Macak et al. (MACAK et al. 2007), utilizado também por Zhang et al. que consegue promover a síntese de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com aproximadamente 100 nm de diâmetro, segundo o autor utilizando eletrólitos de ácido fluorídrico e ácido fosfórico (ZHANG, et al. 2008). A Figura 2.5, mostra nanotubos formados a partir do método *template* (sol-gel).

Figura 2.5 – MEV de nanotubos de TiO<sub>2</sub> após a síntese pelo método *template* (sol-gel)

(a) Imagem lateral, visualizando uma extremidade aberta dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> (b)

Imagem superior dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>



Fonte: (KANG, et al. 2009)

### 3.2.2. Investigações Teóricas

Diversas simulações, modelagens moleculares, investigações teóricas são realizadas em diferentes tipos de materiais (nanotubos, superfícies, cristais) formados por vários compostos (TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, C, AsGa,) a partir de cálculos da mecânica quântica, com o intuito de conhecer valores de parâmetros de energia (energia de ionização, variação da energia de formação, gap) e comparar estes resultados com os resultados experimentais.

Dentre as estruturas que apresentam interesse, pelo seu potencial de aplicabilidade, na parte experimental e também na parte teórica, são os nanotubos de dióxido de titânio (GUO, *et al.* 2014).

Utilizando o método *ab-initio* DFT+U, Guo e colaboradores demonstram que nanotubos com vacâncias de oxigênio em sítios específicos, que são comuns nas estruturas de dióxido de titânio na forma de cristal, conseguem apresentar alteração no valor do *gap* dessas estruturas. Segundo

Guo, o valor do *gap* para um nanotubo do tipo anatase, do plano (101) com 8 Å de diâmetro é de 4,1 eV e com a simulação de vacâncias, os cálculos mostram que o valor do *gap* do nanotubo de TiO<sub>2</sub> no valor de 0,8 eV. (GUO, *et al.* 2014).

Nuzzi e Angellis realizaram um estudo teórico com nanotubos de TiO<sub>2</sub> com base em cálculos DFT em nanotubos de parede única (*Single-walls*) a partir do cristal anatase nas direções [101] e [010]. Com nanotubos de diâmetros que variam de 5 a 30 Å. Utilizando o método DFT na base STO (*Slater Type Orbital*), encontrou valores de energia total por unidades de TiO<sub>2</sub>, em que constatou uma baixa variação de energia entre os modelos simulados (<0,01 eV). Ainda utilizando o método DFT, o híbrido B3LYP, na base 3-21G\* utilizando o software Gaussian 03 (Software utilizado nos cálculos *ab-initio* deste trabalho), apresentou um valor de *gap* de 4,53 eV. Nuzzi e Angellis também realizaram nesta mesma investigação teórico, a adsorção das nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> com ácido fórmico (NUZZI & ANGELLIS, 2010).

No Quadro 2.2 estão descritos parâmetros de caracterização dos nanotubos de dióxido de titânio (cristal de origem do nanotubo, diâmetro, comprimento, *gap*), que foram encontrados em pesquisas na área de ciências dos materiais (teórico e/ou experimental).

Quadro 2.2 - Quadro de dados de estudos teóricos e experimentais recentes de nanotubos de dióxido de titânio

<b>Dados encontrados na literatura</b>						
	<b>Tipo de estudo</b>	<b>Tipo de Nanotubo TiO<sub>2</sub></b>	<b>Diâmetro (nm)</b>	<b>Comprimento (nm)</b>	<b>gap (eV)</b>	<b>Referência</b>
1	Experimental	Anatase	60 á 80	770 -15210	3,20	FERNANDES, 2014
2	Experimental	Anatase	70	2000	3,20	LIU, <i>et al.</i> 2014
3	Experimental	Anatase	100-600	20000	-	MAJEWSKI, 2014
4	Experimental	Rutilo	10 á 30	20000	-	LOSILLA, <i>et al.</i> 2014
5	Teórico	Anatase	0,8	-	4,1 á 0,8	GUO, <i>et al.</i> 2014
6	Teórico	Anatase	0,5 á 3	-	4,53	NUZZI & ANGELLIS, 2014
7	Teórico e Experimental	Anatase	-	-	3,14	YU, <i>et al.</i> 2014
8	Teórico e Experimental	Anatase	-	4000	3,06	SONG, <i>et al.</i> 2014
9	Teórico e Experimental	Anatase	30*	220*	2,40 - 0,26	LI, <i>et al.</i> 2014
10	Experimental	Anatase	25	-	-	ZHANG, <i>et al.</i> 2014
	*Dados Experimentais					

### 3.2.3. Aplicações experimentais

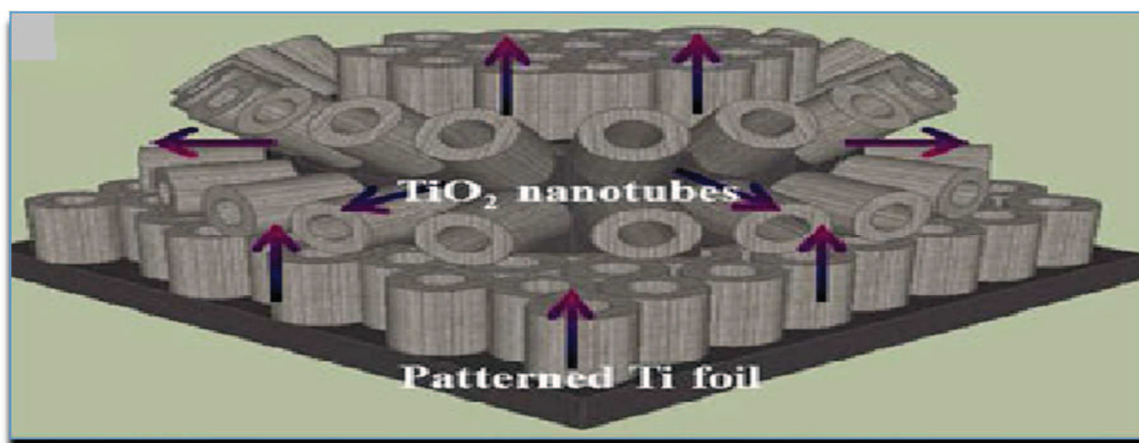
O desenvolvimento nas pesquisas de síntese é impulsionada pelas possibilidades de utilização dessas estruturas geradas em diferentes áreas de aplicação. Na medicina, nanotubos de  $\text{TiO}_2$  são preparados em superfície de titânio por anodização eletroquímica e tendo as suas paredes revestidas com nanopartículas de ouro, formam um composto de  $[\text{TiO}_2\text{-Au}]$ . Este composto é utilizado para matar *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* em superfícies com ausência de luz (LI, *et al.* 2014). Ou ainda o uso destes para a reintegração óssea por meio de implantes biomédicos tem sido investigado. Para esta finalidade, os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  são gerados por meio do método de oxidação anódica (GANGULY & ZHAO, 2014).

Na área de biologia molecular, membranas feitas por dióxido de titânio são utilizadas para biofiltrações de moléculas, vírus e células de imunidade. Segundo os autores as membranas formadas pelos nanotubos apresentaram resultados interessantes nas biofiltrações, em experimentos com a glicose e a insulina, apresentando alto potencial de aplicação (SCHWEICHER & DESAI, 2014).

O uso dos nanotubos em aplicações energéticas, tem sido investigado, como a aplicação em células solares. Ainda no ano de 2009, segundo Schumik e colaboradores, o aumento de eficiência das células solares constituídas de nanotubos de dióxido de titânio já era considerável, no ano de 2005, havia resultados de 0,04-0,05%, de eficiência, sendo que no ano de 2009, houve uma eficiência encontrada de 4-5%, devido a alterações na geometria das células solares, bem como a alinhamento dos nanotubos obtidos com a otimização nos métodos de síntese (SCHMUKI, *et al.* 2010). Uma estrutura de “flores” (*micro-flowers*), foi desenvolvida a partir de

nanotubos de dióxido de titânio, a estrutura formada, aumentou a eficiência das células solares, em comparação com um modelo formado pela disposição normal dos nanotubos de dióxido de titânio (KIM, *et al.* 2014). Esta estrutura está representada na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Representação esquemática de uma célula solar na forma de “flores” constituída por nanotubos de dióxido de titânio



Fonte: (KIM, *et al.* 2014) - Adaptada

Na área de fotocatalise o composto de dióxido de titânio, já se apresenta como um composto de grande aplicação, e os seus nanotubos vem demonstrando a mesma capacidade, possuindo um alto potencial de aplicação na área ambiental. No ano de 2009 nanotubos de titânia apresentaram um bom comportamento na fotodegradação na degradação de corantes como o índigo de carmina, além de poder ser facilmente reciclado e reutilizado nas reações de fotodegradação (COSTA, 2009). Estudo recente demonstra completa degradação do  $\beta$ -endossulfan (pesticida) em processo fotocatalítico utilizando nanotubos de dióxido de titânio dopados com nanopartículas de ouro (THOMAS & CHITRA, 2014).

### 3.2.4. Aplicação de nanotubos de dióxido de titânio como sensores de gás

Sensor químico pode ser definido como sendo o dispositivo capaz de detectar mudanças de estado físico e/ou químico de um sistema, quando exposto a um determinado tipo de molécula. As informações químicas são captadas por meio de uma variação de concentração ou polaridade, por exemplo, em um sinal elétrico, como condutividade elétrica, sensibilidade, diferença de potencial ou de frequência de ressonância (EGGINS, 2008).

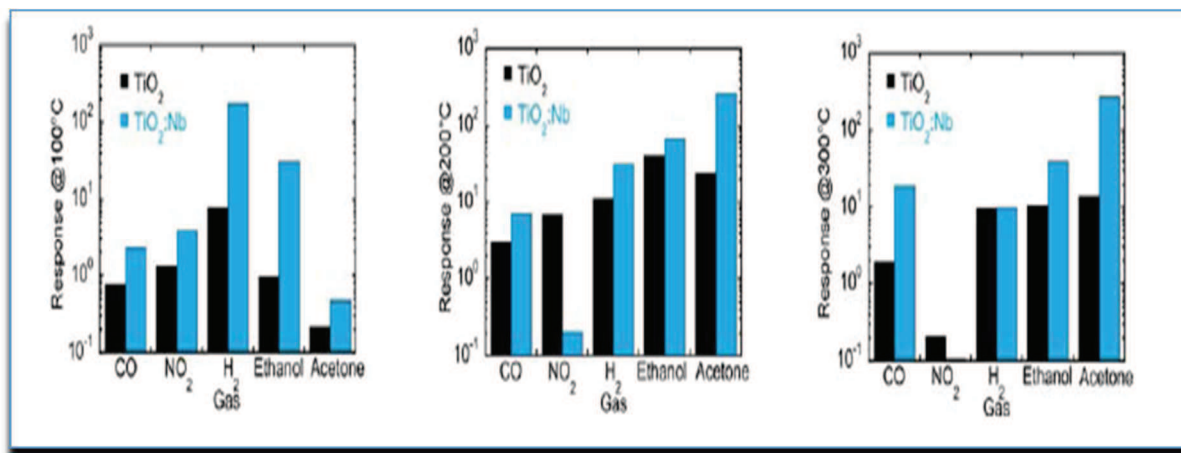
Óxidos metálicos são atraentes para a fabricação de sensores de gases, devido a fatores como baixo custo de fabricação, boa estabilidade térmica e química e flexibilidade de produção. Óxidos metálicos nanoestruturados apresentam bom potencial de aplicação para serem utilizados na fabricação de sensores de gás (BOLINK, *et al.* 2009).

Dentre os óxidos nanoestruturados, os nanotubos de dióxido de titânio, tem chamado atenção, por causa das suas propriedades físico-químicas. (TIAN, *et al.* 2013). Essas nanoestruturas tubulares têm sido consideradas um dos materiais promissores na fabricação de detectores de gás (ZHANG, *et al.* 2012).

Alguns fatores neste processo estão sendo estudados, com o intuito de otimizar e aumentar a sensibilidade da estrutura do nanotubos de dióxido de titânio a detecção de gases. Como por exemplo, o aumento da área superficial dos nanotubos e a sua morfologia, como também o ordenamento dos nanotubos, tem demonstrado fundamental importância na avaliação da sensibilidade a gases. Sendo este fator dependente do método de síntese dos nanotubos. O uso de dopagem também tem sido largamente estudado com o intuito de se buscar melhorias nas propriedades dos sensores. A Figura 2.7 demonstra os resultados experimentais do uso de nanotubos de dióxido de

titânio puro e dopado com nióbio (Nb) como sensor de alguns gases específicos (GALSTYAN, *et al.* 2013).

Figura 2.7 – Resposta para os gases (CO (500 ppm), NO<sub>2</sub> (10 ppm), H<sub>2</sub> (1 ppm), Etanol (500 ppm) e Acetona (100 ppm)) em nanotubos de dióxido de titânio puro e dopado com nióbio (Nb) nas temperaturas de 100°C, 200°C e 300°C.



Fonte: (GALSTYAN, *et al.* 2012)

### 3.3. MÉTODOS DE MECÂNICA QUÂNTICA

#### 3.3.1. Equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger foi deduzida em 1926 pelo físico austríaco Erwin Schrödinger foi construída com base no modelo atômico de Borh, incorporando as ideias quânticas de Planck, esta é a equação fundamental da mecânica quântica. Essa equação possui uma resolução exata somente para pequenos sistemas como o átomo de hidrogênio, em sistemas poliatômicos deve se fazer o uso de algumas aproximações. A Equação 2.0 descreve a equação de Schrödinger semelhantemente a equação de energia na mecânica clássica (SZABO, OSTLUND, 1996).

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) + V(r)\psi(r) = E \psi(r) \quad (2.0)$$

A Equação 2.0 pode ser descrita pela representação do operador Hamiltoniano, descrevendo a equação de Schrödinger independente do tempo não relativística que descreve a energia de sistemas mecânico quânticos. A Equação 2.1 onde  $\hat{H}$  está representando o operador Hamiltoniano,  $r$  e  $R$  representam as coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente.

$$\hat{H}\psi(r,R) = E\psi(r,R) \quad (2.1)$$

Em que o operador Hamiltoniano pode ser expresso de acordo com a Equação 2.2:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

O termo  $R_{AB}$  é a distância entre os núcleos A e B,  $r_{iA}$  é a distância entre o núcleo A e o elétron i,  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons i e j,  $Z_A$  e  $Z_B$  são os números atômicos de A e B e  $M_A$  é a massa do núcleo A em relação ao elétron i. Pode se reescrever a Equação 2.2 na Equação 2.3:

$$H = T_e + T_N + V_{Ne} + V_N + V_e \quad (2.3)$$

Os termos  $T_e$  e  $T_N$  são os operadores de energia cinética eletrônica e nuclear respectivamente, o termo  $V_{Ne}$  é o operador referente a atração núcleo-elétron,  $V_N$  é o operador de energia potencial repulsiva entre os núcleo-núcleo e o  $V_e$  que se trata do operador de energia potencial repulsiva elétron-elétron. Contudo essas equações não possibilitam determinar o estado quântico de um sistema poliatômico como foi mencionado acima, havendo a necessidade da utilização de aproximações mediante algumas considerações químicas representadas por um formalismo matemático (SZABO, OSTLUND, 1996).

### 3.3.2. Aproximação de Born-Oppenheimer

Para a resolução de sistemas poliatômicos uma aproximação aplicada a equação de Schrödinger é a aproximação de Born Oppenheimer também conhecida como teoria da perturbação que trata de resolver por partes a Equação 2.2, separando os movimentos eletrônicos e nucleares (LEVINE, 2001).

A teoria da perturbação utiliza o fato do núcleo possuir uma massa muito maior em relação aos elétrons e como consequência os elétrons

possuem uma velocidade muito maior do que a velocidade do núcleo. Partindo dessas considerações, o núcleo se comporta como se os elétrons fossem uma nuvem de carga, já os elétrons se comportam como se ele fosse estático, de modo que os elétrons se adaptam de forma instantânea a variação das posições espaciais do núcleo. (LEVINE, 2001). Mediante isso, revendo a Equação 2.3 podemos anular o termo  $T_N$  que representa a energia cinética do núcleo e considerar como uma constante o termo  $V_N$  que é a energia repulsiva núcleo-núcleo.

Com isso podemos reescrever a Equação 2.3 e essa equação pode ser separada em duas outras equações descrita nas Equações 2.4 e 2.5.

$$H_{\text{nuclear}} = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{\text{total}}(\{R_A\}) \quad (2.4)$$

$$\mathcal{E}_{\text{total}} = \mathcal{E}_{\text{eletrônico}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.5)$$

A Equação 2.4 é o operador Hamiltoniano que trata da contribuição da energia nuclear sobre o sistema, já a Equação 2.5 trata da contribuição eletrônica por meio do movimento dos elétrons no sistema. Desta forma podemos representar a energia total do sistema, promovendo a soma entre as energias do estado eletrônico e nuclear (SZABO, OSTLUND, 1996). Contudo a aproximação de Born-Oppenheimer não resolve o problema quântico de muitos corpos, apesar de facilitar a resolução da equação de Schrödinger, necessitando de outras aproximações.

### 3.3.3. Teoria de Hartree-Fock

A teoria do Hartree-Fock foi desenvolvida por D.R Hartree junto com D.R V. Fock no final da década de 30 do século passado, com a finalidade de solucionar a resolução da equação de Schrödinger para sistemas poliatômicos. Esta metodologia foi a base para a teoria do orbital molecular anunciando que cada elétron pode ser descrito por uma função (orbital), sendo esta movimentação independente da movimentação instantânea de outros elétrons. A teoria considera o uso da aproximação de Born-Oppenheimer para moléculas e faz uso do princípio da Exclusão de Pauli que proíbe a presença de dois elétrons em um mesmo estado quântico. (LEVINE, 2001).

Slater e Fock demonstraram que o método de Hartree não respeitava o princípio da antisimetria da função de onda e por meio do determinante de Slater, pode satisfazer a condição deste princípio como também o princípio da Exclusão de Pauli. Utilizando um sistema de dois elétrons com orbitais ocupados spin  $\chi_i$  e  $\chi_j$ . Se o elétron 1 estiver em  $\chi_i$  e o elétron 2 estiver em  $\chi_j$  ou o elétron 1 estiver em  $\chi_j$  e o elétron 2 em  $\chi_i$ , pode-se descrever como na Equação 2.6:

$$\Psi_{12}^H(x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \quad \Psi_{21}^H(x_1, x_2) = \chi_i(x_2)\chi_j(x_1) \quad (2.6)$$

Por meio de uma combinação linear destes dois produtos podemos ter uma função de onda que não faça distinção entre os elétrons e satisfaça o princípio da exclusão de Pauli na Equação 2.7:

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Então para um sistema de n elétrons utilizando esse mesmo princípio, temos uma combinação linear em um determinante de Slater descrita na Equação 2.8:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

### 3.3.4. Equação de Hartree-Fock-Roothaan

Para átomos, devido a simetria esférica o problema de resolver a equação de Hartree-Fock se torna simplificado, contudo para moléculas onde se perde essa simetria, o método proposto por Roothaan é amplamente aplicável. (CARVALHO, 2004) A equação de Hartree-Fock-Roothaan pode ser expressa na forma de matriz de acordo com a Equação 2.9 (SANTOS, 2000).

$$FC = SC \epsilon \quad (2.9)$$

Na Equação 2.9, F representa a matriz de Fock para o efeito médio do campo de todos os elétrons, sobre um elétron em determinado orbital.  $\epsilon$  é uma matriz diagonal, composta por  $\epsilon_i$  elementos que é a energia de um

elétron nos orbital que ocupa. Já S representa a matriz de recobrimento dos orbitais. (SANTOS, 2000).

### 3.3.5. Métodos semi-empíricos

Os métodos semi-empíricos são aqueles que promovem a resolução da equação de Schrodinger de moléculas simples até sistemas mais complexos, considerando apenas as interações dos elétrons de valência dos átomos e utilizando parâmetros experimentais com o objetivo de encontrar os valores das propriedades destes sistemas.

Em comparação com os cálculos *ab-initio*, os sistemas mais complexos apresentam grandes diferença no tempo de processamento, devido a maior velocidade dos cálculos semi-empíricos, que devido as informações já pré-disponíveis dos dados experimentais fazem com que a resolução dos cálculos ocorra em um menor espaço de tempo.

Os trabalhos pioneiros foram desenvolvidos por Pople e colaboradores. Já Dewar e colaboradores desenvolveram uma série de softwares para que os cálculos semi-empíricos pudessem ser executados com maior facilidade e em softwares livres. Os métodos semi-empíricos mais conhecidos até hoje são o AM1 (*Austin Model 1*) e o MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) (DEWAR *et al*, 1985). Estes métodos são utilizados para simular uma série de dados experimentais como geometrias de equilíbrio, calores de formação, momentos de dipolo e energias de ionização. As últimas parametrizações que foram desenvolvidas foram RM1 (*Recife Model 1*) (ROCHA *et al*, 2006), PM6 (*Parametric Method 6*) e PM7 (*Parametric Method 7*), com estes métodos foram parametrizados mais de 70 elementos da tabela periódica, incluindo os metais de transição (STWEART, 2007).

### 3.3.6. Métodos *ab-initio*

Os métodos *ab-initio* baseiam-se em modelos matemáticos com o objetivo de resolver as auto-funções do Hamiltoniano da equação fundamental de Schrödinger, diferentemente dos métodos semi-empíricos que utilizam de parâmetros experimentais e consideram apenas as interações eletrônicas de valência, mas considera todas as interações envolvidas no sistema poliatômico (PARR *et al*, 1950).

Apresenta grande confiabilidade nos resultados, contudo apresenta um elevado tempo computacional, isso se deve ao grande número de integrais para serem resolvidas. A principal vantagem dos métodos *ab-initio* é a precisão com que os cálculos são realizados.

### 3.3.7. Teoria Funcional da Densidade – DFT

Trata-se de uma teoria mecânica quântica utilizada com a finalidade de resolver cálculos de propriedades de sistemas poliatômicos, (exemplos como energia total, energia de ionização) baseado na determinação da densidade eletrônica.

Este é um método computacional alternativo aos métodos *ab-initio* e semi-empíricos formulada inicialmente nos trabalhos de Hohenberg, Kohn e Sham com equações auto-consistentes (SCF) a partir de experimentos com gases de elétrons (HOHENBERG, KOHN, 1964), (KOHN, SHAM, 1965).

Hohenberg e Kohn afirmaram que a energia total nuclear eletrônica e todas as propriedades de estado fundamental de um sistema são determinadas pela densidade eletrônica de estado fundamental. Sem a necessidade do cálculo da função de onda de N elétrons. (PARR, 1989).

## 4. METODOLOGIA

A pesquisa realizou simulações de pequenos clusters de tubos formados com dióxido de titânio dos cristais rutilo e anatase. Primeiramente foram obtidos os planos e a partir do enrolamento dos planos, os nanotubos. Todo o processo é realizado por meio de algoritmos criados em linguagem *shell bash* no sistema linux (Ver Apêndice A). As imagens e gráficos das estruturas e resultados encontrados foi realizada por meio dos softwares gráficos GNUPLOT, RASMOL e MOLDEN. (GNUPLOT, 2014; BERNSTEIN, 2014; MOLDEN, 2014).

### 4.1. PROPOSTA DE OBTENÇÃO DOS PLANOS E NANOTUBOS A PARTIR DO CRISTAL RUTILO

Para a obtenção das estruturas dos planos e nanotubos de  $\text{TiO}_2$  originados do cristal rutilo, partiu-se inicialmente da célula unitária do cristal rutilo com seus respectivos parâmetros de rede experimentais (HOWARD, *et al.* 1991). O cristal rutilo é um tipo de cristal de sistema tetraédrico cujo os valores dos parâmetros para o cristal rutilo são:

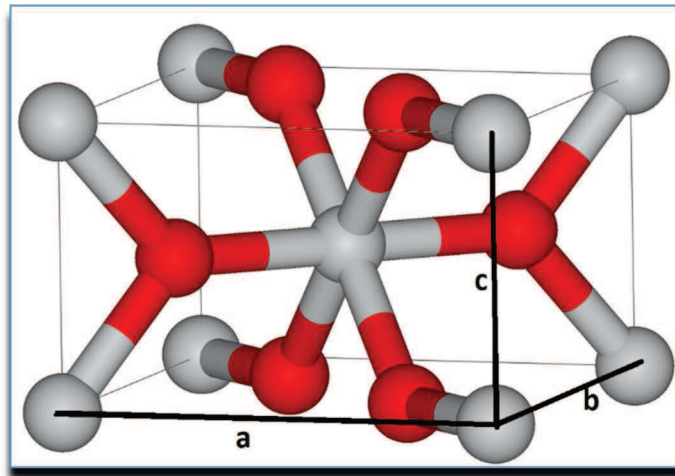
$$\mathbf{a} = \mathbf{b} = 4.5937 \text{ \AA}$$

$$\mathbf{c} = 2.9587 \text{ \AA}$$

$$(\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$$

A Figura 3.1 ilustra a célula unitária do cristal rutilo:

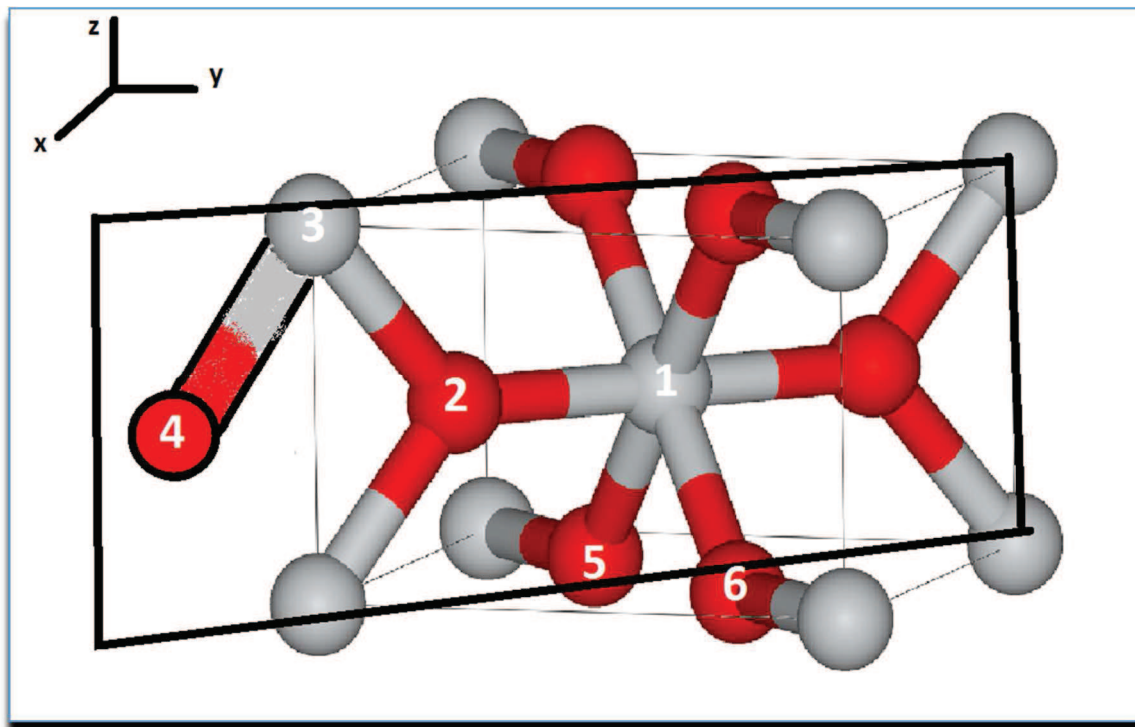
Figura 3.1 – Representação em *ball-stick* da célula unitária do cristal rutilo ( $\text{TiO}_2$ )



Fonte: (<http://faculty.virginia.edu/metals/cases/sheehan3.html>) – Adaptada.

A partir desses valores do cristal, selecionamos o plano (110), e a partir dos átomos contidos neste plano, fizemos o crescimento da estrutura, gerando os planos cristalinos. A escolha do plano (110) se deve ao fato de ser um plano já conhecido na literatura pelas suas propriedades e potenciais de aplicação em materiais. Segundo Kowalski e colaboradores a face cristalina termodinamicamente mais estável do dióxido de titânio rutilo é a face (110) sendo dominante em seus cristalitos (KOWALSKI, *et al.* 2009). Outras investigações teóricas do composto dióxido de titânio rutilo comprovaram a melhor condição termodinâmica do plano (110). Ramamoorth e colaboradores, utilizando pseudopotenciais de Vanderbilt em bases de ondas planas em estruturas de superfícies de dióxido de titânio nas direções (110), (100), (001) e (011), compararam as energias de superfícies nas direções citadas, verificando-se que a menor energia de superfície era na direção (110) (RAMAMOORTHY, *et al.* 1994). Beltrán e colaboradores chegaram a resultados semelhantes pela teoria funcional de densidade usando o funcional B3LYP (BELTRÁN, *et al.* 2008). Na Figura 3.2 mostra a representação do plano (110) e os átomos selecionados para formar a unidade básica das estruturas.

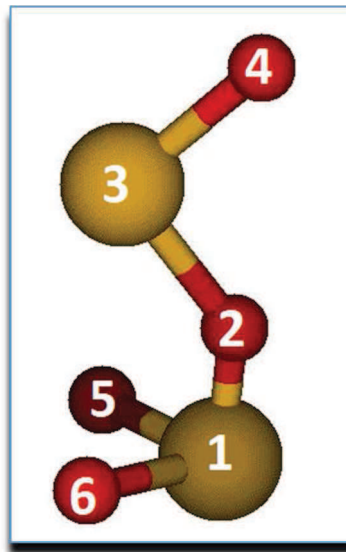
Figura 3.2 – Plano (110) da célula unitária do cristal rutilo com os átomos selecionados para promover o crescimento dos planos e posteriormente os nanotubos



Fonte: (<http://faculty.virginia.edu/metals/cases/sheehan3.html>) – Adaptada.

Selecionou-se os átomos pertencentes ao plano (110), os átomos 1(Ti), 2(O), 3(Ti) e 4(O) da figura 5.2 e mais 2 átomos fora deste plano 5(O) e 6(O) para manter a estequiometria do composto (1 átomo de Ti para 2 átomos de O). Assim a estrutura básica dos planos e nanotubos gerados a partir do cristal rutilo no plano (110) é o  $2(\text{TiO}_2)$ , visualizado na Figura 3.3:

Figura 3.3 – Unidade básica dos planos e nanotubos originados do cristal rutilo –  $2(\text{TiO}_2)$



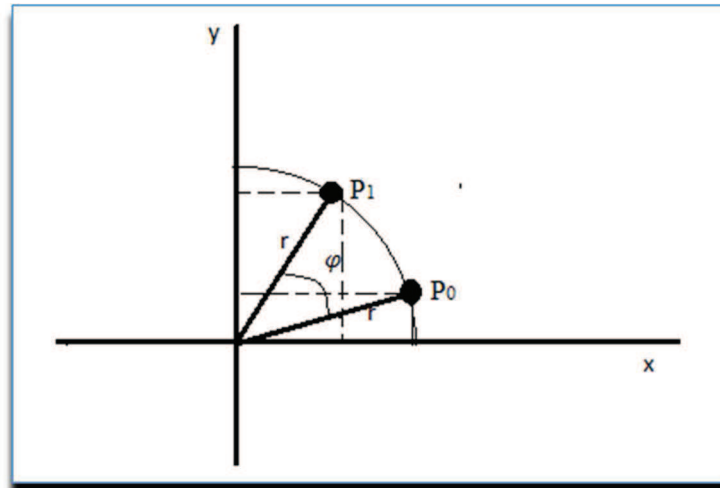
Fonte: Próprio autor

A partir dessa estrutura básica selecionada, promoveu-se a translação do átomo 1(Ti) localizado no centro do cristal, para a origem (0,0,0) do sistema de coordenadas cartesianas (x,y,z). Os mesmos valores de operação da translação foram executados para todos os outros átomos. Após fazer a translação, foi realizada uma rotação de  $45^\circ$  do plano (110) em relação ao eixo z, com o intuito de promover o crescimento do comprimento dos nanotubos em torno do eixo x e o crescimento da altura no eixo z. Estas operações foram realizadas com a finalidade de permitir que as estruturas geradas cresçam no eixo x, o que facilita o entendimento de como ocorre o crescimento de planos e nanotubos. Para aplicação das operações de translação e rotação a todos os átomos das estruturas geradas foi descrita uma equação geral, que foi empregada na programação shell bash (Ver Apêndice A) para a construção dos modelos de planos e nanotubos de rutilo.

Primeiramente foi realizado uma translação do átomo 1(Ti) para o ponto de origem de coordenadas (0,0,0), com o intuito de generalizarmos a

equação denominamos esses valores de  $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$  e aplicamos uma rotação de  $45^\circ$  que denominamos de  $\varphi$ .

Figura 3.4: Exemplo de uma operação de rotação



Fonte: Próprio Autor

$r$  – raio da circunferência da rotação;

$\varphi$  – ângulo de rotação

$T_x$  – Translação no eixo  $x$ ;

$T_y$  – Translação no eixo  $y$ ;

$T_z$  – Translação no eixo  $z$ ;

A posição inicial é dada por:

$P_0$  – Posição Inicial –  $(x, y, z)$ ;

$$x = r \cos \varphi;$$

$$y = r \sin \varphi;$$

$$z = z;$$

$P_1$  – Posição após rotação e translação –  $(x_1, y_1, z_1)$ ;

A rotação em relação ao eixo z ocorre no plano XY sobre a origem, onde (x,y) é mapeado para (x1, y1). A fórmula de aplicação dessa operação é dada por:

$$x1 = x \cos \varphi - y \sin \varphi$$

$$y1 = x \sin \varphi + y \cos \varphi$$

Colocando a operação de translação e operação em 3 dimensões nas formas matriciais temos:

$$[x \ y \ z \ 1] \times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ Tx & Ty & Tz & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = P1$$

Multiplicando a matriz das coordenadas iniciais pela matriz de translação temos uma nova matriz das posições iniciais já translacionadas.

$$P1 = [(x0 + Tx) \ (y0 + Ty) \ (y0 + Ty) \ 1] \times \begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

O produto das coordenadas translacionadas com a matriz de rotação, equação geral (5.1), fornece para cada átomo as coordenadas translacionadas e rotacionadas (x1,y1,z1).

$$P1 = [(x0 + Tx) \cos \varphi - (y0 + Ty) \sin \varphi] \ [(x0 + Tx) \sin \varphi + (y0 + Ty) \cos \varphi \ [z0 + Tz] \quad (3.1)$$

$$x1 = (x0 + Tx) \cos \varphi - (y0 + Ty) \sin \varphi$$

$$y1 = (x0 + Tx) \sin \varphi + (y0 + Ty) \cos \varphi$$

$$z1 = z0 + Tz$$

Após definida a equação geral (3.1) para a translação e rotação para os átomos das estruturas do rutilo, é realizado as repetições da unidade básica  $(\text{TiO}_2)_2$  para se obter os planos e nanotubos que foram analisadas neste estudo. O crescimento destes ficaram em função do número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$ . Primeiramente os planos são criados e estes crescem ao longo do eixo z, que descreve a altura, e ao longo do eixo x que descreve o seu comprimento. Logo após, é realizado o enrolamento deste plano no eixo x, gerando o nanotubo. O nanotubo de rutilo cresce o seu comprimento ao longo do eixo x e o seu diâmetro no plano yz. Quanto maior é o número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$  no plano yz, maior será o seu diâmetro. Já o crescimento do nanotubo ao longo do eixo x, promove o crescimento dos níveis de comprimento dos nanotubos. Os nanotubos de rutilo passaram a ser gerados a partir de 6 unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$ , no plano YZ, pois com somente 5 unidades, ou menos, não haveria formação estável de nanotubos.

## 4.2. PROPOSTA DE OBTENÇÃO DOS PLANOS E NANOTUBOS A PARTIR DO CRISTAL ANATASE

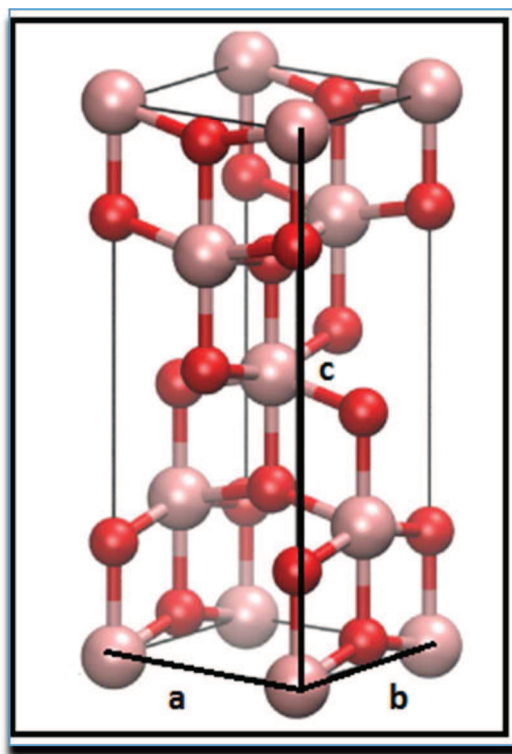
Para a criação das estruturas dos planos e nanotubos de  $\text{TiO}_2$  originados do cristal anatase, partiu-se inicialmente da cela unitária do cristal anatase com seus respectivos parâmetros de rede experimentais (HOWARD, *et al.* 1991). O cristal anatase assim como o rutilo trata-se de um sistema cristalino tetraédrico, contudo a disposição dos átomos e a quantidade de oxigênios e titânio é maior do que a cela unitária do rutilo. A representação da cela unitária do cristal anatase é apresentado na Figura 3.5. Os valores dos parâmetros para o cristal anatase são:

$$a = b = 3.7845 \text{ \AA}$$

$$c = 9.5143 \text{ \AA}$$

$$(\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$$

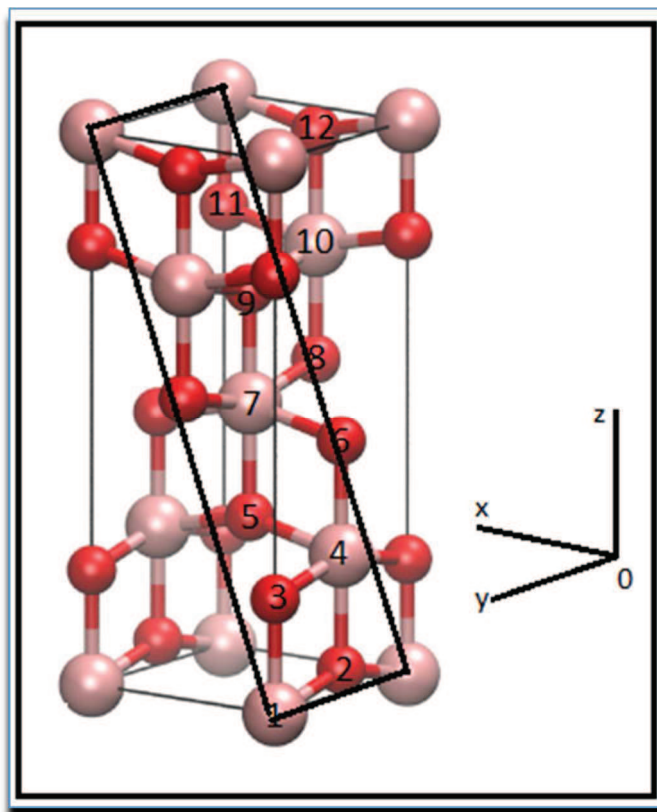
Figura 3.5 - Representação em *ball-stick* da célula unitária do cristal anatase ( $\text{TiO}_2$ )



Fonte: (MOELLMANN, *et al.* 2012) - Adaptada

A partir dos parâmetros do cristal, selecionamos o plano (101) equivalente do plano (011), e a partir dos átomos contidos neste plano, fizemos o crescimento da estrutura, gerando os planos cristalinos. A escolha do plano (101) se deve ao fato de ser um plano já conhecido na literatura pelas suas propriedades e potenciais de aplicação em materiais. Gong e colaboradores realizaram um estudo teórico-experimental detalhado da superfície (101) do cristal anatase (Utilizando microscopia de tunelamento e espectroscopia e cálculos teóricos por meio de pseudopotenciais) demonstrando o grande potencial de aplicação em fotocatalise da superfície especificada (GONG, *et al.* 2006). Estudos anteriores também confirmam a importância do plano (101) do cristal anatase. Diebold e colaboradores executaram uma pesquisa com vários planos e relaciona uma grande similaridade entre o plano (101) da anatase com o plano (110) do cristal rutilo, em questão de densidade e estrutura atômica de superfície (DIELBOLD, *et al.* 2003). Shklover e colaboradores por meio de uma microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, constataram nanocristalitos anatase com os planos (101) como fase dominante dentre outros cristais da anatase nos estudos de superfícies semicondutoras (SHKLOVER, *et al.* 1997). A Figura 3.6 mostra o plano selecionado para o crescimento do nanotubo.

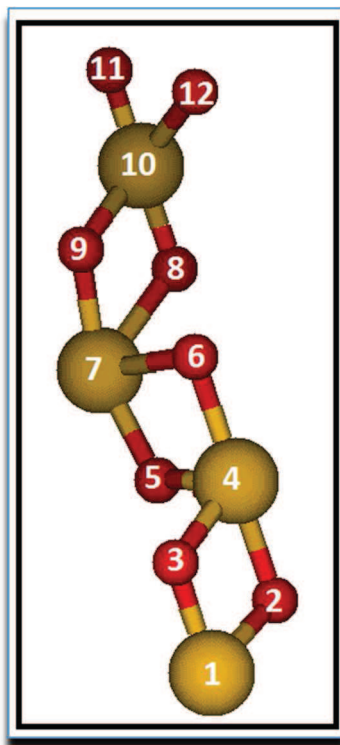
Figura 3.6 - Plano (101) da célula unitária do cristal anatase com os átomos selecionados para promover o crescimento dos planos e posteriormente os nanotubos



Fonte: (MOELLMANN, *et al.* 2012) - Adaptada

Selecionou-se os átomos pertencentes ao plano (101), átomos de 1 a 12 (Figura 3.7). No caso da anatase não houve a necessidade de utilização de átomos fora do plano, como foi o caso do rutilo. Sendo 4 unidades de ( $\text{TiO}_2$ ) a estrutura básica dos planos e nanotubos gerados a partir do cristal anatase. A unidade básica dos nanotubos de anatase está ilustrada na Figura 3.7:

Figura 3.7 – Unidade básica dos planos e nanotubos originados do cristal anatase –  $4(\text{TiO}_2)$



Fonte: Próprio Autor

A partir dessa estrutura básica selecionada, promoveu-se a translação do átomo 1 (Ti) para a origem (0,0,0) do sistema de coordenadas cartesianas (x,y,z). Os mesmos valores de operação da translação foram executados para todos os outros átomos. Após fazer a translação, foram realizadas duas rotações do plano (101), a primeira em relação ao eixo x e a segunda, uma rotação de  $90^{\circ}$  em relação ao eixo y, com o intuito de promover o crescimento do comprimento dos nanotubos, em torno do eixo x e o crescimento da altura no eixo z. Este procedimento é o mesmo que foi utilizado no cristal rutilo, o que faz com que os planos e nanotubos de ambos os cristais tenham a mesma forma de crescimento. Para aplicação das operações de translação e rotação a todos os átomos das estruturas geradas, foram realizadas separadamente, as operações de translação e 1ª rotação e 2ª rotação, diferentemente do rutilo que foi empregado uma única equação

geral. As operações estão descritas na programação *shell bash* (Ver Apêndice A) para a construção dos modelos de planos e nanotubos de anatase.

Após realizar as operações para os átomos da unidade básica da anatase  $(\text{TiO}_2)_4$ , é realizado as repetições dessas unidades, para se obter os planos e nanotubos que foram analisados neste estudo. O crescimento destes ficaram em função do número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_4$ . Primeiramente os planos são criados e estes crescem ao longo do eixo z, que descreve a altura, e ao longo do eixo x que descreve o seu comprimento. Logo após, é realizado o enrolamento deste plano no eixo x, gerando o nanotubo. O nanotubo da anatase cresce o seu comprimento ao longo do eixo x e o seu diâmetro no plano yz. Quanto maior é o número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_4$  no plano yz, maior será o seu diâmetro. Já o crescimento do nanotubo ao longo do eixo x, promove o crescimento dos níveis de comprimento dos nanotubos. Os nanotubos de anatase passaram a ser gerados a partir de 2 unidades de  $(\text{TiO}_2)_4$ , no plano YZ, pois com somente 1 unidade não haveria formação estável de nanotubos.

### 4.3. NOMECLATURA DOS NANOTUBOS

Para a identificação dos nanotubos, foi adotado um sistema de notação, contendo a informação do cristal que originou a estrutura, o número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$  ou  $(\text{TiO}_2)_4$  que formam a curvatura e o diâmetro do nanotubo no plano YZ, bem como o número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$  ou  $(\text{TiO}_2)_4$  que definem a altura ou número de níveis que possuem o nanotubo ao longo do eixo X do nanotubo e se trata de um nanotubo otimizado ou não otimizado.

#### Nomeclatura geral:

**NT\_ANT** ou **RUT** (símbolo do cristal de origem, ANT equivalente a anatase e RUT ao cristal rutilo) **\_n** (Determina o número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$  ou  $(\text{TiO}_2)_4$  que formam o diâmetro do nanotubo) **\_m** (Determina o número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$  ou  $(\text{TiO}_2)_4$  que formam o comprimento do nanotubo) **\_ot** (Indicando se a estrutura é otimizada)

Exemplo: **NT\_RUT\_10\_03\_ot** (Nanotubo formado a partir do cristal rutilo, com 10 unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$  formando o diâmetro da estrutura no plano YZ e 03 unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$  formando o comprimento ou altura no eixo X, nanotubo otimizado).

#### 4.4. NOMECLATURA DOS PLANOS

Para a identificação dos planos, foi feito o sistema de notação semelhante, contendo a informação do cristal que originou a estrutura, o número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$  ou  $(\text{TiO}_2)_4$  que formam o comprimento do plano, bem como o número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$  ou  $(\text{TiO}_2)_4$  que definem a altura do plano. Por último se o plano é otimizado ou não otimizado.

##### Nomeclatura geral:

**PL\_**ANT ou **RUT** (símbolo do cristal de origem, ANT equivalente a anatase e RUT ao cristal rutilo)\_**n** (Número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$  ou  $(\text{TiO}_2)_4$  que formam o comprimento do plano)\_**m** (Número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$  ou  $(\text{TiO}_2)_4$  que formam a altura do plano)\_**ot** (Indicando se a estrutura é otimizada)

Exemplo: **PL\_RUT\_10\_03\_ot** (Plano formado a partir do cristal rutilo, com 10 unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$  formando o comprimento e 03 unidades de  $(\text{TiO}_2)_4$  formando a altura, plano otimizado).

## 4.5. FÓRMULA MOLECULAR DAS ESTRUTURAS

$[[(\text{TiO}_2)_2]_n]_m$  – Fórmula molecular das estruturas originadas do cristal rutilo. Sendo que  $n$  é o número de unidades  $(\text{TiO}_2)_2$  no plano YZ que formam a curvatura dos nanotubos e o comprimento para os planos e  $m$  é o número de unidades  $(\text{TiO}_2)_2$  no eixo X que formam o comprimento dos nanotubos e a altura dos planos;

$[[(\text{TiO}_2)_4]_n]_m$  – Fórmula molecular das estruturas originadas do cristal anatase; Sendo que  $n$  é o número de unidades  $(\text{TiO}_2)_4$  no plano YZ que formam a curvatura dos nanotubos e o comprimento para os planos e  $m$  é o número de unidades  $(\text{TiO}_2)_4$  no eixo X que formam o comprimento dos nanotubos e a altura dos planos;

O Quadro 3.1 exemplifica a relação entre a nomenclatura das estruturas e suas respectivas fórmulas moleculares.

Quadro 3.1 – Quadro com a nomenclatura e fórmula molecular dos nanotubos da anatase com 1 e 2 níveis

Nome da estrutura	$n(\text{TiO}_2)_4$	$m(\text{TiO}_2)_4$	Número de átomos	Fórmula Molecular
NT-ANT-2-1-ot	2	1	24	$[[(\text{TiO}_2)_4]_2]_1$
NT-ANT-3-1-ot	3	1	36	$[[(\text{TiO}_2)_4]_3]_1$
NT-ANT-4-1-ot	4	1	48	$[[(\text{TiO}_2)_4]_4]_1$
NT-ANT-5-1-ot	5	1	60	$[[(\text{TiO}_2)_4]_5]_1$
NT-ANT-6-1-ot	6	1	72	$[[(\text{TiO}_2)_4]_6]_1$
NT-ANT-7-1-ot	7	1	84	$[[(\text{TiO}_2)_4]_7]_1$
NT-ANT-8-1-ot	8	1	96	$[[(\text{TiO}_2)_4]_8]_1$
NT-ANT-9-1-ot	9	1	108	$[[(\text{TiO}_2)_4]_9]_1$
NT-ANT-10-1-ot	10	1	120	$[[(\text{TiO}_2)_4]_{10}]_1$
NT-ANT-11-1-ot	11	1	132	$[[(\text{TiO}_2)_4]_{11}]_1$
NT-ANT-12-1-ot	12	1	144	$[[(\text{TiO}_2)_4]_{12}]_1$
NT-ANT-13-1-ot	13	1	156	$[[(\text{TiO}_2)_4]_{13}]_1$

NT-ANT-14-1-ot	14	1	168	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>14</sub> 1
NT-ANT-15-1-ot	15	1	180	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>15</sub> 1
NT-ANT-16-1-ot	16	1	192	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>16</sub> 1
NT-ANT-17-1-ot	17	1	204	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>17</sub> 1
NT-ANT-18-1-ot	18	1	216	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>18</sub> 1
NT-ANT-19-1-ot	19	1	228	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>19</sub> 1
NT-ANT-20-1-ot	20	1	240	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>20</sub> 1
NT-ANT-2-2-ot	2	2	48	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> 2
NT-ANT-3-2-ot	3	2	72	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> 2
NT-ANT-4-2-ot	4	2	96	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> 2
NT-ANT-5-2-ot	5	2	120	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>5</sub> 2
NT-ANT-6-2-ot	6	2	144	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> 2
NT-ANT-7-2-ot	7	2	168	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>7</sub> 2
NT-ANT-8-2-ot	8	2	192	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>8</sub> 2
NT-ANT-9-2-ot	9	2	216	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>9</sub> 2
NT-ANT-10-2-ot	10	2	240	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>10</sub> 2
NT-ANT-11-2-ot	11	2	264	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>11</sub> 2
NT-ANT-12-2-ot	12	2	288	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>12</sub> 2
NT-ANT-13-2-ot	13	2	312	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>13</sub> 2
NT-ANT-14-2-ot	14	2	336	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>14</sub> 2
NT-ANT-15-2-ot	15	2	360	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>15</sub> 2
NT-ANT-16-2-ot	16	2	384	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>16</sub> 2
NT-ANT-17-2-ot	17	2	408	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>17</sub> 2
NT-ANT-18-2-ot	18	2	432	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>18</sub> 2
NT-ANT-19-2-ot	19	2	456	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>19</sub> 2
NT-ANT-20-2-ot	20	2	480	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>20</sub> 2
NT-ANT-2-3-ot	2	3	72	[[TiO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> 3

## 4.6. OTIMIZAÇÃO DOS PLANOS E NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Os modelos obtidos foram submetidos a cálculos de energia primeiramente pelo método semi-empírico na base PM7 e cálculos ab-initio HF e DFT com funções de base 6-31G e 6-311G. Para o método semi-empírico utilizou-se o software MOPAC2012 (STEWART, 2014) e para os ab-initios, foi utilizado o GAUSSIAN 03 (GAUSSIAN, 2014). Os cálculos de mecânica quântica executados pelos softwares fornecem informações como energia total, calor de formação, dipolos, potencial de ionização, tempo computacional, distâncias de ligação, homo-lumo. Para a realização destes cálculos foram utilizados processadores do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP-SP) e no Centro Nacional de Supercomputação no Rio Grande do Sul (CESUP-RS) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS-RS).

Os modelos foram gerados a partir dos parâmetros de rede experimentais dos cristais rutilo e anatase, em sistema de coordenadas cartesianas. O processo de otimização foi realizado em todas as estruturas com o cálculo semi-empírico PM7. Os cálculos realizados pelos métodos ab-initio, utilizaram-se das coordenadas otimizadas no método semi-empírico. Em cada estrutura, todos os átomos e suas respectivas coordenadas (x, y, z) eram otimizadas, buscando regiões de menor nível energético.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir da metodologia proposta neste estudo, modelos de nanotubos foram gerados. Alguns destes podem ser visualizados nas Figuras 4.1 a 4.4 (nanotubos rutilo) e nas Figuras 4.5 a 4.8 (nanotubos anatase).

Figura 4.1 – Vista lateral de plano e nanotubo de rutilo com 1 nível gerado

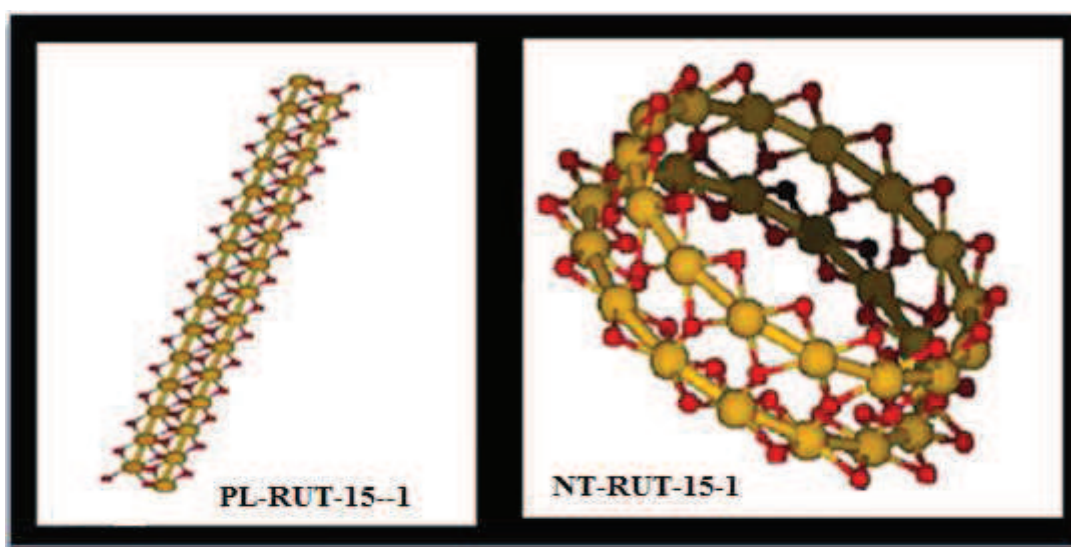


Figura 4.2 – Vista lateral de plano e nanotubo de rutilo com 2 níveis gerados

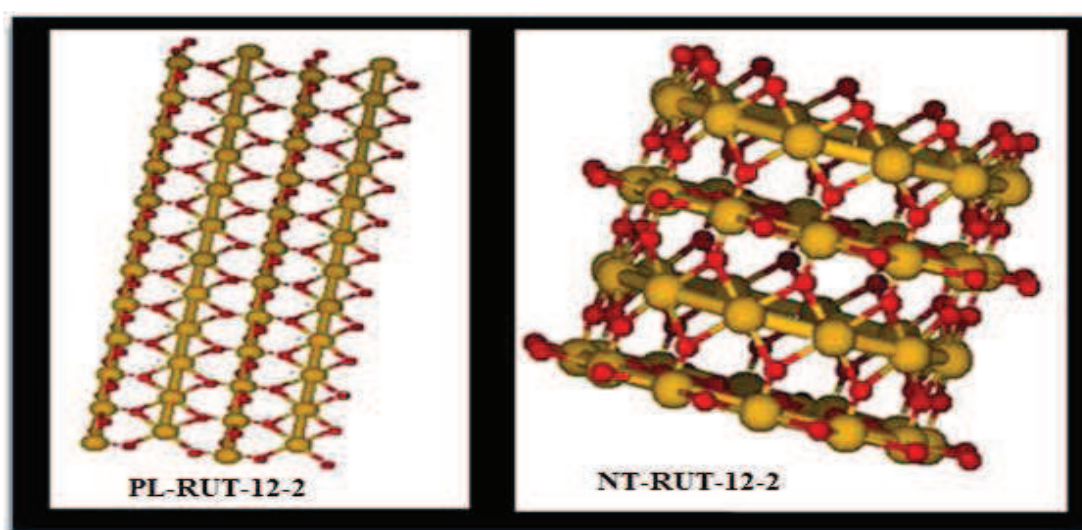


Figura 4.3 – Vista lateral de plano e nanotubo de rutilo com 3 níveis gerados

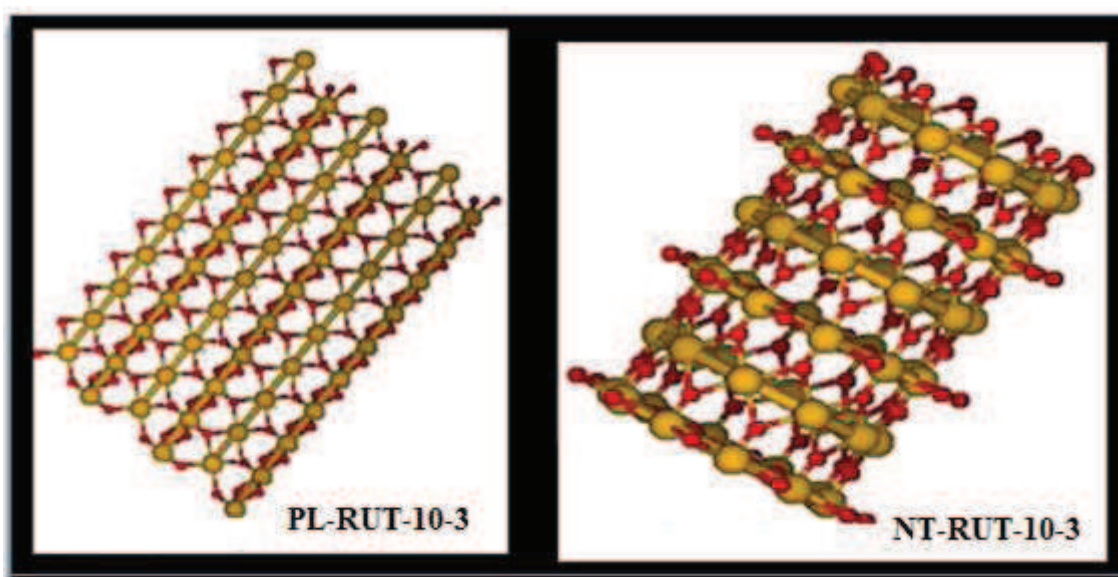


Figura 4.4 – Vista superior dos nanotubos de rutilo

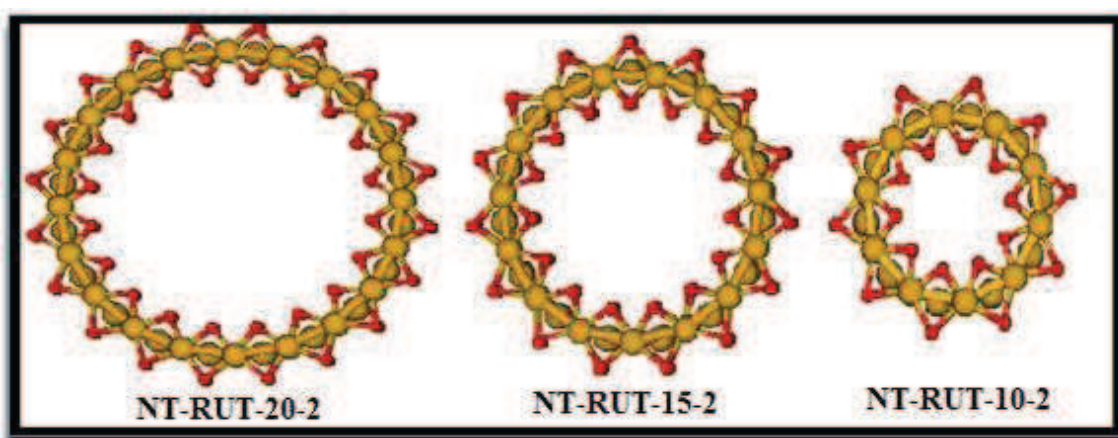


Figura 4.5 – Vista lateral de plano e nanotubo da anatase com 1 nível gerado

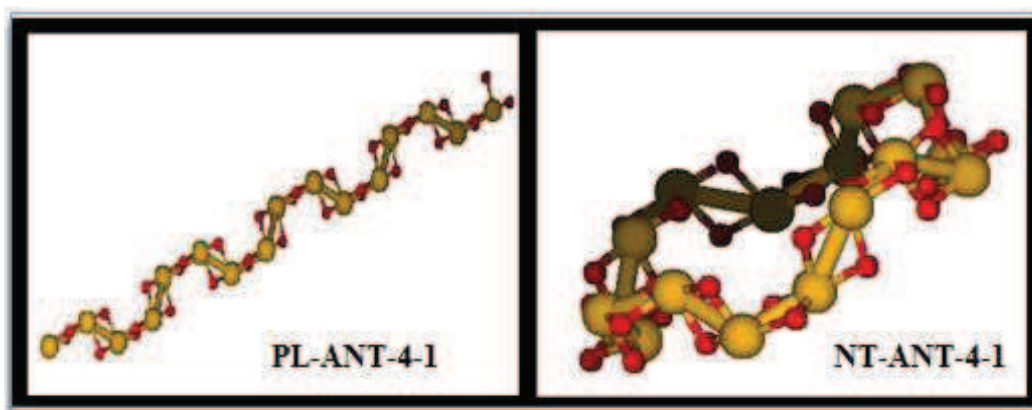


Figura 4.6 – Vista lateral de plano e nanotubo da anatase com 2 níveis gerados

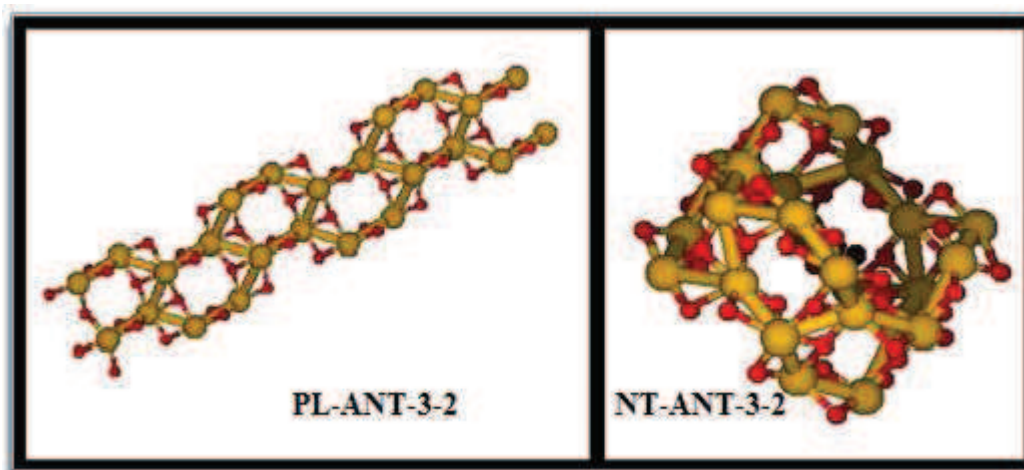


Figura 4.7 – Vista lateral de plano e nanotubo da anatase com 3 níveis gerados

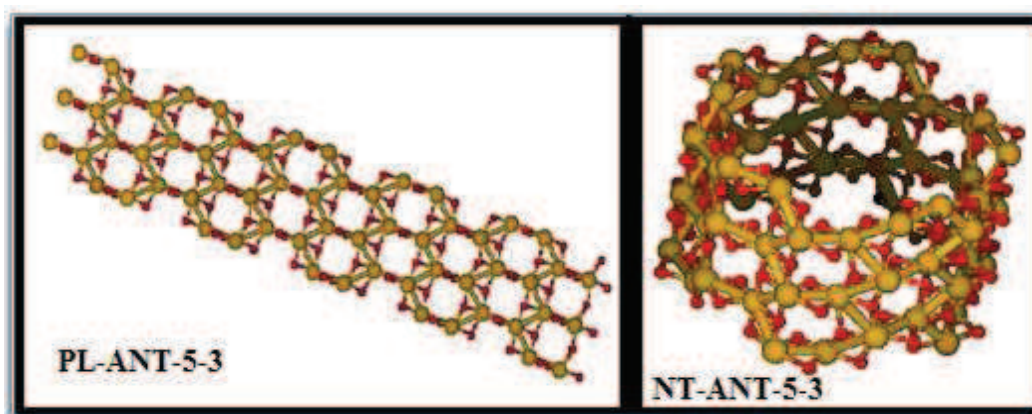


Figura 4.8 – Vista superior dos nanotubos da anatase



Nas Figuras 4.9 e 4.10, ilustram o resultado do processo de otimização que foi realizado na metodologia proposta, em que estão ilustradas a mesma estrutura, sendo uma com otimização e outra sem otimização. Os resultados da Energia Total das estruturas (Figura 4.9) demonstram que a estrutura otimizada possui um menor nível de energia, ou seja, uma maior estabilidade em comparação com a estrutura de geometria inicial.

Figura 4.9 – Vista lateral dos nanotubos NT-ANT-10-3 e NT-ANT-10-3-ot em método semi-empírico PM7.

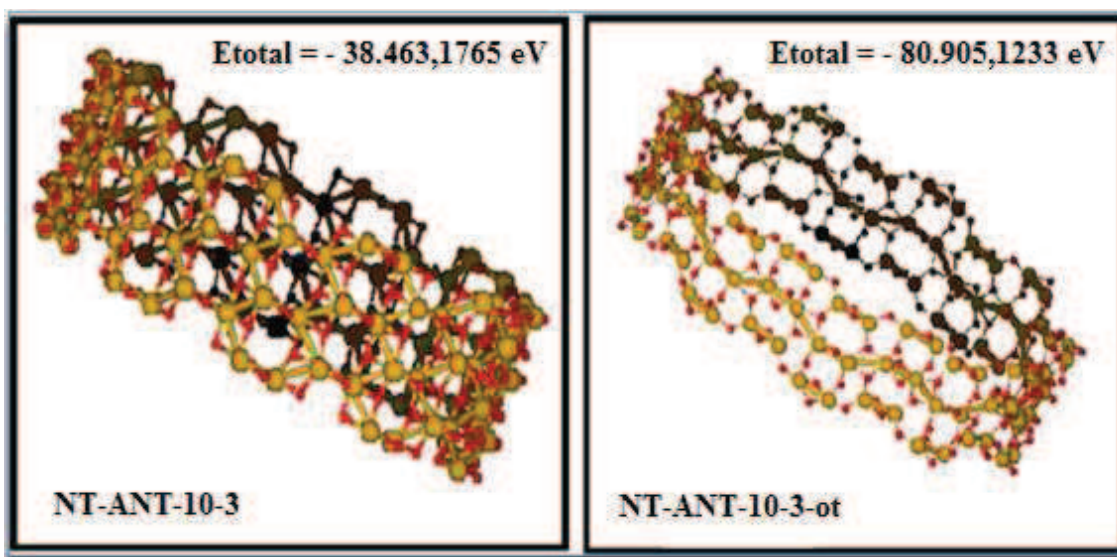
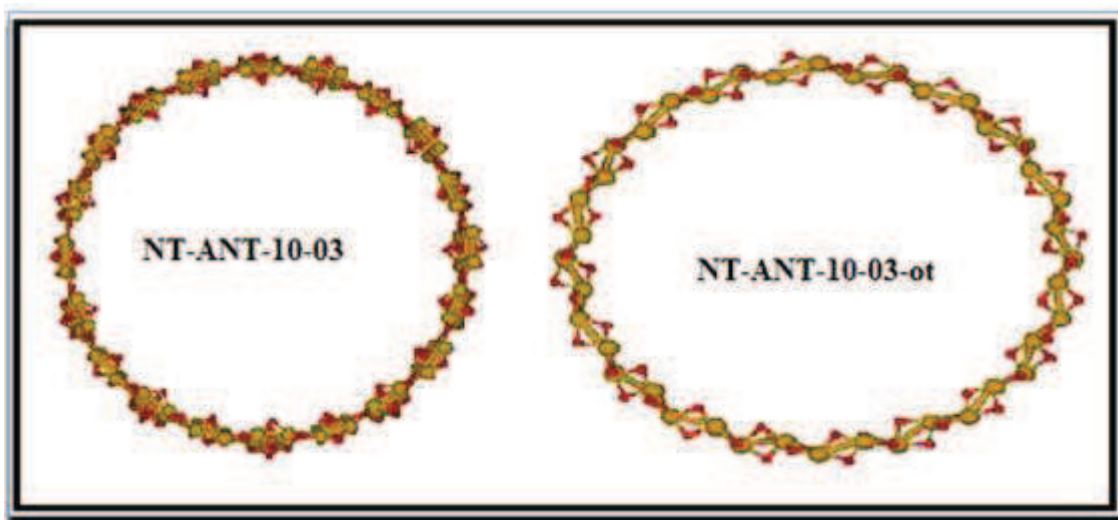


Figura 4.10 – Vista superior dos nanotubos, NT-ANT-10-3 e NT-ANT-10-3-ot



## 5.1. ANÁLISE DA VARIAÇÃO DE ENERGIA

A análise da variação de energia das estruturas ocorreu com modelos otimizados em método semi-empírico (PM7), utilizando o software MOPAC versão 2012. Cálculos a partir dos métodos *ab-initio* (HF e DFT) também foram utilizados, utilizando as coordenadas cartesianas otimizadas pelo método semi-empírico, foram executados no software GAUSSIAN versão 2003, nas bases 6-31G e 6-311G.

Foi obtido 136 estruturas (planos e nanotubos) de rutilo e anatase em método semi-empírico. Alguns nanotubos, após a otimização em base PM7 e 12 estruturas (nanotubos anatase) em método *ab-initio*. Segue no Quadro 4.1 todas as estruturas calculadas.

Quadro 4.1 – Quadro de estruturas que foram calculadas e otimizadas pelo método semi-empírico (PM7)

ANATASE							
	Nomeclatura da estrutura	Fórmula Molecular	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> n	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> m	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Total	(TiO <sub>2</sub> ) Total	Número de átomos
1	NT-ANT-2-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>2</sub> }1	2	1	2	8	24
2	NT-ANT-3-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>3</sub> }1	3	1	3	12	36
3	NT-ANT-4-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>4</sub> }1	4	1	4	16	48
4	NT-ANT-5-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>5</sub> }1	5	1	5	20	60
5	NT-ANT-6-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>6</sub> }1	6	1	6	24	72
6	NT-ANT-7-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>7</sub> }1	7	1	7	28	84
7	NT-ANT-8-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>8</sub> }1	8	1	8	32	96
8	NT-ANT-9-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>9</sub> }1	9	1	9	36	108
9	NT-ANT-11-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>11</sub> }1	11	1	11	44	132
10	NT-ANT-12-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>12</sub> }1	12	1	12	48	144
11	NT-ANT-13-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>13</sub> }1	13	1	13	52	156
12	NT-ANT-14-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>14</sub> }1	14	1	14	56	168
13	NT-ANT-15-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>15</sub> }1	15	1	15	60	180
14	NT-ANT-16-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>16</sub> }1	16	1	16	64	192
15	NT-ANT-17-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>17</sub> }1	17	1	17	68	204
16	NT-ANT-18-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>18</sub> }1	18	1	18	72	216
17	NT-ANT-19-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>19</sub> }1	19	1	19	76	228
18	NT-ANT-20-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>20</sub> }1	20	1	20	80	240
19	PL-ANT-2-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>2</sub> }1	2	1	2	8	24
20	PL-ANT-3-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>3</sub> }1	3	1	3	12	36
21	PL-ANT-4-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>4</sub> }1	4	1	4	16	48
22	PL-ANT-5-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>5</sub> }1	5	1	5	20	60
23	PL-ANT-6-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>6</sub> }1	6	1	6	24	72
24	PL-ANT-7-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>7</sub> }1	7	1	7	28	84
25	PL-ANT-8-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>8</sub> }1	8	1	8	32	96
26	PL-ANT-9-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>9</sub> }1	9	1	9	36	108
27	PL-ANT-10-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>10</sub> }1	10	1	10	40	120
28	PL-ANT-11-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>11</sub> }1	11	1	11	44	132

29	PL-ANT-12-1-ot	{{(TiO2)4}12}1	12	1	12	48	144
30	PL-ANT-13-1-ot	{{(TiO2)4}13}1	13	1	13	52	156
31	PL-ANT-14-1-ot	{{(TiO2)4}14}1	14	1	14	56	168
32	PL-ANT-15-1-ot	{{(TiO2)4}15}1	15	1	15	60	180
33	PL-ANT-16-1-ot	{{(TiO2)4}16}1	16	1	16	64	192
34	PL-ANT-17-1-ot	{{(TiO2)4}17}1	17	1	17	68	204
35	PL-ANT-18-1-ot	{{(TiO2)4}18}1	18	1	18	72	216
36	PL-ANT-19-1-ot	{{(TiO2)4}19}1	19	1	19	76	228
37	PL-ANT-20-1-ot	{{(TiO2)4}20}1	20	1	20	80	240
38	NT-ANT-2-2-ot	{{(TiO2)4}2}2	2	2	4	16	48
39	NT-ANT-3-2-ot	{{(TiO2)4}3}2	3	2	6	24	72
40	NT-ANT-4-2-ot	{{(TiO2)4}4}2	4	2	8	32	96
41	NT-ANT-5-2-ot	{{(TiO2)4}5}2	5	2	10	40	120
42	NT-ANT-6-2-ot	{{(TiO2)4}6}2	6	2	12	48	144
43	NT-ANT-7-2-ot	{{(TiO2)4}7}2	7	2	14	56	168
44	NT-ANT-8-2-ot	{{(TiO2)4}8}2	8	2	16	64	192
45	NT-ANT-9-2-ot	{{(TiO2)4}9}2	9	2	18	72	216
46	NT-ANT-10-2-ot	{{(TiO2)4}10}2	10	2	20	80	240
47	NT-ANT-11-2-ot	{{(TiO2)4}11}2	11	2	22	88	264
48	NT-ANT-12-2-ot	{{(TiO2)4}12}2	12	2	24	96	288
49	NT-ANT-13-2-ot	{{(TiO2)4}13}2	13	2	26	104	312
50	NT-ANT-14-2-ot	{{(TiO2)4}14}2	14	2	28	112	336
51	NT-ANT-15-2-ot	{{(TiO2)4}15}2	15	2	30	120	360
52	PL-ANT-2-2-ot	{{(TiO2)4}2}2	2	2	4	16	48
53	PL-ANT-3-2-ot	{{(TiO2)4}3}2	3	2	6	24	72
54	PL-ANT-4-2-ot	{{(TiO2)4}4}2	4	2	8	32	96
55	PL-ANT-5-2-ot	{{(TiO2)4}5}2	5	2	10	40	120
56	PL-ANT-6-2-ot	{{(TiO2)4}6}2	6	2	12	48	144
57	PL-ANT-7-2-ot	{{(TiO2)4}7}2	7	2	14	56	168
58	PL-ANT-8-2-ot	{{(TiO2)4}8}2	8	2	16	64	192
59	PL-ANT-9-2-ot	{{(TiO2)4}9}2	9	2	18	72	216
60	PL-ANT-10-2-ot	{{(TiO2)4}10}2	10	2	20	80	240
61	PL-ANT-11-2-ot	{{(TiO2)4}11}2	11	2	22	88	264
62	PL-ANT-12-2-ot	{{(TiO2)4}12}2	12	2	24	96	288

63	PL-ANT-13-2-ot	{{(TiO2)4}13}2	13	2	26	104	312
64	PL-ANT-14-2-ot	{{(TiO2)4}14}2	14	2	28	112	336
65	NT-ANT-2-3-ot	{{(TiO2)4}2}3	2	3	6	24	72
66	NT-ANT-3-3-ot	{{(TiO2)4}3}3	3	3	9	36	108
67	NT-ANT-4-3-ot	{{(TiO2)4}4}3	4	3	12	48	144
68	NT-ANT-5-3-ot	{{(TiO2)4}5}3	5	3	15	60	180
69	NT-ANT-6-3-ot	{{(TiO2)4}6}3	6	3	18	72	216
70	NT-ANT-7-3-ot	{{(TiO2)4}7}3	7	3	21	84	252
71	NT-ANT-8-3-ot	{{(TiO2)4}8}3	8	3	24	96	288
72	NT-ANT-9-3-ot	{{(TiO2)4}9}3	9	3	27	108	324
73	NT-ANT-10-3-ot	{{(TiO2)4}10}3	10	3	30	120	360
74	NT-ANT-11-3-ot	{{(TiO2)4}11}3	11	3	33	132	396
75	NT-ANT-12-3-ot	{{(TiO2)4}12}3	12	3	36	144	432
76	NT-ANT-13-3-ot	{{(TiO2)4}13}3	13	3	39	156	468
77	NT-ANT-17-3-ot	{{(TiO2)4}17}3	17	3	51	204	612
78	NT-ANT-19-3-ot	{{(TiO2)4}19}3	19	3	57	228	684
79	NT-ANT-20-3-ot	{{(TiO2)4}20}3	20	3	60	240	720
80	PL-ANT-2-3-ot	{{(TiO2)4}2}3	2	3	6	24	72
81	PL-ANT-3-3-ot	{{(TiO2)4}3}3	3	3	9	36	108
82	PL-ANT-4-3-ot	{{(TiO2)4}4}3	4	3	12	48	144
83	PL-ANT-5-3-ot	{{(TiO2)4}5}3	5	3	15	60	180
84	PL-ANT-7-3-ot	{{(TiO2)4}7}3	7	3	21	84	252
85	PL-ANT-13-3-ot	{{(TiO2)4}13}3	13	3	39	156	468
<b>RUTILO</b>							
	<b>Nomeclatura da estrutura</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>(TiO2)<sub>2</sub> (YZ)</b>	<b>(TiO2)<sub>2</sub> (X)</b>	<b>(TiO2)<sub>2</sub> Total</b>	<b>(TiO2) Total</b>	<b>Número de átomos</b>
86	NT-RUT-6-1-ot	{{(TiO2)2}6}1	6	1	6	12	36
87	NT-RUT-7-1-ot	{{(TiO2)2}7}1	7	1	7	14	42
88	NT-RUT-8-1-ot	{{(TiO2)2}8}1	8	1	8	16	48
89	NT-RUT-9-1-ot	{{(TiO2)2}9}1	9	1	9	18	54
90	NT-RUT-10-1-ot	{{(TiO2)2}10}1	10	1	10	20	60
91	NT-RUT-11-1-ot	{{(TiO2)2}11}1	11	1	11	22	66
92	NT-RUT-12-1-ot	{{(TiO2)2}12}1	12	1	12	24	72

93	NT-RUT-13-1-ot	{{(TiO2)2}13}1	13	1	13	26	78
94	NT-RUT-14-1-ot	{{(TiO2)2}14}1	14	1	14	28	84
95	NT-RUT-15-1-ot	{{(TiO2)2}15}1	15	1	15	30	90
96	NT-RUT-16-1-ot	{{(TiO2)2}16}1	16	1	16	32	96
97	NT-RUT-17-1-ot	{{(TiO2)2}17}1	17	1	17	34	102
98	NT-RUT-18-1-ot	{{(TiO2)2}18}1	18	1	18	36	108
99	NT-RUT-19-1-ot	{{(TiO2)2}19}1	19	1	19	38	114
100	NT-RUT-20-1-ot	{{(TiO2)2}20}1	20	1	20	40	120
101	PL-RUT-6-1-ot	{{(TiO2)2}6}1	6	1	6	12	36
102	PL-RUT-7-1-ot	{{(TiO2)2}7}1	7	1	7	14	42
103	PL-RUT-8-1-ot	{{(TiO2)2}8}1	8	1	8	16	48
104	PL-RUT-9-1-ot	{{(TiO2)2}9}1	9	1	9	18	54
105	PL-RUT-10-1-ot	{{(TiO2)2}10}1	10	1	10	20	60
106	PL-RUT-11-1-ot	{{(TiO2)2}11}1	11	1	11	22	66
107	PL-RUT-12-1-ot	{{(TiO2)2}12}1	12	1	12	24	72
108	PL-RUT-13-1-ot	{{(TiO2)2}13}1	13	1	13	26	78
109	PL-RUT-14-1-ot	{{(TiO2)2}14}1	14	1	14	28	84
110	PL-RUT-16-1-ot	{{(TiO2)2}16}1	16	1	16	32	96
111	PL-RUT-17-1-ot	{{(TiO2)2}17}1	17	1	17	34	102
112	PL-RUT-19-1-ot	{{(TiO2)2}19}1	19	1	19	38	114
113	NT-RUT-6-2-ot	{{(TiO2)2}6}2	6	2	12	24	72
114	NT-RUT-9-2-ot	{{(TiO2)2}9}2	9	2	18	36	108
115	NT-RUT-10-2-ot	{{(TiO2)2}10}2	10	2	20	40	120
116	NT-RUT-11-2-ot	{{(TiO2)2}11}2	11	2	22	44	132
117	NT-RUT-12-2-ot	{{(TiO2)2}12}2	12	2	24	48	144
118	NT-RUT-13-2-ot	{{(TiO2)2}13}2	13	2	26	52	156
119	NT-RUT-16-2-ot	{{(TiO2)2}16}2	16	2	32	64	192
120	NT-RUT-17-2-ot	{{(TiO2)2}17}2	17	2	34	68	204
121	NT-RUT-20-2-ot	{{(TiO2)2}20}2	20	2	40	80	240
122	PL-RUT-6-2-ot	{{(TiO2)2}6}2	6	2	12	24	72
123	PL-RUT-7-2-ot	{{(TiO2)2}7}2	7	2	14	28	84
124	PL-RUT-8-2-ot	{{(TiO2)2}8}2	8	2	16	32	96
125	PL-RUT-9-2-ot	{{(TiO2)2}9}2	9	2	18	36	108
126	PL-RUT-11-2-ot	{{(TiO2)2}11}2	11	2	22	44	132

127	NT-RUT-6-3-ot	$\{[(\text{TiO}_2)_2]_6\}_3$	6	3	18	36	108
128	NT-RUT-8-3-ot	$\{[(\text{TiO}_2)_2]_8\}_3$	8	3	24	48	144
129	NT-RUT-9-3-ot	$\{[(\text{TiO}_2)_2]_9\}_3$	9	3	27	54	162
130	NT-RUT-10-3-ot	$\{[(\text{TiO}_2)_2]_{10}\}_3$	10	3	30	60	180
131	NT-RUT-11-3-ot	$\{[(\text{TiO}_2)_2]_{11}\}_3$	11	3	33	66	198
132	NT-RUT-12-3-ot	$\{[(\text{TiO}_2)_2]_{12}\}_3$	12	3	36	72	216
133	NT-RUT-13-3-ot	$\{[(\text{TiO}_2)_2]_{13}\}_3$	13	3	39	78	234
134	PL-RUT-6-3-ot	$\{[(\text{TiO}_2)_2]_6\}_3$	6	3	18	36	108
135	PL-RUT-7-3-ot	$\{[(\text{TiO}_2)_2]_7\}_3$	7	3	21	42	126
136	PL-RUT-10-3-ot	$\{[(\text{TiO}_2)_2]_{10}\}_3$	10	3	30	60	180

Para se comparar os valores de energia obtidos de nanotubos e planos, é necessário avaliar a variação de energia entre os modelos, pois a análise dos valores de energia total não pode ser utilizada para efeito comparativo. Primeiramente partiu-se de um referencial, no caso, a energia de uma unidade de  $(\text{TiO}_2)$ , que foi calculada no valor de -669,78524 eV. A variação foi obtida a partir da Equação química (4.1):



Considerando que a variação seja a diferença entre a energia do produto final (estrutura formada) e a energia da estrutura inicial  $(\text{TiO}_2)$  multiplicada por n e m unidades de  $(\text{TiO}_2)$  que foram acrescentadas a estrutura, temos a Equação 4.2, que nos informa a variação de energia de um modelo.

$$\Delta E = E(\text{Estrutura Final } y \text{ com } n \text{ e } m \text{ níveis}) - (y \times n \times m)E(\text{Unidade TiO}_2)$$

$$\Delta E = E\{[(\text{TiO}_2)_Y]_n\}_m - [(m \times n) \times Y] \times E(\text{TiO}_2) \quad (4.2)$$

Em que a variável Y é o índice que identifica a estrutura (rutilo, anatase), sendo para o rutilo  $Y=2$ , e para a anatase  $Y=4$ .

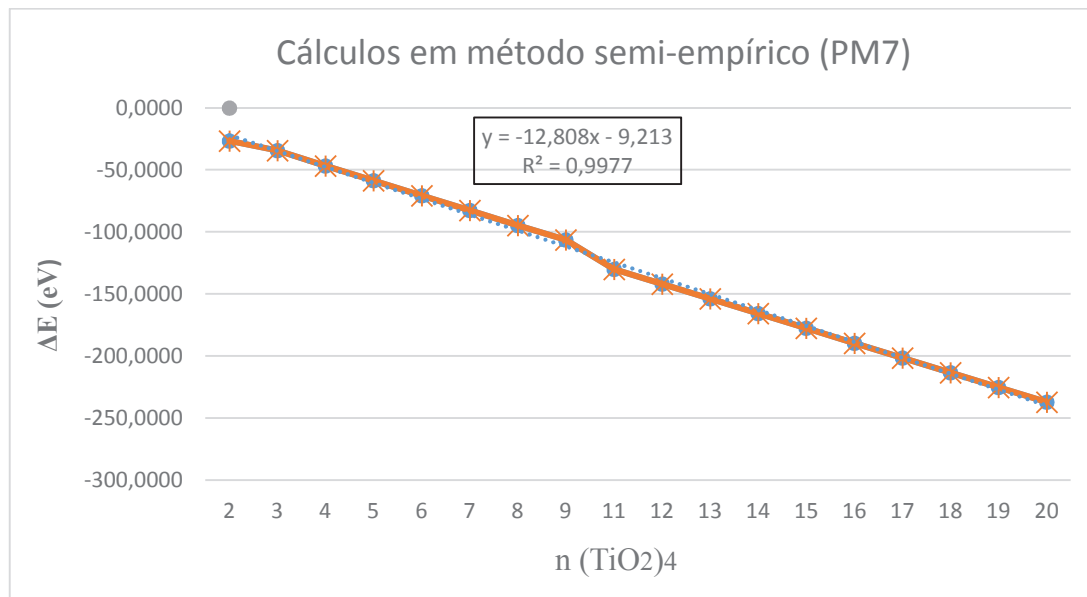
### 5.1.1. Análise da variação de energia nos nanotubos anatase nos 3 níveis (m=1,2 e 3).

Foram obtidos 47 modelos de nanotubos anatase, de 1,2 e 3 níveis, sendo 18 modelos de nanotubos anatase com 1 nível, que apresentaram os seguintes resultados no Quadro 4.2 e no gráfico da Figura 4.11:

Quadro 4.2 – Quadro de variação das energias encontradas nos nanotubos anatase de 1 nível, em método semi-empírico (PM7)

<b>Fórmula Molecular</b>	<b>n(TiO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (YZ)</b>	<b>m(TiO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (X)</b>	<b>(TiO<sub>2</sub>) Total</b>	<b>Energia Total (eV)</b>	<b>ΔE (eV)</b>	<b>ΔE/(TiO<sub>2</sub>) Total (eV)</b>
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>2</sub> }1	2	1	8	-5384,8404	-26,5585	-3,3198
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>3</sub> }1	3	1	12	-8071,8975	-34,4746	-2,8729
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>4</sub> }1	4	1	16	-10763,3135	-46,7496	-2,9219
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>5</sub> }1	5	1	20	-13454,4691	-58,7643	-2,9382
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>6</sub> }1	6	1	24	-16145,5155	-70,6697	-2,9446
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>7</sub> }1	7	1	28	-18836,5180	-82,5312	-2,9475
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>8</sub> }1	8	1	32	-21527,7448	-94,6171	-2,9568
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>9</sub> }1	9	1	36	-24218,7040	-106,4350	-2,9565
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>11</sub> }1	11	1	44	-29600,6832	-130,1330	-2,9576
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>12</sub> }1	12	1	48	-32291,6598	-141,9680	-2,9577
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>13</sub> }1	13	1	52	-34982,6786	-153,8460	-2,9586
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>14</sub> }1	14	1	56	-37673,6939	-165,7200	-2,9593
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>15</sub> }1	15	1	60	-40364,7064	-177,5920	-2,9599
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>16</sub> }1	16	1	64	-43055,7168	-189,4610	-2,9603
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>17</sub> }1	17	1	68	-45746,7254	-201,3290	-2,9607
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>18</sub> }1	18	1	72	-48437,7325	-213,1950	-2,9610
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>19</sub> }1	19	1	76	-51128,7384	-225,0600	-2,9613
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>20</sub> }1	20	1	80	-53819,7413	-236,9220	-2,9615

Figura 4.11 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$   $[(\text{TiO}_2)_4]$  dos nanotubos anatase do 1<sup>o</sup> nível ( $m=1$ ) pelo método semi-empírico (PM7)



A partir dos valores de  $\Delta E$  e dos números de níveis  $n$  apresentados no Quadro 4.2 e pela visualização no gráfico da Figura 4.11, percebe-se que ocorre uma diminuição no valor da variação de energia, de acordo com o crescimento do número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_4$  no plano YZ. O que implica afirmar que para nanotubos anatase formados com o 1 nível ( $m=1$ ), verificou-se que o crescimento do diâmetro do nanotubo, levou a formação de estruturas mais estáveis. Um indicativo desse comportamento é a maior tensão dos nanotubos de menor raio, o que torna as estruturas de menor diâmetro mais instáveis do que as de maior diâmetro.

A tendência na variação de energia dos nanotubos anatase de 2 a 20 unidades de  $(\text{TiO}_2)_4$  no plano YZ apresentou um bom comportamento linear, o que pode ser constatado pela linha de tendência que é praticamente coincidente a linha de declive da  $\Delta E$  e pelo fator de correlação ( $R^2 = 0,9977$ ), contudo não se pode dizer que a regressão do tipo linear possa descrever o comportamento dos nanotubos a partir de 20 unidades.

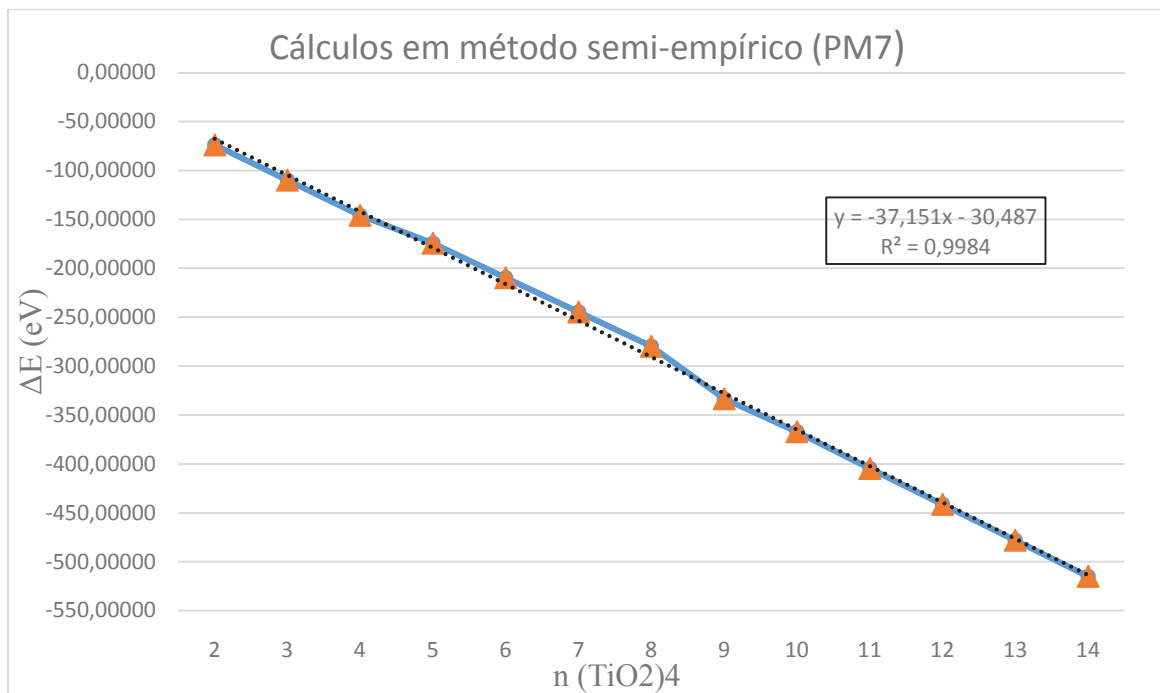
Pelos resultados, entre os modelos obtidos, a estrutura mais estável é a estrutura de maior diâmetro, que é o cluster NT-ANT-20-1-ot. Contudo pela tendência verificada, é provável a existência de clusters com maiores diâmetros de nanotubos mais estáveis.

Já os 13 modelos de nanotubos anatase com 2 níveis obtidos, apresentaram os seguintes valores, descritos no Quadro 4.3 e no gráfico da curva de tendência da Figura 4.12:

Quadro 4.3 – Quadro de variação das energias encontradas nos nanotubos anatase de 2 níveis em método semi-empírico (PM7)

<b>Fórmula Molecular</b>	<b>n(TiO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (YZ)</b>	<b>m(TiO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (X)</b>	<b>(TiO<sub>2</sub>) (Total)</b>	<b>Energia Total (eV)</b>	<b>ΔE (eV)</b>	<b>ΔE/(TiO<sub>2</sub>) Total (eV)</b>
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]2}2	2	2	16	-10790,5176	-73,9538	-4,6221
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]3}2	3	2	24	-16184,8146	-109,9690	-4,5820
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]4}2	4	2	32	-21579,0746	-145,9470	-4,5608
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]5}2	5	2	40	-26965,6826	-174,2730	-4,3568
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]6}2	6	2	48	-32359,2663	-209,5750	-4,3661
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]7}2	7	2	56	-37752,6295	-244,6560	-4,3689
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]8}2	8	2	64	-43145,9670	-279,7120	-4,3705
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]9}2	9	2	72	-48557,7326	-333,1950	-4,6277
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]10}2	10	2	80	-53949,8782	-367,0590	-4,5882
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]11}2	11	2	88	-59345,6173	-404,5160	-4,5968
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]12}2	12	2	96	-64740,7023	-441,3190	-4,5971
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]13}2	13	2	104	-70135,7536	-478,0890	-4,5970
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]14}2	14	2	112	-75530,7654	-514,8180	-4,5966

Figura 4.12 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$   $[(\text{TiO}_2)_4]$  dos nanotubos anatase do 2º nível ( $m=2$ ) pelo método semi-empírico (PM7)



A partir dos valores de  $\Delta E$  e dos números de níveis  $n$  apresentados no Quadro 4.3 e no gráfico da Figura 4.2, percebe-se que ocorre uma diminuição no valor da variação de energia, de acordo com o crescimento do número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_4$  no plano YZ. Apresentando um comportamento semelhante aos nanotubos de 1 nível, verificando que o crescimento do diâmetro do nanotubo, levou a formação de estruturas mais estáveis. O crescimento do nanotubo com a presença de 2 níveis presentes, não implicou em uma diferença na tendência do  $\Delta E$ .

A tendência na variação de energia dos nanotubos de 2 a 14 unidades de  $(\text{TiO}_2)_4$  no plano YZ também apresentou um bom comportamento linear, devido a linha de tendência ser praticamente coincidente a linha de declive do  $\Delta E$  e pelo fator de correlação ( $R^2 = 0,9984$ ) ser bem próximo de 1,000. Também não se pode concluir que a regressão do tipo linear possa descrever

o comportamento dos nanotubos de 2 níveis a partir de 14 unidades como no primeiro nível.

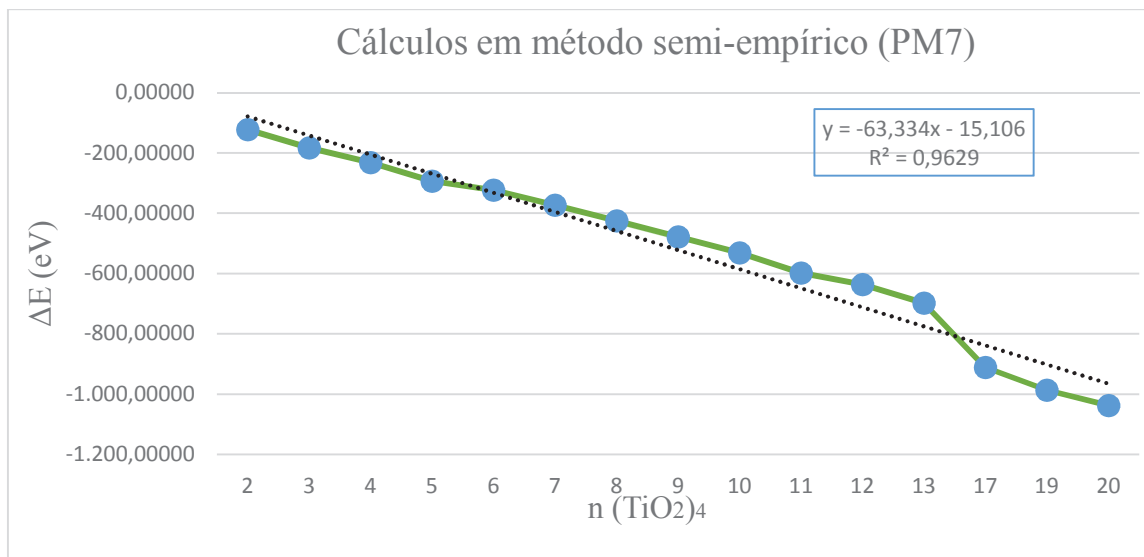
Dentre as estruturas calculadas, não se observou uma região de estabilização. A estrutura de maior diâmetro (NT-ANT-14-2-ot) apresentou ser a estrutura mais estável, contudo pela tendência de estabilização é provável a existência de estruturas mais estáveis.

Com as estruturas de 3<sup>o</sup> nível, foram obtidos 15 nanotubos, que apresentaram os seguintes valores descritos no Quadro 4.4 e e no gráfico da curva de tendência da Figura 4.13:

Quadro 4.4 – Quadro de variação das energias encontradas nos nanotubos anatase de 3 níveis em método semi-empírico (PM7)

<b>Fórmula Molecular</b>	<b>n(TiO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (YZ)</b>	<b>m(TiO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (X)</b>	<b>(TiO<sub>2</sub>) Total</b>	<b>Energia Total (eV)</b>	<b>ΔE (eV)</b>	<b>ΔE/(TiO<sub>2</sub>) Total (eV)</b>
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]2}3	2	3	24	-16196,9562	-122,1100	-5,0879
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]3}3	3	3	36	-24295,2048	-182,9360	-5,0816
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]4}3	4	3	48	-32381,3576	-231,6660	-4,8264
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]5}3	5	3	60	-40480,6684	-293,5540	-4,8926
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]6}3	6	3	72	-48547,6770	-323,1400	-4,4881
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]7}3	7	3	84	-56634,6294	-372,6690	-4,4365
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]8}3	8	3	96	-64724,8310	-425,4480	-4,4318
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]9}3	9	3	108	-72814,9914	-478,1850	-4,4276
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]10}3	10	3	120	-80905,1233	-530,8940	-4,4241
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]11}3	11	3	132	-89009,3930	-597,7410	-4,5283
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]12}3	12	3	144	-97085,3311	-636,2570	-4,4185
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]13}3	13	3	156	-105184,3641	-697,8670	-4,4735
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]17}3	17	3	204	-137547,0305	-910,8420	-4,4649
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]19}3	19	3	228	-153696,9783	-985,9440	-4,3243
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]20}3	20	3	240	-161785,9274	-1.037,4700	-4,3228

Figura 4.13 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$   $[(\text{TiO}_2)_4]$  dos nanotubos anatase do 3º nível ( $m=3$ ) pelo método semi-empírico (PM7)

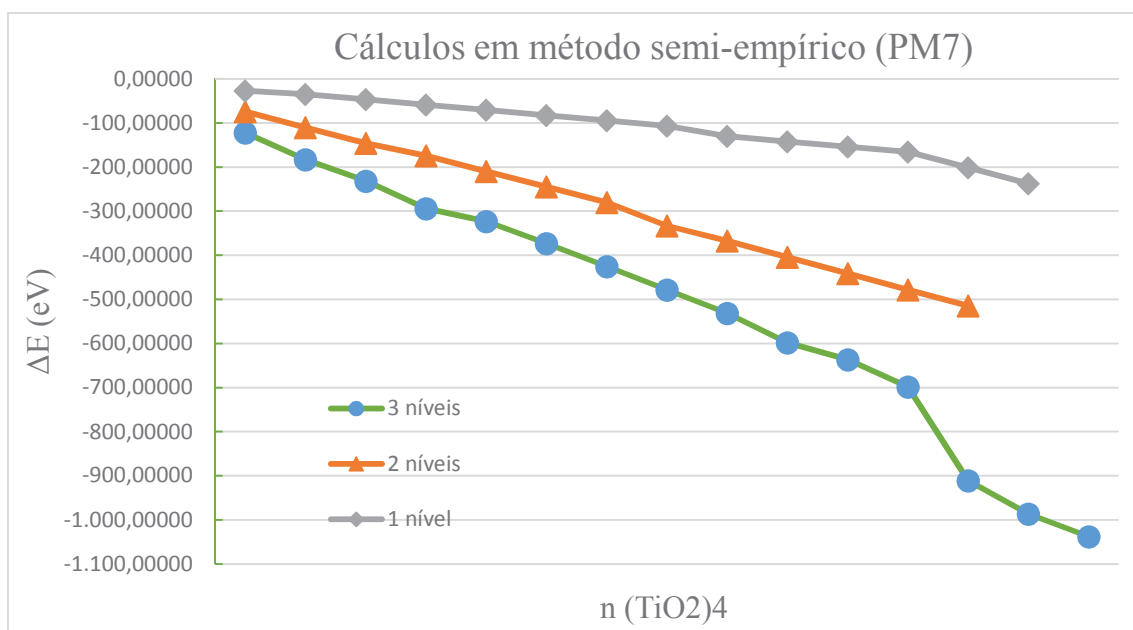


Os nanotubos de anatase com 3 níveis apresentaram comportamento semelhante aos nanotubos de 1 e 2 níveis. A partir dos valores de  $\Delta E$  e dos números de níveis  $n$  apresentados no Quadro 4.4 e no gráfico da Figura 4.3, percebe-se que também ocorre uma diminuição no valor da variação de energia, de acordo com o crescimento do diâmetro, formando estruturas mais estáveis. A presença de 3 níveis, aumentando o comprimento do nanotubo, assim como foi percebido nos nanotubos de 2 níveis, não influenciou na mudança de comportamento, ou seja, as estruturas de menor diâmetro continuaram mais instáveis do que as de maior diâmetro.

A tendência na variação de energia dos nanotubos deste nível, já apresentou algumas diferenças em relação aos outros 2 níveis anteriores. Apresentou um comportamento linear, contudo a linha de tendência linear não é coincidente a linha de declive da  $\Delta E$  e o fator de correlação ( $R^2 = 0,9629$ ) estão mais distantes de 1,000 em comparação aos nanotubos de 1º e 2º níveis. Os dados apontam que a estrutura NT-ANT-20-3-ot, é a estrutura mais estável dentre os nanotubos de 3º nível. De maneira semelhante a

regressão do tipo linear não pode descrever o comportamento dos nanotubos de 3 níveis a partir de 20 unidades. As 3 curvas de tendência de estabilidade dos nanotubos estão representadas na Figura 4.14.

Figura 4.14 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$   $[(\text{TiO}_2)_4]$  dos nanotubos anatase nos 3 níveis pelo método semi-empírico (PM7)



O gráfico da Figura 4.14 esboça as curvas de variação de energia das diferentes estruturas nos 3 níveis de nanotubos anatase. Todas as 3 curvas apresentam comportamentos semelhantes, como já foi descrito acima. Contudo a comparação entre estruturas dos 3 níveis por meio do referencial da unidade  $(\text{TiO}_2)$  só é possível para estruturas com o mesmo número de níveis (avaliação da variação de energia em função do diâmetro e da curvatura) ou então entre estruturas com o mesmo número de unidades de  $\text{TiO}_2$ , ou seja, de átomos.

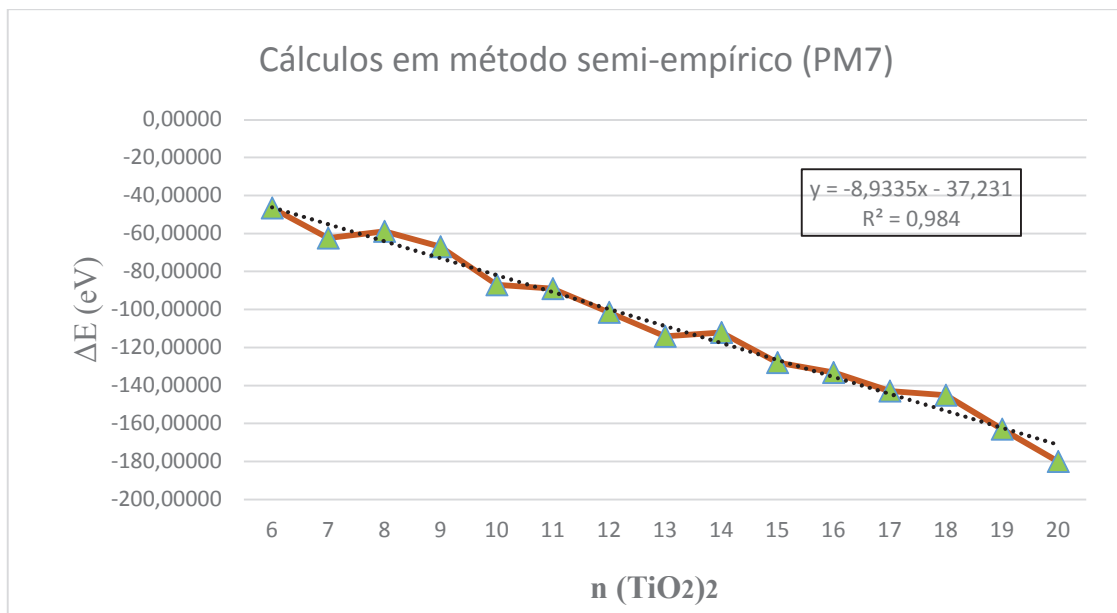
### 5.1.2. Análise da variação de energia nos nanotubos rutilo para $m=1,2$ e 3.

Foram obtidos 31 modelos de nanotubos rutilo, de 1, 2 e 3 níveis, sendo 15 modelos de nanotubos anatase com 1 nível, que apresentaram os seguintes resultados descritos no Quadro 4.5:

Quadro 4.5 – Quadro de variação das energias encontradas nos nanotubos rutilo de 1 nível em método semi-empírico (PM7)

<b>Fórmula Molecular</b>	<b>n(TiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (YZ)</b>	<b>m(TiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (X)</b>	<b>(TiO<sub>2</sub>) (Total)</b>	<b>Energia Total (eV)</b>	<b>ΔE (eV)</b>	<b>ΔE/(TiO<sub>2</sub>) Total (eV)</b>
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>6</sub> }1	6	1	12	-8083,9625	-46,5396	-3,8783
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>7</sub> }1	7	1	14	-9439,3329	-62,3395	-4,4528
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>8</sub> }1	8	1	16	-10775,4015	-58,8377	-3,6774
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>9</sub> }1	9	1	18	-12123,0293	-66,8950	-3,7164
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>10</sub> }1	10	1	20	-13482,6420	-86,9372	-4,3469
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>11</sub> }1	11	1	22	-14824,2167	-88,9414	-4,0428
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>12</sub> }1	12	1	24	-16176,3601	-101,5140	-4,2298
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>13</sub> }1	13	1	26	-17528,5064	-114,0900	-4,3881
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>14</sub> }1	14	1	28	-18866,0994	-112,1130	-4,0040
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>15</sub> }1	15	1	30	-20221,5736	-128,0160	-4,2672
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>16</sub> }1	16	1	32	-21566,2821	-133,1540	-4,1611
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>17</sub> }1	17	1	34	-22915,6795	-142,9810	-4,2053
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>18</sub> }1	18	1	36	-24257,4000	-145,1310	-4,0314
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>19</sub> }1	19	1	38	-25614,8040	-162,9650	-4,2886
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>20</sub> }1	20	1	40	-26971,4363	-180,0270	-4,5007

Figura 4.15 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$   $[(\text{TiO}_2)_2]$  dos nanotubos rutilo do 1º nível ( $m=1$ ) pelo método semi-empírico (PM7)



A partir dos valores de  $\Delta E$  e dos números de níveis  $n$  apresentados no Quadro 4.5 percebe-se que ocorre uma diminuição no valor da variação de energia, de acordo com o crescimento do número de unidades de  $(\text{TiO}_2)_2$  no plano YZ. O que implica afirmar que para os nanotubos rutilo formados com o 1º nível ( $m=1$ ), verificou-se que o crescimento do diâmetro do nanotubo, levou a formação de estruturas mais estáveis. Um indicativo desse comportamento é a maior tensão dos nanotubos de menor raio, o que torna as estruturas de menor diâmetro mais instáveis do que as de maior diâmetro. Idéia semelhante aos nanotubos da anatase. Ou seja, apesar das diferentes conformações de estruturas, entre o nanotubos de rutilo e anatase, o comportamento foi análogo.

A tendência na variação de energia dos nanotubos com o valor de  $n$  de 6 a 20 unidades apresentou um bom comportamento linear, o que pode ser constatado pela linha de tendência na Figura 4.15 que é praticamente coincidente a linha de declive da  $\Delta E$  e pelo fator de correlação ( $R^2 = 0,984$ ),

contudo não se pode dizer que a regressão do tipo linear possa descrever o comportamento dos nanotubos a partir de 20 unidades.

Pelos resultados, entre os modelos obtidos a estrutura mais estável é a estrutura de maior diâmetro, que é o cluster NT-RUT-20-1-ot. Contudo pela tendência verificada, é provável a existência de clusters com maiores diâmetros de nanotubos mais estáveis.

Com 02 níveis, 09 modelos de nanotubos rutilo foram obtidos e apresentaram os seguintes valores descritos no Quadro 4.6:

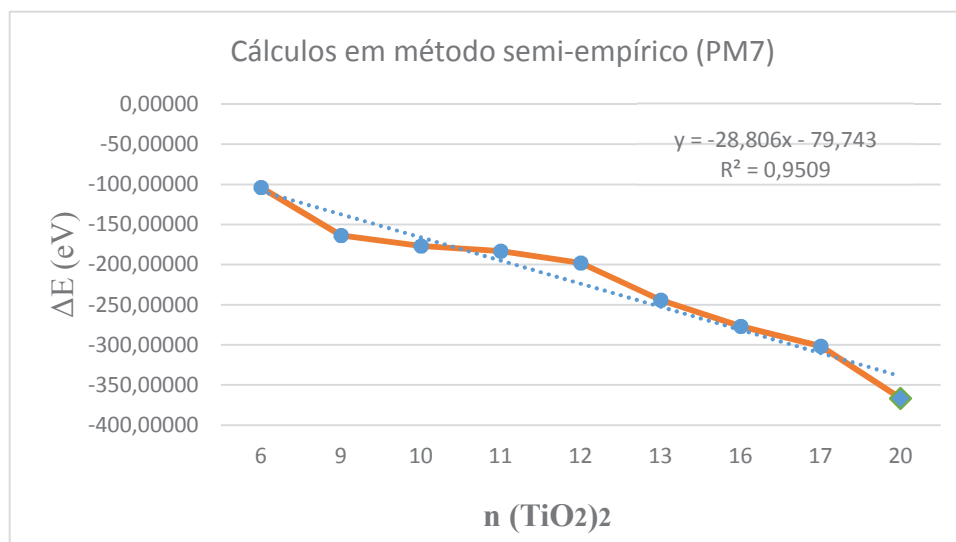
Quadro 4.6 – Quadro de variação das energias encontradas nos nanotubos rutilo de 2 níveis em método semi-empírico (PM7)

<b>Fórmula Molecular</b>	<b>n(TiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (YZ)</b>	<b>m(TiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (X)</b>	<b>(TiO<sub>2</sub>) (Total)</b>	<b>Energia Total (eV)</b>	<b>ΔE (eV)</b>	<b>ΔE/(TiO<sub>2</sub>) Total (eV)</b>
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> } <sub>2</sub>	6	2	24	-16178,4333	-103,5880	-4,3162
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>9</sub> } <sub>2</sub>	9	2	36	-24275,7073	-163,4390	-4,5400
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>10</sub> } <sub>2</sub>	10	2	40	-26968,2363	-176,8270	-4,4207
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>11</sub> } <sub>2</sub>	11	2	44	-29653,6038	-183,0530	-4,1603
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>12</sub> } <sub>2</sub>	12	2	48	-32347,5095	-197,8180	-4,1212
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>13</sub> } <sub>2</sub>	13	2	52	-35072,8026	-243,9700	-4,6917
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>16</sub> } <sub>2</sub>	16	2	64	-43143,0054	-276,7500	-4,3242
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>17</sub> } <sub>2</sub>	17	2	68	-45847,1640	-301,7680	-4,4378
{[(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>20</sub> } <sub>2</sub>	20	2	80	-53949,5595	-366,7400	-4,5843

A partir dos valores de ΔE e dos números de níveis n apresentados no Quadro 4.6 percebe-se que ocorre uma diminuição no valor da variação de energia, de acordo com o crescimento do número de unidades de (TiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> no plano YZ. De maneira semelhante aos nanotubos de 1 nível, verificou-se que o crescimento do diâmetro do nanotubo, levou a formação de estruturas mais estáveis. Apesar da presença de outro nível presente, implicando em uma estrutura com o maior número de átomos, não foi notado uma diferença de

comportamento em relação aos nanotubos de 1 nível. Já pela visualização do gráfico da Figura 4.6 temos a tendência de estabilização.

Figura 4.16 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$  [(TiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] dos nanotubos rutilo do 2º nível ( $m=2$ ) pelo método semi-empírico (PM7)



A tendência na variação de energia dos nanotubos com o valor de  $n$  de 2 a 14 unidades também apresentou comportamento linear, mas o comportamento não é tão linear se comparando com as curvas de tendências dos nanotubos da anatase e do rutilo do 1º nível, sendo este fato observado pelo fator de correlação ( $R^2 = 0,9509$ ).

A regressão do tipo linear já não descreve com tanta precisão o comportamento dos nanotubos de 2 níveis a partir de 20 unidades.

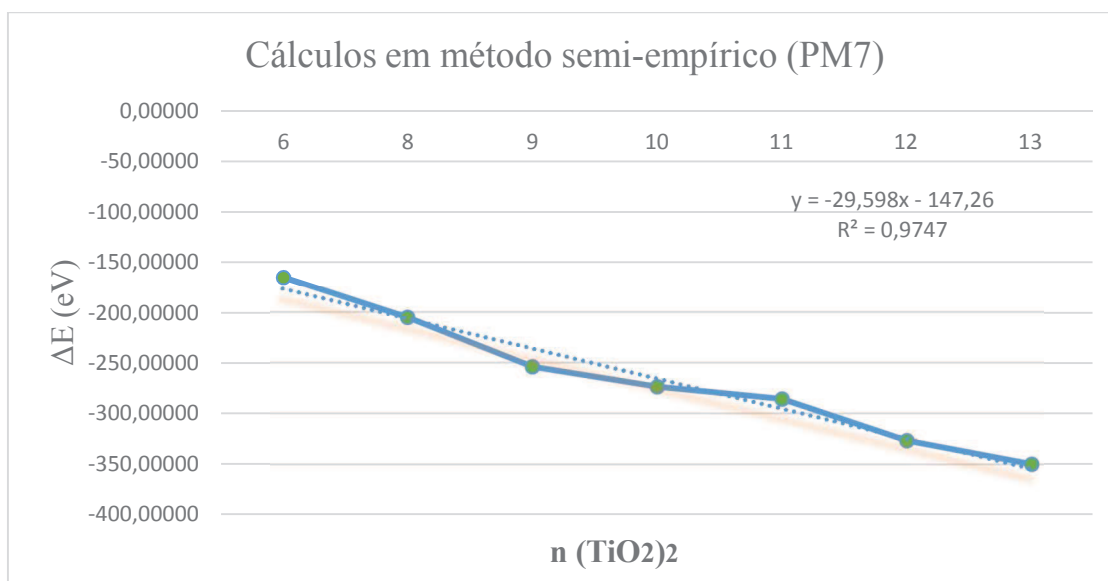
Pelo comportamento da curva, apontam provavelmente a existência de estruturas mais estáveis do que o NT-RUT-20-2-ot1.

Com os nanotubos de 3º nível, foram obtidos 7 nanotubos, que apresentaram os valores descritos no Quadro 4.7.

Quadro 4.7 – Quadro de variação das energias encontradas nos nanotubos rutilo de 3 níveis em método semi-empírico (PM7)

Fórmula Molecular	$n(\text{TiO}_2)_2$ (YZ)	$m(\text{TiO}_2)_2$ (X)	(TiO <sub>2</sub> ) (Total)	Energia Total (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\Delta E/(\text{TiO}_2)$ Total (eV)
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>6</sub> } <sub>3</sub>	6	3	36	-24277,3811	-165,1120	-4,5864
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>8</sub> } <sub>3</sub>	8	3	48	-32354,8632	-205,1720	-4,2744
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>9</sub> } <sub>3</sub>	9	3	54	-36422,3033	-253,9000	-4,7019
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>10</sub> } <sub>3</sub>	10	3	60	-40460,4892	-273,3750	-4,5563
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>11</sub> } <sub>3</sub>	11	3	66	-44491,3285	-285,5030	-4,3258
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>12</sub> } <sub>3</sub>	12	3	72	-48551,1762	-326,6390	-4,5367
{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>13</sub> } <sub>3</sub>	13	3	78	-52593,1000	-349,8510	-4,4853

Figura 4.17 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$  [(TiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] dos nanotubos rutilo do 3º nível ( $m=3$ ) pelo método semi-empírico (PM7)

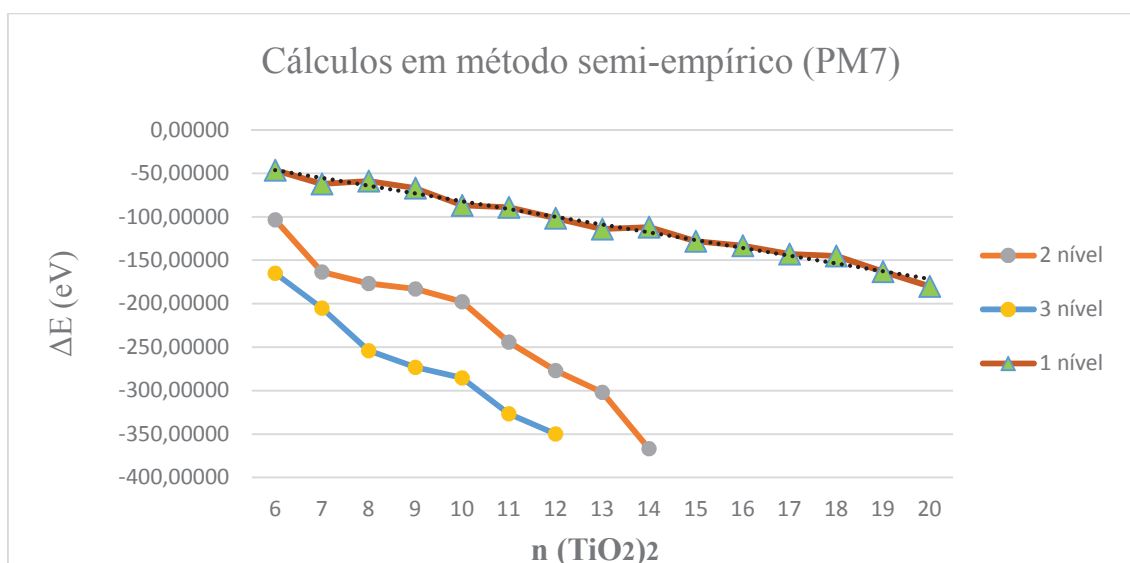


Os nanotubos de rutilo com 3 níveis apresentaram comportamento semelhante aos nanotubos de 1 e 2 níveis. A partir dos valores de  $\Delta E$  e dos números de níveis  $n$  apresentados no quadro 4.7 e no gráfico da figura 4.7, percebe-se que também ocorre uma diminuição no valor da variação de energia, de acordo com o crescimento do diâmetro, formando estruturas mais estáveis. A presença de 3 níveis, aumentando o comprimento do nanotubo,

não alterou o fato da existência de uma maior tensão entre os átomos dos nanotubos de menor raio. As estruturas de menor diâmetro continuaram sendo as mais instáveis do que as de maior diâmetro.

A tendência na variação de energia dos nanotubos deste nível apresentou um comportamento linear, semelhante ao 2<sup>o</sup> nível com fator de correlação ( $R^2 = 0,9629$ ). Os dados apontam que a estrutura NT-RUT-20-3-ot, é a estrutura com maior estabilidade. Não se pode afirmar que a regressão do tipo linear possa descrever o comportamento dos nanotubos de 3 níveis a partir de 13 unidades. O gráfico da figura 4.18 demonstra o comportamento das tendências de estabilidade dos 3 níveis.

Figura 4.18 – Gráfico da variação de energia em eV pelo número de unidades  $n$   $[(TiO_2)_2]$  dos nanotubos anatase nos 3 níveis pelo método semi-empírico (PM7)



O gráfico da Figura 4.18 esboça as curvas de variação de energia das diferentes estruturas nos 3 níveis de nanotubos rutilo. Todas as 3 curvas apresentam comportamentos semelhantes, como já foi descrito acima. Da mesma maneira como foi descrito na análise como os nanotubos da anatase,

a comparação entre estruturas dos 3 níveis por meio do referencial da unidade ( $\text{TiO}_2$ ) só é possível para estruturas com o mesmo número de níveis (avaliação da variação de energia em função do diâmetro e da curvatura) ou então entre estruturas com o mesmo número de unidades de  $\text{TiO}_2$ , ou seja, de átomos.

### 5.1.3. Comparação entre modelos de nanotubos anatase e rutilo

Comparando valores de nanotubos de anatase e rutilo, em função das unidades de  $\text{TiO}_2$ , essa comparação se torna válida para modelos com o mesmo número de átomos. O Quadro 4.8 apresenta os modelos selecionados:

Quadro 4.8 – Quadro de variação das energias entre nanotubos de rutilo e anatase com o mesmo número de unidades em método semi-empírico (PM7)

Nanotubo	Fórmula Molecular	n( $\text{TiO}_2$ )	m( $\text{TiO}_2$ )	( $\text{TiO}_2$ ) Total	Nº átomos	$\Delta E$ (eV)
NT-ANT-12-1-ot-1	{[( $\text{TiO}_2$ ) <sub>4</sub> ] <sub>12</sub> } <sub>1</sub>	12	1	48	144	-133,1540
NT-RUT-12-2-ot	{[( $\text{TiO}_2$ ) <sub>2</sub> ] <sub>12</sub> } <sub>2</sub>	12	2	48	144	-94,6171
NT-ANT-8-1-ot	{[( $\text{TiO}_2$ ) <sub>4</sub> ] <sub>8</sub> } <sub>1</sub>	8	1	32	96	-197,8180
NT-RUT-16-1-ot	{[( $\text{TiO}_2$ ) <sub>2</sub> ] <sub>16</sub> } <sub>1</sub>	16	1	32	96	-141,9680
NT-ANT-6-3-ot	{[( $\text{TiO}_2$ ) <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> } <sub>3</sub>	6	3	72	216	-326,6390
NT-RUT-12-3-ot	{[( $\text{TiO}_2$ ) <sub>2</sub> ] <sub>12</sub> } <sub>3</sub>	12	3	72	216	-323,1400

Os resultados do Quadro 4.8 dos diferentes modelos acima mostram que os nanotubos de anatase apresentam uma maior estabilidade em comparação com as estruturas de rutilo em termos de variação de energia.

Contudo a diferença entre os valores de variação de energia tenderam a diminuir de acordo com o aumento do número de átomos das estruturas. Apresentando valores próximos de  $\Delta E$  (eV).

#### 5.1.4. Comparação entre modelos de nanotubos anatase com o mesmo número de átomos

Estruturas com o mesmo número de átomos podem ser identificados pelos produtos dos valores de  $n$  e  $m$ . Exemplo: As estruturas, NT-ANT-4-1-ot ( $n \times m \gg 4 \times 1 = 4$ ) e NT-ANT-2-2-ot ( $n \times m \gg 2 \times 2 = 4$ ), possuem 48 átomos cada (Ver Quadro 4.1). No Quadro 4.9 informa os modelos de nanotubos de anatase utilizados para se fazer a comparação:

Quadro 4.9 – Quadro de nanotubos anatase com o mesmo número de átomos

ANATASE							
	Nome da estrutura	Fórmula Molecular	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (YZ)	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (X)	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Total	(TiO <sub>2</sub> ) Total	Número de átomos
1	NT-ANT-6-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>6</sub> } <sub>1</sub>	6	1	6	24	72
1	NT-ANT-3-2-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>3</sub> } <sub>2</sub>	3	2	6	24	72
1	NT-ANT-2-3-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>2</sub> } <sub>3</sub>	2	3	6	24	72
2	NT-ANT-12-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>12</sub> } <sub>1</sub>	12	1	12	48	144
2	NT-ANT-6-2-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>6</sub> } <sub>2</sub>	6	2	12	48	144
2	NT-ANT-4-3-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>4</sub> } <sub>3</sub>	4	3	12	48	144
3	NT-ANT-9-2-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>9</sub> } <sub>2</sub>	9	2	18	72	216
3	NT-ANT-6-3-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>6</sub> } <sub>3</sub>	6	3	18	72	216
4	NT-ANT-20-1-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>20</sub> } <sub>1</sub>	20	1	20	80	240
4	NT-ANT-10-2-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>10</sub> } <sub>2</sub>	10	2	20	80	240
5	NT-ANT-12-2-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>12</sub> } <sub>2</sub>	12	2	24	96	288
5	NT-ANT-8-3-ot	{{(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> } <sub>8</sub> } <sub>3</sub>	8	3	24	96	288

No Quadro 4.10, apresenta o comparativo da variação de energia para estruturas com mesmo número de átomos.

Quadro 4.10 – Quadro de nanotubos anatase com o mesmo número de átomos com suas respectivas variações de energia (eV)

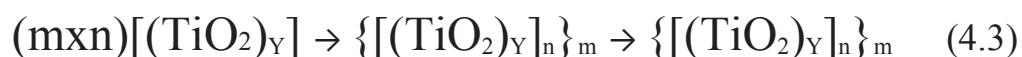
	<b>Nome da estrutura</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Número de átomos</b>	<b><math>\Delta E</math> (eV)</b>
1	NT-ANT-6-1-ot	$\{[(TiO_2)_4]_6\}1$	72	-70,6697
1	NT-ANT-3-2-ot	$\{[(TiO_2)_4]_3\}2$	72	-109,9690
1	NT-ANT-2-3-ot	$\{[(TiO_2)_4]_2\}3$	72	-122,1100
2	NT-ANT-12-1-ot	$\{[(TiO_2)_4]_{12}\}1$	144	-141,9680
2	NT-ANT-6-2-ot	$\{[(TiO_2)_4]_6\}2$	144	-209,5750
2	NT-ANT-4-3-ot	$\{[(TiO_2)_4]_4\}3$	144	-323,1400
3	NT-ANT-9-2-ot	$\{[(TiO_2)_4]_9\}2$	216	-333,1950
3	NT-ANT-6-3-ot	$\{[(TiO_2)_4]_6\}3$	216	-323,1400
4	NT-ANT-20-1-ot	$\{[(TiO_2)_4]_{20}\}1$	240	-236,9220
4	NT-ANT-10-2-ot	$\{[(TiO_2)_4]_{10}\}2$	240	-367,0590
5	NT-ANT-12-2-ot	$\{[(TiO_2)_4]_{12}\}2$	288	-441,3190
5	NT-ANT-8-3-ot	$\{[(TiO_2)_4]_8\}3$	288	-425,4480

Os resultados do Quadro 4.10, verifica-se para as primeiras comparações (1) e (2), que entre os nanotubos com menor número de átomos, as estruturas com maior comprimento, no caso os nanotubos de 3 níveis (NT-ANT-2-3-ot e NT-ANT-4-3-ot) apresentaram os menores valores de variação de energia. O mesmo ocorre na comparação (4), onde o nanotubo de 2 níveis com um raio menor apresenta uma menor variação de energia do que um nanotubo de raio maior de 1 nível. As comparações (3) e (5), apresentaram valores bem próximos, em que as diferenças entre os diâmetros não promoveram uma diferença tão significativa entre os modelos. Estes resultados demonstram que para o modelo proposto para os nanotubos da anatase, o comprimento dos nanotubos (níveis  $m$ ) é um fator de maior

influencia do que o diâmetro do nanotubo (níveis  $n$ ), entre os modelos com o mesmo número de átomos.

### 5.1.5. Cálculo da energia de enrolamento

Pela metodologia proposta no estudo, ocorre primeiramente a formação dos planos, havendo posteriormente o enrolamento destes, formando os nanotubos. A Equação 4.3 demonstra a formação envolvida:



UNIDADE BÁSICA  $\rightarrow$  PLANO  $\rightarrow$  NANOTUBO

Os valores obtidos da variação de energia entre alguns isômeros (planos e seus respectivos nanotubos) pode ser visualizado no Quadro 4.11:

Quadro 4.11 – Quadro de isômeros (nanotubos e planos) com suas respectivas variações de energia (eV) (PM7)

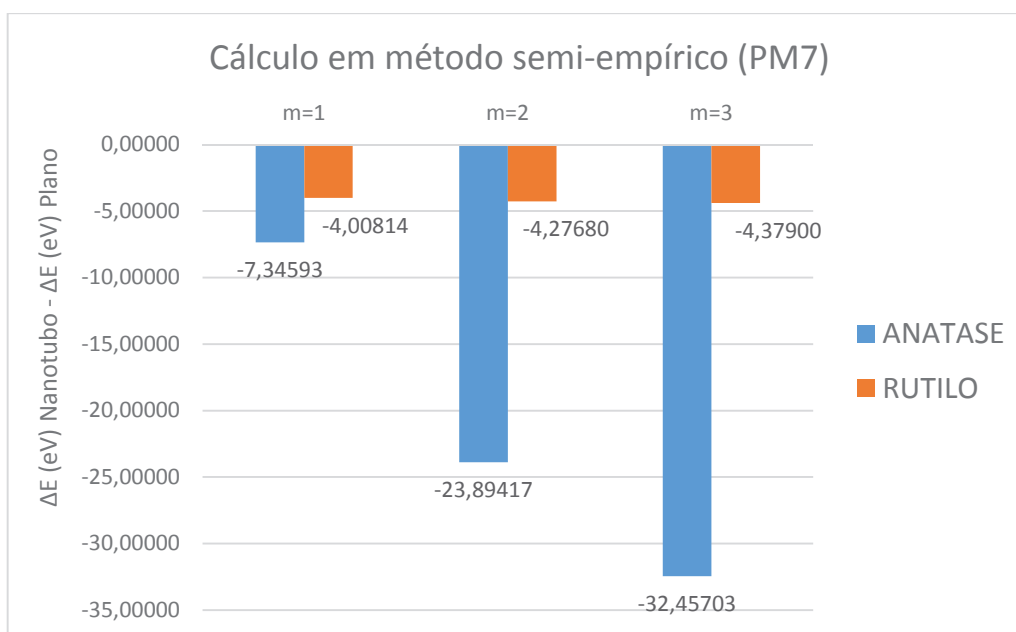
<b>Nanotubo</b>	<b><math>\Delta E</math> (eV) Nanotubo</b>	<b>Plano</b>	<b><math>\Delta E</math> (eV) Plano</b>	<b><math>\Delta E</math> (eV) Nanotubo - <math>\Delta E</math> (eV) Plano</b>
NT-ANT-2-1-ot	-26,5585	PL-ANT-2-1-ot1	-17,4605	-9,0980
NT-ANT-3-1-ot	-34,4746	PL-ANT-3-1-ot1	-29,2930	-5,1816
NT-ANT-11-1-ot	-130,1330	PL-ANT-11-1-ot1	-123,1000	-7,0330
NT-ANT-12-1-ot	-141,9680	PL-ANT-12-1-ot1	-134,9580	-7,0100

NT-ANT-19-1-ot	-225,0600	PL-ANT-19-1-ot1	-217,2710	-7,7890
NT-ANT-20-1-ot	-236,9220	PL-ANT-20-1-ot1	-228,9580	-7,9640
NT-ANT-2-2-ot	-73,9538	PL-ANT-2-2-ot1	-53,9381	-20,0157
NT-ANT-3-2-ot	-109,9690	PL-ANT-3-2-ot1	-88,8425	-21,1265
NT-ANT-10-2-ot	-367,0590	PL-ANT-10-2-ot1	-337,4570	-29,6020
NT-ANT-11-2-ot	-404,5160	PL-ANT-11-2-ot1	-374,6570	-29,8590
NT-ANT-12-2-ot	-441,3190	PL-ANT-12-2-ot1	-416,2120	-25,1070
NT-ANT-13-2-ot	-478,0890	PL-ANT-13-2-ot1	-458,5070	-19,5820
NT-ANT-14-2-ot	-514,8180	PL-ANT-14-2-ot1	-492,8510	-21,9670
NT-ANT-2-3-ot	-122,1100	PL-ANT-2-3-ot1	-88,7549	-33,3551
NT-ANT-3-3-ot	-182,9360	PL-ANT-3-3-ot1	-139,6780	-43,2580
NT-ANT-13-3-ot	-697,8670	PL-ANT-13-3-ot1	-677,1090	-20,7580
NT-RUT-6-1-ot	-46,5396	PL-RUT-6-1-ot1	-43,7147	-2,8249
NT-RUT-7-1-ot	-62,3395	PL-RUT-7-1-ot1	-53,6527	-8,6868
NT-RUT-13-1-ot	-114,0900	PL-RUT-13-1-ot1	-110,9760	-3,1140
NT-RUT-14-1-ot	-112,1130	PL-RUT-14-1-ot1	-111,3640	-0,7490
NT-RUT-19-1-ot	-162,9650	PL-RUT-19-1-ot1	-158,2990	-4,6660
NT-RUT-6-2-ot	-103,5880	PL-RUT-6-2-ot1	-99,3112	-4,2768
NT-RUT-9-2-ot	-163,4390	PL-RUT-9-2-ot1	-117,5490	-45,8900
NT-RUT-11-2-ot	-203,0530	PL-RUT-11-2-ot1	-197,0070	13,9540
NT-RUT-6-3-ot	-165,1120	PL-RUT-6-3-ot1	-161,7570	-3,3550

Os resultados das diferenças entre as variações de energia de nanotubos e planos, mostram que os nanotubos tendem a ser mais estáveis do que os planos.

A Figura 4.19 mostra o gráfico das médias das diferenças de energia pelos níveis dos nanotubos.

Figura 4.19 – Gráfico (Médias das diferenças dos  $\Delta E$  (eV) X Níveis m)



Relacionando essas diferenças em relação aos níveis, verifica-se que para os nanotubos de anatase, os maiores níveis têm uma tendência a formar nanotubos com maior facilidade. Esse comportamento, já não é verificado para os nanotubos de rutilo. Apesar do 2<sup>o</sup> nível dos nanotubos de rutilo não apresentar dados consistentes, o 1<sup>o</sup> e 3<sup>o</sup> níveis apresentam resultados semelhantes.

Um possível indicio dessa diferença entre anatase e rutilo é a unidade básica de formação dos planos e nanotubos. Demonstrando uma maior tendência de estabilidade dos nanotubos anatase em comparação com os nanotubos de rutilo.

### 5.1.6. Comparação da variação de energia $\Delta E$ (eV) entre os métodos semi-empírico (PM7) e os métodos *ab initio*.

Segue abaixo no Quadro 4.12, o comparativo entre os valores de  $\Delta E$  (eV) de alguns modelos de nanotubos anatase que foram analisados.

Quadro 4.12 – Comparativo entre os cálculos do método semi-empírico e os cálculos *ab-initio*

Estrutura	$\Delta E$ (eV)				PM7
	DFT/B3LYP		HF		
	6-31G	6-311G	6-31G	6-311G	
NT-ANT-2-1-ot	-34,8674	-34,6987	-35,0023	-35,1008	-26,5585
NT-ANT-3-2-ot	-125,6752	-125,7489	-123,9780	-124,0187	-109,9690
NT-ANT-6-3-ot	-372,6210	-372,9514	-370,9832	-371,1296	-323,1400

Comparando-se os resultados entre uma mesma estrutura verificou-se que os resultados entre as bases 6-31G e 6-311G, demonstraram que não houve uma diferença considerável, contudo entre os métodos *ab-initio* e o método semi-empírico PM7, já verificou-se uma diferença considerável nos resultados. Demonstrando que existe uma influência considerável dos demais elétrons do sistema em comparação com os elétrons da camada de valência.

## 5.2. RESULTADOS DO HOMO-LUMO E DOS (DENSITY OF STATES) DOS NANOTUBOS DE ANATASE E RUTILO

Os valores de HOMO-LUMO determinam a classificação dos materiais como condutores, semicondutores ou isolantes, sendo denominado como *gap*, a diferença dos valores do HOMO-LUMO. Quando o valor é superior a 4,0 eV o material é classificado como isolante, entre 1,0 eV e 4,0 eV é classificado como semi-condutor, já abaixo de 1,0 eV é classificado como condutor (FAHLMAN, 2011).

Os valores obtidos pelos nanotubos de rutilo e anatase em método semi-empírico (PM7) estão descritos no Quadro 6.12:

Quadro 4.13 – Quadro dos valores de HOMO, LUMO e *gap* (eV) dos nanotubos de anatase e rutilo obtidos com o método semi-empírico (PM7)

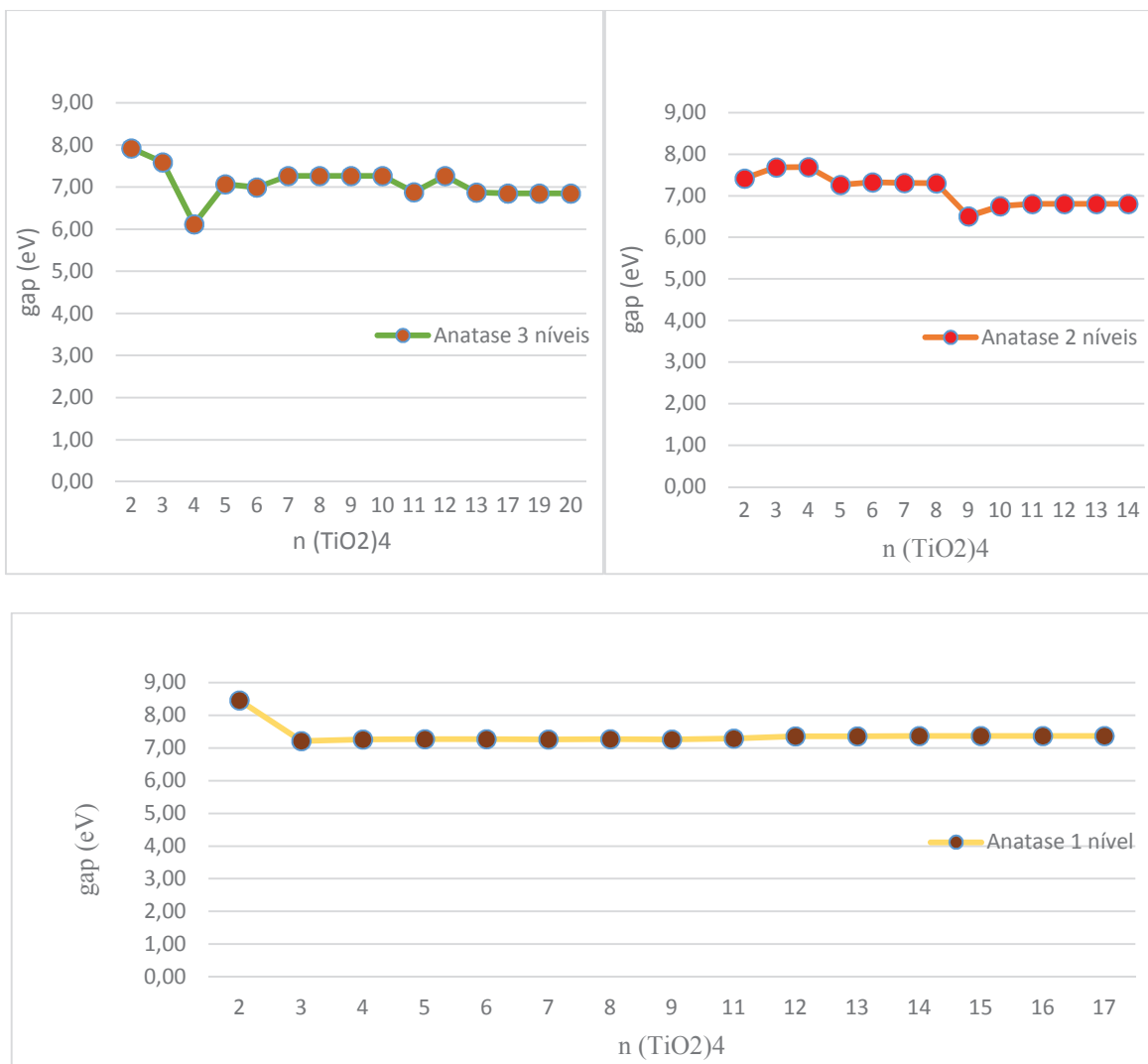
Nanotubo	HOMO (eV)	LUMO (eV)	<i>gap</i> (eV)
<b>NANOTUBOS ANATASE - 3 NÍVEIS</b>			
NT-ANT-2-3-ot	-10,12	-2,20	7,92
NT-ANT-3-3-ot	-9,93	-2,35	7,59
NT-ANT-4-3-ot	-9,27	-3,15	6,12
NT-ANT-5-3-ot	-9,56	-2,50	7,07
NT-ANT-6-3-ot	-9,88	-2,88	7,00
NT-ANT-7-3-ot	-9,86	-2,59	7,27
NT-ANT-8-3-ot	-9,87	-2,60	7,27
NT-ANT-9-3-ot	-9,88	-2,61	7,27
NT-ANT-10-3-ot	-9,89	-2,62	7,27
NT-ANT-11-3-ot	-9,78	-2,90	6,88
NT-ANT-12-3-ot	-9,90	-2,63	7,27
NT-ANT-13-3-ot	-9,64	-2,76	6,87
NT-ANT-17-3-ot	-9,80	-2,94	6,85

NT-ANT-19-3-ot	-9,72	-2,87	6,85
NT-ANT-20-3-ot	-9,72	-2,87	6,85
<b>NANOTUBOS ANATASE - 2 NÍVEIS</b>			
NT-ANT-2-2-ot	-9,56	-2,14	7,42
NT-ANT-3-2-ot	-10,05	-2,36	7,69
NT-ANT-4-2-ot	-9,90	-2,21	7,69
NT-ANT-5-2-ot	-10,11	-2,85	7,26
NT-ANT-6-2-ot	-10,15	-2,83	7,32
NT-ANT-7-2-ot	-10,14	-2,83	7,31
NT-ANT-8-2-ot	-10,13	-2,83	7,30
NT-ANT-9-2-ot	-9,69	-3,18	6,51
NT-ANT-10-2-ot	-9,74	-2,99	6,75
NT-ANT-11-2-ot	-9,38	-2,57	6,81
NT-ANT-12-2-ot	-9,42	-2,61	6,81
NT-ANT-13-2-ot	-9,45	-2,65	6,81
NT-ANT-14-2-ot	-9,48	-2,73	6,81
<b>NANOTUBOS ANATASE - 1 NÍVEL</b>			
NT-ANT-2-1-ot	-10,86	-2,40	8,46
NT-ANT-3-1-ot	-10,21	-3,00	7,22
NT-ANT-4-1-ot	-10,25	-2,98	7,26
NT-ANT-5-1-ot	-10,25	-2,98	7,27
NT-ANT-6-1-ot	-10,25	-2,98	7,27
NT-ANT-7-1-ot	-10,24	-2,97	7,27
NT-ANT-8-1-ot	-10,23	-2,96	7,27
NT-ANT-9-1-ot	-10,23	-2,97	7,26
NT-ANT-11-1-ot	-10,21	-2,92	7,29
NT-ANT-12-1-ot	-10,21	-2,85	7,36
NT-ANT-13-1-ot	-10,21	-2,85	7,36
NT-ANT-14-1-ot	-10,21	-2,85	7,37
NT-ANT-15-1-ot	-10,21	-2,84	7,37
NT-ANT-16-1-ot	-10,21	-2,84	7,37
NT-ANT-17-1-ot	-10,21	-2,84	7,37
<b>NANOTUBOS RUTILO - 3 NÍVEIS</b>			
NT-RUT-6-3-ot	-6,55	-3,11	3,45

NT-RUT-8-3-ot	-6,62	-2,91	3,71
NT-RUT-9-3-ot	-6,37	-3,32	3,05
NT-RUT-10-3-ot	-6,31	-2,84	3,47
NT-RUT-11-3-ot	-6,52	-2,99	3,53
NT-RUT-12-3-ot	-6,61	-2,85	3,77
NT-RUT-13-3-ot	-6,12	-3,12	3,00
<b>NANOTUBOS RUTILO - 2 NÍVEIS</b>			
NT-RUT-6-2-ot	-6,45	-2,82	3,63
NT-RUT-9-2-ot	-6,45	-2,72	3,73
NT-RUT-10-2-ot	-6,45	-2,87	3,58
NT-RUT-11-2-ot	-6,36	-3,33	3,02
NT-RUT-12-2-ot	-6,30	-3,25	3,04
NT-RUT-13-2-ot	-6,74	-2,76	3,99
NT-RUT-16-2-ot	-6,42	-3,05	3,37
NT-RUT-17-2-ot	-6,70	-3,12	3,58
NT-RUT-20-2-ot	-6,80	-3,34	3,46
<b>NANOTUBOS RUTILO - 1 NÍVEL</b>			
NT-RUT-6-1-ot	-6,28	-2,14	4,14
NT-RUT-7-1-ot	-6,48	-2,11	4,37
NT-RUT-8-1-ot	-6,72	-2,35	4,37
NT-RUT-9-1-ot	-6,20	-2,70	3,51
NT-RUT-10-1-ot	-6,39	-2,49	3,90
NT-RUT-11-1-ot	-6,05	-2,91	3,15
NT-RUT-12-1-ot	-6,40	-2,90	3,50
NT-RUT-13-1-ot	-6,31	-2,61	3,71
NT-RUT-14-1-ot	-6,41	-3,41	3,00
NT-RUT-15-1-ot	-6,58	-3,27	3,31
NT-RUT-16-1-ot	-6,19	-3,04	3,15
NT-RUT-17-1-ot	-6,59	-2,67	3,92
NT-RUT-18-1-ot	-6,53	-3,79	2,74
NT-RUT-19-1-ot	-6,24	-3,79	2,45
NT-RUT-20-1-ot	-6,13	-3,51	2,62

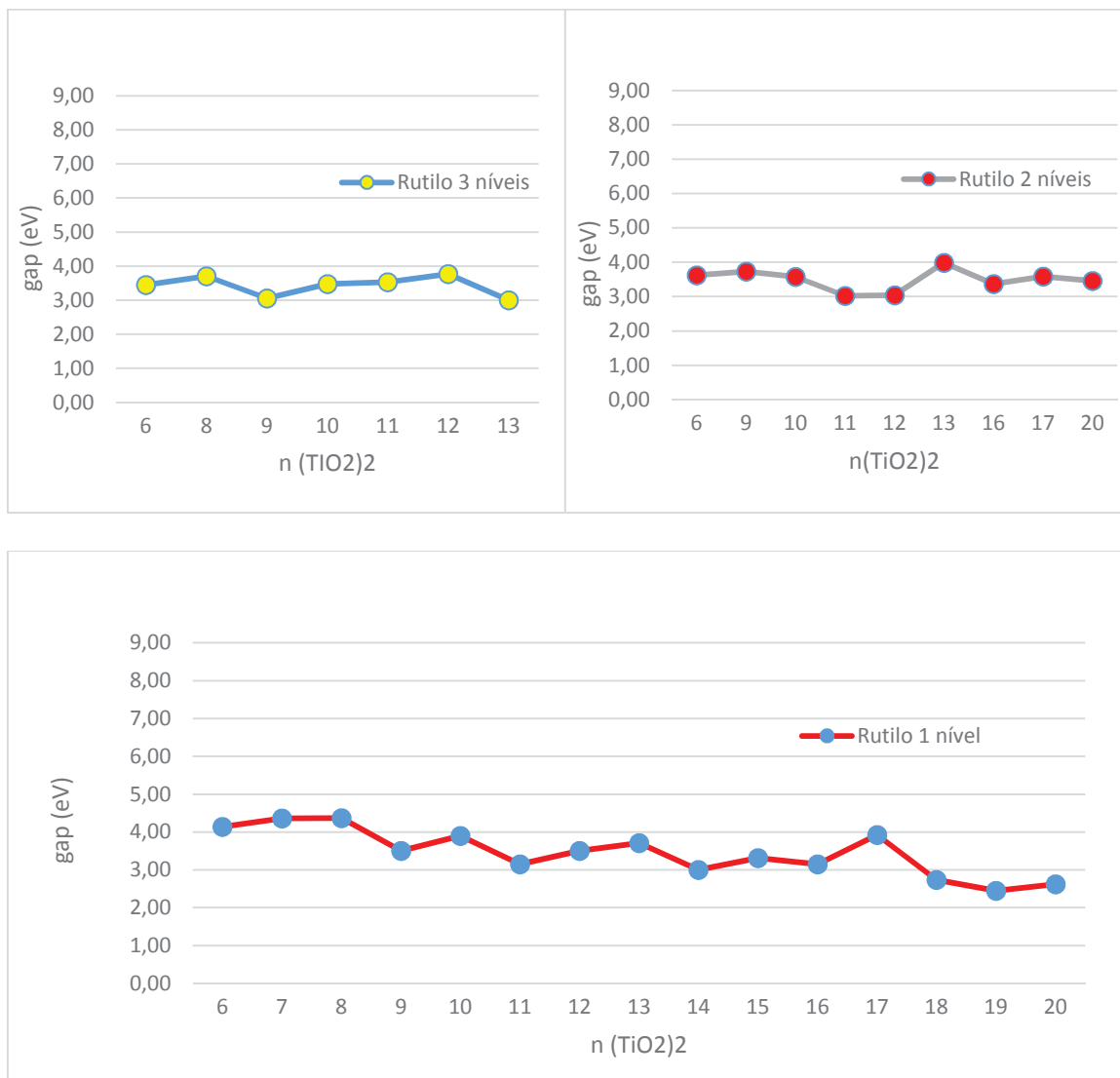
Os gráficos da Figura 4.20 e 4.21 a seguir, demonstram o comportamento dos valores do *gap* encontrados nos nanotubos de anatase e rutilo com seus respectivos níveis:

Figura 4.20 – Gráficos dos valores do *gap* (eV) dos nanotubos da anatase dos 3 níveis, obtidos com método semi-empírico (PM7)



Os resultados dos nanotubos de anatase demonstram que o aumento do comprimento e do diâmetro, não contribuem de maneira significativa na alteração dos valores do *gap*, sem alterar as propriedades de condutividade destes. Os nanotubos de anatase mantiveram os valores de *gap* na faixa entre 6,00 eV e 8,00 eV, se comportando como um material isolante.

Figura 4.21 – Gráficos dos valores do gap (eV) dos nanotubos de rutilo dos 3 níveis, obtidos com método semi-empírico (PM7)



Os resultados dos nanotubos de rutilo demonstram que o aumento do comprimento e do diâmetro, não contribuem de maneira significativa na alteração dos valores do gap, assim como os nanotubos de anatase, sem alterar as propriedades de condutividade. Os nanotubos de rutilo, mantiveram os valores de gap na faixa entre 2,00 eV e 4,00 eV, classificando como um material semiconductor.

Os gráficos de DOS permitem a visualização das bandas de valência e de condução. Quanto maior o valor da densidade de estados em um determinado nível de energia, indica a disponibilidade de estados para serem ocupados neste nível, sendo que a anulação do seu valor, indica a ausência de estados disponíveis para serem ocupados no determinado nível de energia. (PETROFF, *et al.* 1971).

Analisou-se o DOS dos nanotubos de menores e maiores diâmetros e comprimentos, tanto da anatase como do rutilo. Os gráficos de DOS estão representados nas Figuras 4.22 a 4.29.

Figura 4.22 – DOS - NT-ANT-20-3-ot (PM7)

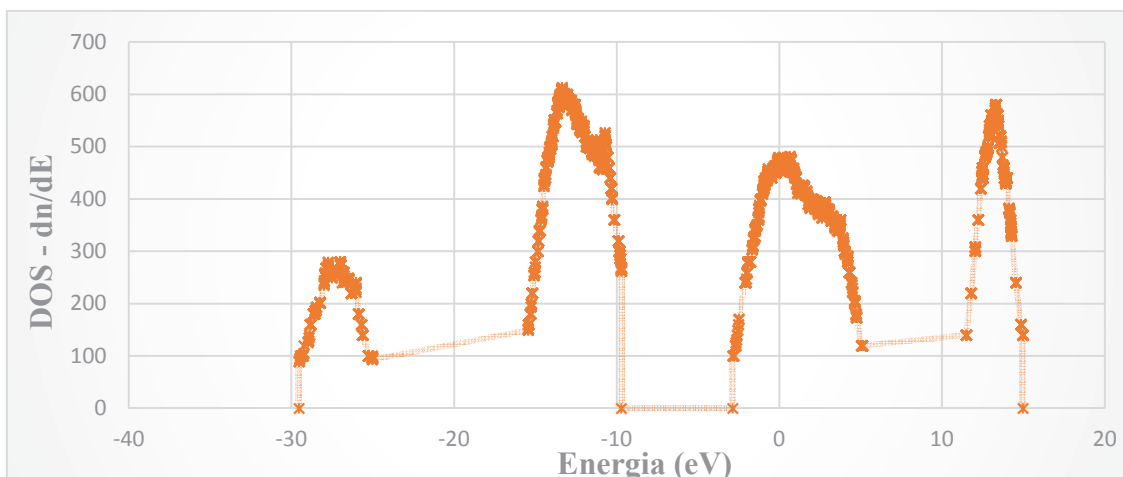


Figura 4.23 – DOS - NT-ANT-2-3-ot (PM7)

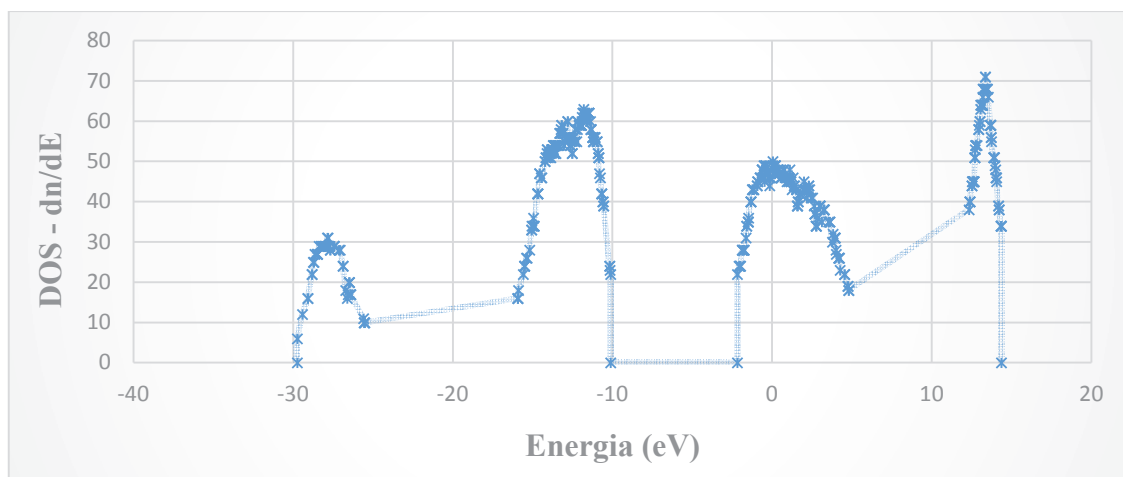


Figura 4.24 – DOS - NT-ANT-14-2-ot (PM7)

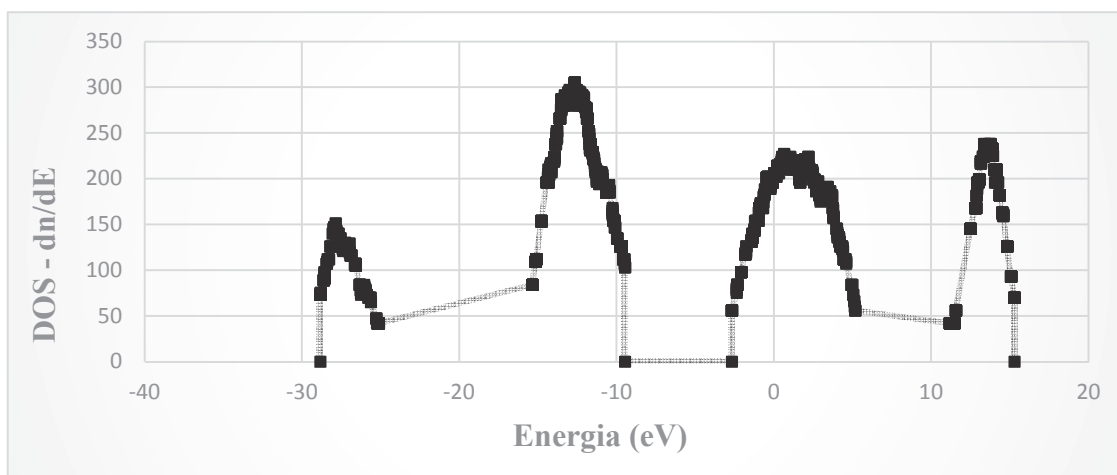


Figura 4.25 – DOS - NT-ANT-2-2-ot (PM7)

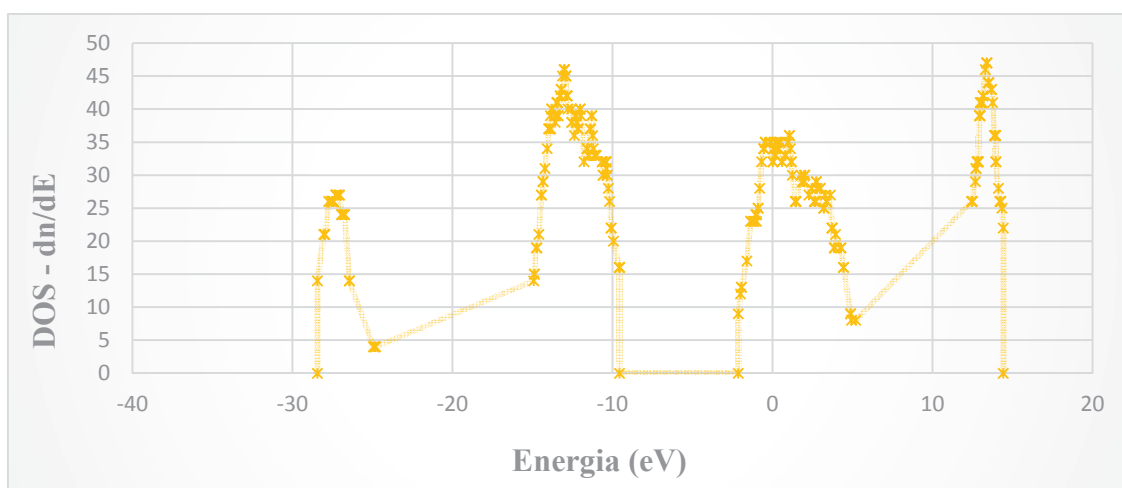


Figura 4.26 – DOS - NT-RUT-13-3-ot (PM7)

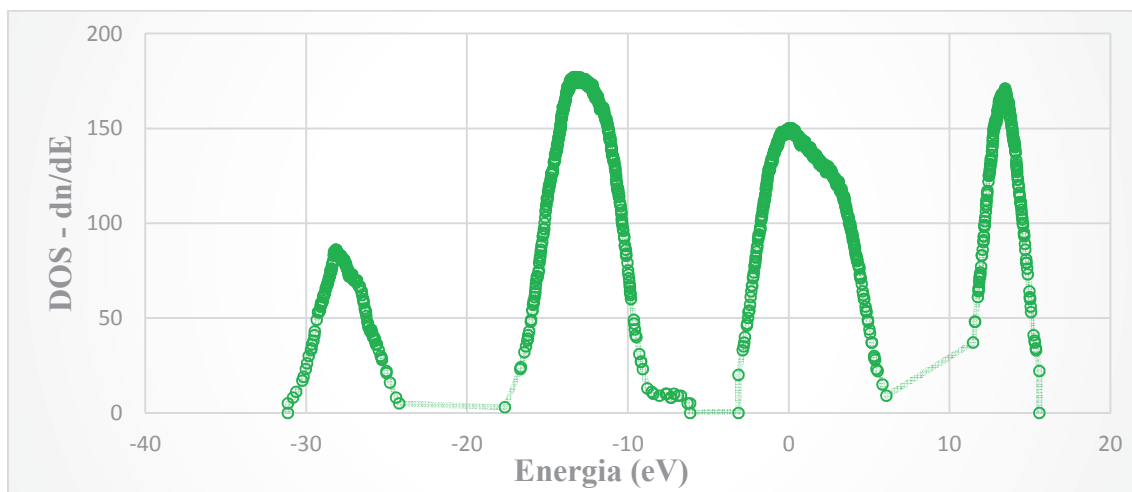


Figura 4.27 – DOS - NT-ANT-6-3-ot (PM7)

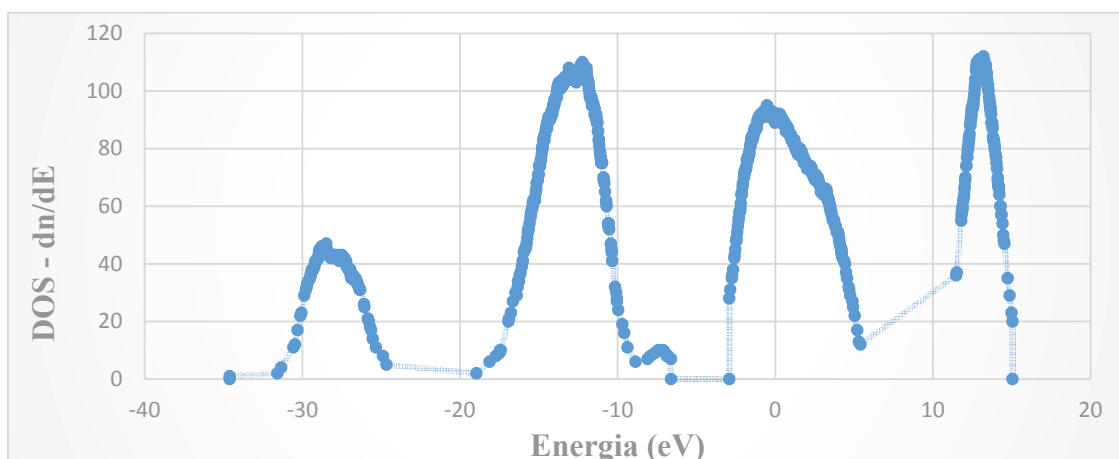


Figura 4.28 – DOS - NT-ANT-20-2-ot (PM7)

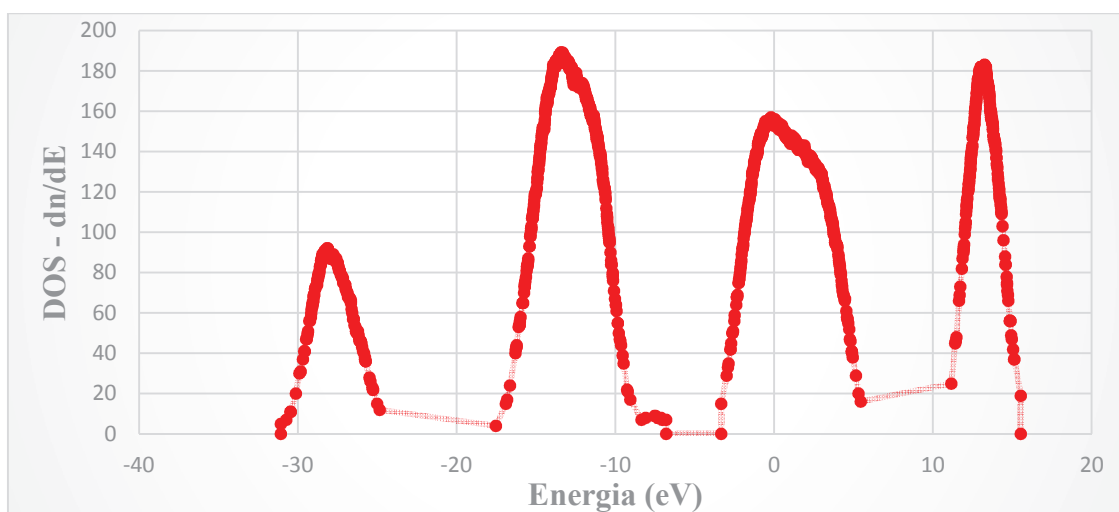
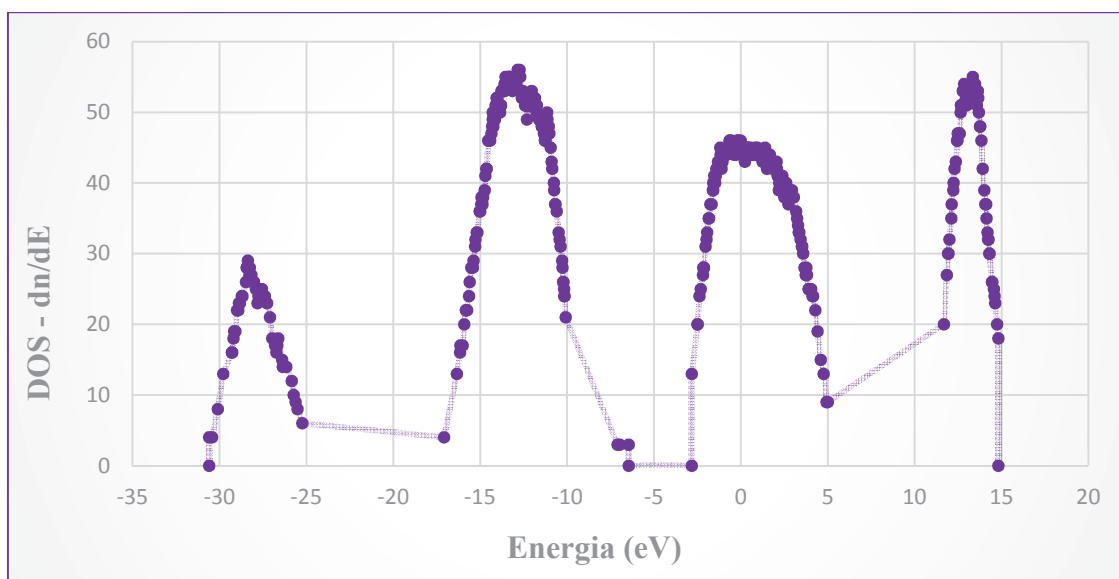


Figura 4.29 – DOS - NT-ANT-6-2-ot (PM7)



Os resultados dos DOS demonstram que a banda de valência dos nanotubos anatase se concentraram na faixa entre -15,00 eV a -10,00 eV, já a banda de condução apresentou valores na faixa entre -2,50 eV a 5,00 eV. No caso dos nanotubos de rutilo os resultados dos DOS demonstram que a banda de valência se concentraram na faixa entre -16,00 eV a -6,00 eV, já a banda de condução apresentou valores na faixa entre -3,00 eV a 5,00 eV.

Resultados de gap calculados pelos métodos ab-initio também foram coletados de estruturas da anatase. Estes resultados estão descritos no Quadro 4.14.

Quadro 4.14 – Quadro de resultados de *gap* (eV) em métodos ab-initio

<i>gap</i> (eV)					
Estrutura	DFT/B3LYP		HF		Semi-Empírico
	6-31G	6-311G	6-31G	6-311G	PM7
NT-ANT-2-1-ot	2,47	2,46	9,43	9,70	8,46
NT-ANT-3-2-ot	2,03	2,05	8,95	-	7,69
NT-ANT-6-3-ot	2,29	2,29	9,28	9,48	7,00

Os resultados mostraram uma grande diferença entre os resultados do método HF e DFT. O método HF superestimou os valores do *gap* em comparação com o método semi-empírico, já os valores do método DFT apresentaram valores abaixo comparados com o semi-empírico e HF. Em comparação entre as bases 6-31G e 6-311G, não foi constatado uma variação considerável entre os seus valores. Em comparação com resultados experimentais e teóricos encontrados na literatura, os valores encontrados pelo método DFT com valores entre 2,00 eV a 2,50 eV, são os mais próximos (Ver quadro 2.2).

### 5.3. RESULTADOS DAS DISTÂNCIAS E DIÂMETROS DOS NANOTUBOS ANATASE E RUTILO

As distâncias entre os átomos dos nanotubos otimizados de rutilo e anatase foram realizadas através da média aritmética de distâncias de ligação dos ligantes **Ti-Ti**, **Ti-O** e **O-O**, bem como os valores de diâmetros no meio e nas extremidades dos nanotubos otimizados.

Para se comparar as distâncias dos ligantes **Ti-Ti**, **Ti-O** e **O-O** e os diâmetros encontrados entre os modelos obtidos, selecionou-se modelos do 2<sup>o</sup> e 3<sup>o</sup> níveis, coletando 03 nanotubos de cada nível de ambos os tipos (anatase e rutilo), coletando nanotubos de menor diâmetro, com diâmetro intermediário e de maior diâmetro. No caso selecionou-se as estruturas:

- Anatase: NT-ANT-2-2-ot, NT-ANT-9-2-ot, NT-ANT-14-2-ot, NT-ANT-2-3-ot, NT-ANT-10-3-ot, NT-ANT-20-3-ot.
- Rutilo: NT-RUT-6-2-ot, NT-RUT-10-2-ot, NT-RUT-20,2-ot, NT-RUT-6-3-ot, NT-RUT-8-3-ot, NT-RUT-13-3-ot.

O Quadro 4.15 apresenta os resultados das distâncias dos ligantes constituintes dos nanotubos.

Quadro 4.15 – Quadro das médias das distâncias dos nanotubos anatase e rutilo

<b>ANATASE</b>					
<b>NT-ANT-2-2-ot</b>		<b>NT-ANT-9-2-ot</b>		<b>NT-ANT-14-2-ot</b>	
Distâncias médias de ligação (Å)					
Ti-Ti	3,33	Ti-Ti	3,32	Ti-Ti	3,31
Ti-O	2,17	Ti-O	1,93	Ti-O	1,89
O-O	2,96	O-O	3,00	O-O	3,00
<b>NT-ANT-2-3-ot</b>		<b>NT-ANT-10-3-ot</b>		<b>NT-ANT-20-3-ot</b>	
Distâncias médias de ligação (Å)					
Ti-Ti	3,37	Ti-Ti	3,23	Ti-Ti	3,29
Ti-O	1,92	Ti-O	2,03	Ti-O	2,17
O-O	2,99	O-O	2,99	O-O	3,00

<b>RUTILO</b>					
<b>NT-RUT-6-2-ot</b>		<b>NT-RUT-10-2-ot</b>		<b>NT-RUT-20-2-ot</b>	
Distâncias médias de ligação (Å)					
Ti-Ti	3,36	Ti-Ti	3,35	Ti-Ti	3,37
Ti-O	2,20	Ti-O	2,15	Ti-O	2,14
O-O	2,95	O-O	2,97	O-O	2,99
<b>NT-RUT-6-3-ot</b>		<b>NT-RUT-8-3-ot</b>		<b>NT-RUT-13-3-ot</b>	
Distâncias médias de ligação (Å)					
Ti-Ti	3,38	Ti-Ti	3,35	Ti-Ti	3,36
Ti-O	2,20	Ti-O	2,28	Ti-O	2,21
O-O	2,93	O-O	2,94	O-O	2,97

Conforme a quadro 4.15, o valor das distâncias médias dos modelos otimizados obtidos, demonstram que:

- As distâncias médias dos ligantes **Ti-Ti** e **Ti-O** dos nanotubos anatase são menores em comparação com os nanotubos de rutilo;
- As distâncias médias dos ligantes **O-O** dos nanotubos anatase são maiores em comparação com os nanotubos de rutilo;

O Quadro 4.16 descreve os diâmetros de modelos selecionados dos nanotubos anatase e rutilo.

Quadro 4.16 – Quadro de diâmetros dos nanotubos anatase e rutilo

Estrutura	Fórmula Molecular	Diâmetro do nanotubo (nm)		
		Extremidade Inicial	Extremidade Final	Meio
NT-ANT-2-2-ot	$[(TiO_2)_4]_2$	0,82	0,91	-
NT-ANT-9-2-ot	$[(TiO_2)_4]_9$	2,93	3,15	-
NT-ANT-14-2-ot	$[(TiO_2)_4]_{14}$	4,37	4,97	-
NT-ANT-2-3-ot	$[(TiO_2)_4]_2$	0,97	0,68	0,81
NT-ANT-10-3-ot	$[(TiO_2)_4]_{10}$	3,86	3,77	3,80
NT-ANT-20-3-ot	$[(TiO_2)_4]_{20}$	7,44	7,18	7,34
NT-RUT-6-2-ot	$[(TiO_2)_2]_6$	0,86	0,57	-
NT-RUT-10-2-ot	$[(TiO_2)_2]_{10}$	0,91	1,20	-
NT-RUT-20-2-ot	$[(TiO_2)_2]_{20}$	1,75	1,54	-
NT-RUT-6-3-ot	$[(TiO_2)_2]_6$	0,81	0,87	0,75
NT-RUT-8-3-ot	$[(TiO_2)_2]_8$	0,92	0,72	0,50
NT-RUT-13-3-ot	$[(TiO_2)_2]_{13}$	1,08	1,00	0,89

## 5.4. RESULTADOS DA INTERAÇÃO DO NANOTUBO ANATASE (NT-ANT-10-03-ot) COM GASES

No estudo de interação de gases com nanotubo de dióxido de titânio, simulou-se a interação de um nanotubo anatase, no caso o nanotubo NT-ANT-10-03-ot com as moléculas diatômicas CO e H<sub>2</sub>. Para avaliação destas interações, foi realizado uma análise com os resultados das distâncias de adsorção, entre o nanotubo e as moléculas de monóxido de carbono e de gás hidrogênio. Foi analisado também as variações de energia de adsorção e o gap das estruturas após interação.

Para avaliação da variação de energia de adsorção entre o nanotubo e as moléculas, utilizou-se a Equação 4.4 e 4.5:

$$\Delta E_{\text{ads-H}_2} = E_{\text{total}}(\text{NT---nH}_2) - E_{\text{total}}(\text{NT}) - nE_{\text{total}}(\text{H}_2) \quad (4.4)$$

$$\Delta E_{\text{ads-CO}} = E_{\text{total}}(\text{NT---nCO}) - E_{\text{total}}(\text{NT}) - nE_{\text{total}}(\text{CO}) \quad (4.5)$$

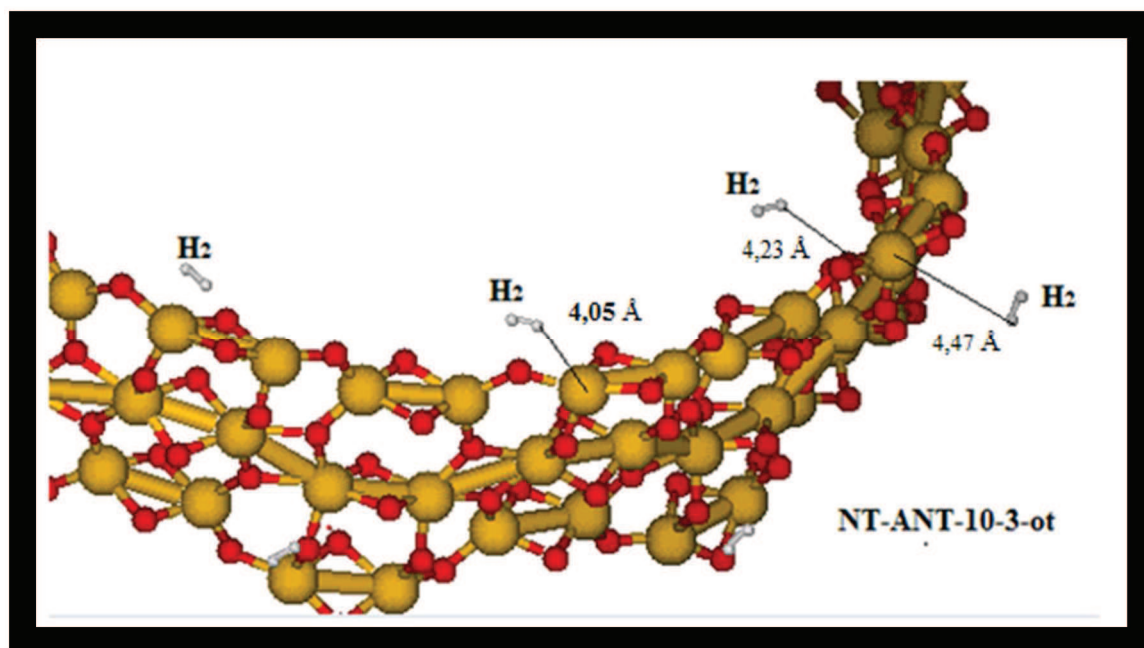
Nas Equações 4.4 e 4.5, a variação de energia é calculada pela diferença entre a energia total do sistema (nanotubo interagindo com a molécula), a energia total do nanotubo isolado e a energia da molécula isolada.

### 5.4.1. Interação do nanotubo anatase com H<sub>2</sub>

As simulações teóricas da interação do nanotubo NT-ANT-10-3-ot com a molécula H<sub>2</sub>, ocorreu com os átomos das unidades de TiO<sub>2</sub> localizadas nas extremidades e no meio dos nanotubos, variando o número de moléculas interagindo com o nanotubo. Na simulação do nanotubo na presença de H<sub>2</sub>

não ocorreu interação, já que as distâncias entre o nanotubo e as moléculas de  $H_2$  apresentaram valores entre 3,90 Å e 4,50 Å. A Figura 4.30 ilustra esta situação.

Figura 4.30 – Nanotubo de  $TiO_2$  com moléculas  $H_2$



Fonte: Próprio Autor

Estas simulações apresentaram os seguintes resultados descritos no Quadro 4.17.

Quadro 4.17 – Quadro de resultados da  $\Delta E_{ads}$  e do gap apresentados na simulação do NT-ANT-10-3 na presença de hidrogênio (PM7)

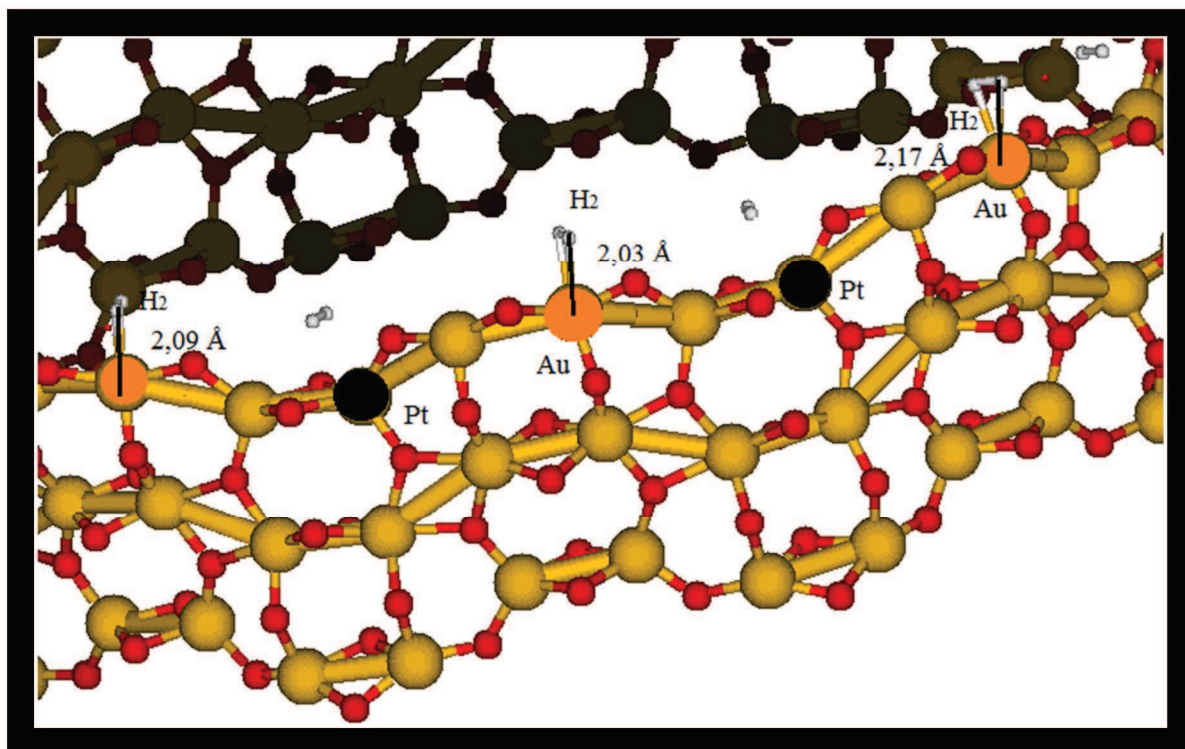
<b>Interação [NT-ANT-10-3-ot----<math>H_2</math>]</b>			
Número de moléculas de $H_2$	1	5	20
$\Delta E_{ads}$ (eV)	-0,00529	-0,04181	-0,25601
gap (eV)	7,27	7,27	7,28

Os resultados colocados pelo Quadro 4.17 demonstram que não ocorreram mudanças significativas pelos valores de energia e do *gap* da estrutura que se manteve o mesmo valor do *gap* da estrutura isolada (7,27 eV).

O fato de não ocorrer interação, entre nanotubos de dióxido de titânio “puros” com o gás H<sub>2</sub> é relatado por Galstyan, em seu aparato experimental, onde segundo o autor, a dopagem com Nb promove o aumento da performance do sensor de nanotubos de TiO<sub>2</sub> (GALSTYAN, *et al.* 2013). Li e colaboradores constataram que nanotubos de anatase dopados com Ni obtiveram um aumento da sensibilidade do sensor em atmosfera de H<sub>2</sub>, constatado experimentalmente e também por meio de cálculos de método DFT na base PBE (*Perdew-Burke-Ernzerhof*). Li também constata a diminuição do *gap* da estrutura de 2,40 eV para 0,26 eV (LI, *et al.* 2014).

Simulações do nanotubo NT-ANT-10-3-ot dopado com Pt e Au foram realizadas e verificou-se a ocorrência de interação da molécula H<sub>2</sub> com o átomo de Au, com alteração do *gap* do nanotubo de 7,27 eV para 5,56 eV. As distâncias encontradas entre o H<sub>2</sub> e o nanotubo que eram em torno de 4,00 Å, se aproximaram com a dopagem, formando interações com distâncias entre 2,03 Å á 2,31 Å. A Figura 4.31 ilustra os resultados obtidos com a dopagem de Pt e Au na estrutura NT-ANT-10-3-ot.

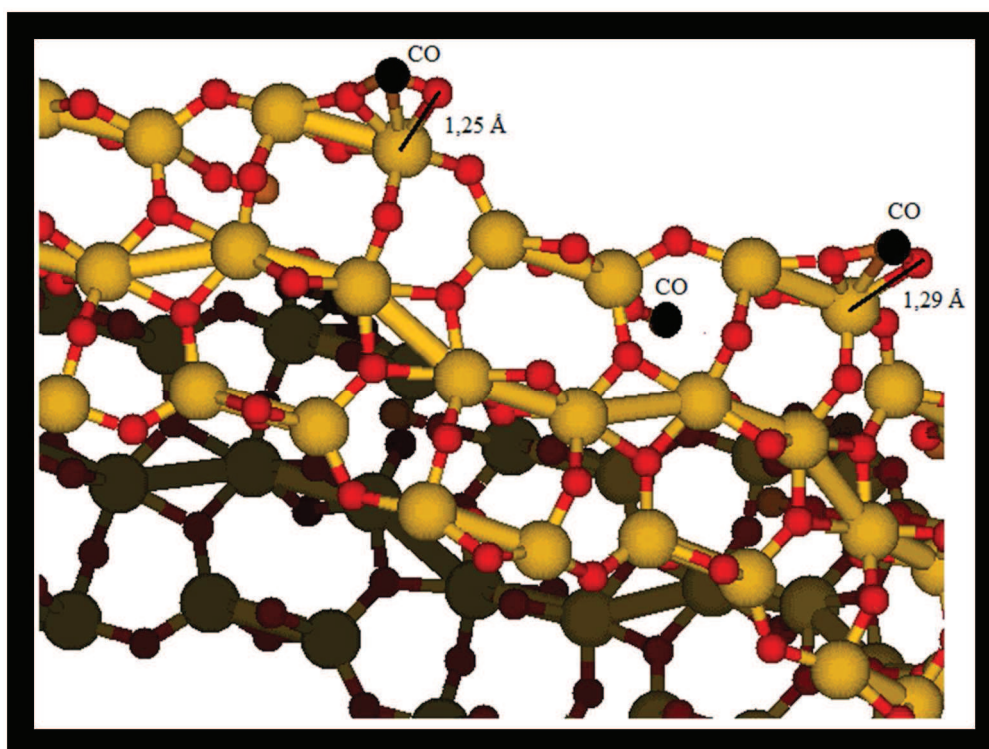
Figura 4.31 – Nanotubo anatase dopado com Pt e Au interagindo com gás H<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor

### 5.4.2. Interação do nanotubo anatase com CO

As simulações teóricas da interação do nanotubo NT-ANT-10-3-ot com a molécula CO, ocorreu com os átomos das unidades de TiO<sub>2</sub> localizadas nas extremidades e no meio dos nanotubos, variando o número de moléculas interagindo com o nanotubo. Na simulação do nanotubo na presença de CO verificou-se a formação de novas ligações entre o nanotubo e as moléculas de monóxido de carbono, fato que pode ser comprovado pela distância entre os átomos de oxigênio do monóxido e o átomo de Ti que apresentaram valores entre 1,20 Å a 1,40 Å, enquanto as distâncias entre Ti-O nos nanotubos apresentam valores entre 1,90 Å a 2,25 Å, não ocorrendo somente uma adsorção resultante de uma interação física, mas a formação de uma ligação química, envolvendo o recobrimento de orbitais. A Figura 4.32 ilustra esta situação.

Figura 4.32 – Nanotubo de  $\text{TiO}_2$  com moléculas CO

Fonte: Próprio Autor

Estas simulações apresentaram os seguintes resultados de gap e variação de energia de adsorção, descritos no Quadro 4.18.

Quadro 4.18 – Quadro de resultados da  $\Delta E_{ads}$  e do gap apresentados na simulação do NT-ANT-10-3 na presença de monóxido de carbono (PM7)

<b>Interação NT-ANT-10-3-ot-----CO</b>			
Número de moléculas de CO	1	10	20
Variação de energia (eV)	-0,381240	-8,22271	-16,51785
<i>gap</i> (eV)	7,20	7,00	7,29

Os resultados colocados pelo Quadro 4.18 demonstram que não ocorreram mudanças significativas nos valores do gap da estrutura que se manteve nas mesmas faixas de valor do gap da estrutura isolada. Contudo

os valores obtidos das variações de energia mostraram que a estrutura adquiriu uma maior estabilidade em comparação com a estrutura isolada.

## 6. CONCLUSÕES

- A análise da variação de energia com os 3 níveis dos nanotubos de anatase demonstrou que a tendência de estabilidade está aliada ao crescimento do diâmetro e conseqüentemente a diminuição da curvatura;
- O modelo que apresentou o menor valor de variação de energia foi o NT-ANT-20-3-ot ( $\Delta E = -1037,4700$  eV);
- O mesmo comportamento foi verificado para os nanotubos de rutilo, demonstrando também que a tendência de estabilidade para os seus modelos está em função do diâmetro e conseqüentemente a diminuição da curvatura.
- O modelo que apresentou o menor valor de variação de energia foi o NT-RUT-13-3-ot ( $\Delta E = -349,85100$  eV);
- Relacionando o  $\Delta E$  com o número de níveis  $n$ , verifica-se que se tem um comportamento linear entre os modelos obtidos. Contudo não se pode dizer que este comportamento pode ser descrito para nanotubos com níveis  $n$  acima de 20, pois existe uma limitação em relação ao diâmetro dos nanotubos;
- Pelos dados de comparação entre os modelos de rutilo e anatase, verificou-se uma maior estabilização dos modelos da anatase em comparação com os modelos do rutilo;
- Comparando-se modelos da anatase com mesmo número de átomos, contudo com níveis de  $n$  e  $m$  diferentes, verificou-se que o nível  $m$ , que está relacionado ao comprimento é um fator de maior influência do que o nível  $n$  (diâmetro), dentre os modelos de nanotubos de anatase obtidos;
- Os cálculos de energia de enrolamento entre os isômeros (planos e nanotubos) mostraram que a conformação dos nanotubos são mais estáveis do que os planos, tanto para o rutilo quanto para a anatase.

- Os resultados da variação de energia dos métodos *ab-initio* não ficaram próximos aos resultados apresentados pelo método semi-empírico;
- Não ocorreram variações de resultados discrepantes entre as bases utilizadas no estudo, 6-31G e 6-311G;
- Os nanotubos de rutilo apresentaram valores de *gap* em torno de 2,00 a 4,00 eV, sendo estes valores característicos de semicondutores, já os nanotubos de anatase apresentaram os valores na faixa de 6,00 eV a 8,00 eV para o cálculo PM7;
- Os resultados dos cálculos de *gap* em nanotubos anatase do método DFT (2,00 eV a 2,50 eV) subestimaram os valores encontrados no semi-empírico, já os resultados do método HF superestimaram esses valores. Resultados teóricos e experimentais encontrados na literatura demonstram maior proximidade com os resultados encontrados no método DFT;
- As distâncias médias dos ligantes **Ti-Ti** e **Ti-O** dos nanotubos anatase são menores em comparação com os nanotubos de rutilo;
- As distâncias médias dos ligantes **O-O** dos nanotubos anatase são maiores em comparação com os nanotubos de rutilo;
- A adsorção entre um nanotubo anatase com a molécula de H<sub>2</sub> pode ser simulada mediante o efeito de dopagem da estrutura com Au.
- Os resultados de interação com a molécula de CO mostraram a formação de uma ligação química entre a molécula de CO e a estrutura NT-ANT-10-3-ot;
- A metodologia proposta bem como os modelos criados apresentam potencial de aplicabilidade na simulação de planos e nanotubos de dióxido de titânio.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAVYKIN, D. V.; PARMON, V. N.; LAPKIN, A. A.; & WALSH, F. C. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, n. 22, p. 3370-3377, 2004.

BELTRAN, A.; ANDRES, J.; SAMBRANO, J. R.; & LONGO, E. Density Functional Theory Study on the Structural and Electronic Properties of Low Index Rutile Surfaces for TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Composite Systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 38, p. 8943-8952, 2008.

BERNSTEIN, H. J. Home page for Rasmol or OpenRasmol. Disponível em: <http://www.rasmol.org/>. Acesso em 12 de julho de 2014.

BETHUNE, D. S.; KIANG, C. H.; DEVRIES, M. S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layers walls. *Nature*, v.363, n.17, p.603-607, 1993.

BOLINK, H. J.; CORONADO, E.; OROZCO, J.; SESSOLO, M. Efficient polymer light-emitting diode using air-stable metal oxides as electrodes. *Adv. Mater.* 21, p. 79–82, 2009.

CARVALHO, A C. M. Estrutura Eletrônica de Nanotubos de Nitreto de Carbono. 2004. 167 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

COSTA, L. Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes. Doutorado em Química – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

COLLINS, P. G.; AUVORIS, P. Nanotubes for electronics, *Revista Scientific American*; p. 62 - 69, 2000.

DEWAR, M.J.S.; ZOEBISCH, E.F.; HEALY, E.F.; STEWART, J.J.P. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3902, 1995.

DIEBOLD, U.; RUZYCKI, N.; HERMAN, G. S.; & SELLONI, A. One step towards bridging the materials gap: surface studies of TiO<sub>2</sub> anatase. *Catalysis Today*, v. 85, n. 2, p. 93-100, 2003.

EGGINS, Brian R. *Chemical sensors and biosensors*. University of Ulster, Northern Ireland. John Wiley & Sons, p. 1-9, 2008.

FERNANDES, Jesum Alves. *Sensibilização de nanotubos de TiO<sub>2</sub> com CdSe pela técnica de RF magnetron sputtering para aplicação em células fotoeletroquímicas*. Tese de Doutorado, UFRGS-RS, Rio Grande do Sul 2014.

FAHLMAN, B. D.; *Materials Chemistry*, 2 ed. Springer Science & Bussiness Media, Netherlands, p. 239, 2011.

FELDMAN, Y.; WAASSERMAN, E.; SROLOVITZ, D. J.; & TENNE, R. High-rate, gas-phase growth of MoS<sub>2</sub> nested inorganic fullerenes and nanotubes. *Science*, v. 267, n. 5195, p. 222-225, 1995.

GALSTYAN, V.; COMINI, E.; FAGLIA, G.; & SBERVEGLIERI, G. TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Recent Advances in Synthesis and Gas Sensing Properties. *Sensors*, v. 13, n. 11, p. 14813-14838, 2013.

GALSTYAN, V.; COMIMI, E.; FAGLIA, G.; VOMIERO, A.; BORGESE, L.; BONTEMPI, E.; SBERVEGLIERI, G. Fabrication and investigation of gas sensing properties of Nb-doped TiO<sub>2</sub> nanotubular arrays. *Nanotechnology*, 2012.

GANGULY, D.; ZHAO, Y. Fabrication of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Using 1, 2-Propanediol Electrolyte for Application in Biomedical Implants. In: TMS 2014 143rd Annual Meeting & Exhibition, Annual Meeting Supplemental Proceedings. John Wiley & Sons, p.191, 2014.

GAUSSIAN, versão 03. Disponível em: <http://www.gaussian.com/>. Acesso em: 26 de julho de 2014.

GNUPLOT version 4.6.5 released. Disponível em: <http://www.gnuplot.info/>. Acesso em: 12 de julho de 2014.

GONÇALVES, E. M. S. Scaffolds inteligentes e reforçados para medicina regenerativa óssea. Dissertação de Mestrado – Universidade de Aveiro, 2012.

GONG, X. Q.; SELLONI, A.; BATZIL, M.; & DIEBOLD, U. Steps on anatase TiO<sub>2</sub> (101). Nature materials, v. 5, n. 8, p. 665-670, 2006.

GUO, Z.; PREZHDO, O. V.; HOU, T.; CHEN, X.; LEE, S. T.; & LI, Y Fast Energy Relaxation by Trap States Decreases Electron Mobility in TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Time-Domain Ab Initio Analysis. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014.

HACOHEN, Y. R.; GRUBAUN E.; TENNE, R.; SLOAN, J.; HUTCHISON, J. L. Cage structures and nanotubes of NiCl<sub>2</sub>. Nature, v. 395, n. 6700, p. 336-337, 1998.

HAMERS, B.; ST, PGA J.; VELD, M. A. J. The Wondrous World of Carbon Nanotubes. pp. 004, 2003.

HARRIS, P. J. F. Carbon nanotube science: synthesis, properties and applications. Cambridge University Press, pp. 003-006, 2009.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. “Inhomogeneous Electron Gas”. American Physical Society. v.136, pp. 864-871, 1964.

HOYER, Patrick. Formation of a titanium dioxide nanotube array. *Langmuir*, v. 12, n. 6, p. 1411-1413, 1996.

HOWARD, C. J.; SABINE, T. M.; DICKSON, FIONA. Structural and thermal parameters for rutile and anatase. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, v. 47, n. 4, p. 462-468, 1991.

HUTLEEN, J. C.; JIRAGE, K. B.; MARTIN, C. R. Introducing chemical transport selectivity into gold nanotubule membrane. *Journal American Chemical Society*, v. 120, p. 6603-6604, 1998.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v.354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

KANG, T. S.; SMITH, A. P.; TAYLOR, B. E.; DURSTOCK, M. F. Fabrication of highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and their use in dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, v. 9(2), p. 601-606, 2009.

KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; & NIIHARA, K. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, v. 14, n. 12, p. 3160-3163, 1998.

KIM, W. R.; PARK, H.; CHOI, W. Y. TiO<sub>2</sub> micro-flowers composed of nanotubes and their application to dye-sensitized solar cells. **Nanoscale research letters**, v. 9, n. 1, p. 1-10, 2014.

KOHN, W.; SHAM, L.J. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *American Physical Society*, v.140, n.04A, 1965.

KOWALSKI, P. M.; MEYER, B.; MARX, D. Composition, structure, and stability of the rutile TiO<sub>2</sub> (110) surface: Oxygen depletion, hydroxylation, hydrogen migration, and water adsorption. *Physical Review B*, v. 79, n. 11, p. 115410, 2009.

LEITE, A. L. SORIANO, J. P.; SALES, G. A. A.; & Sales, W. F. Nanomateriais utilizados como reforços estruturais em materiais compósitos e a sua aplicação nas construções civis: uma visão generalista. *Revista Interatividade*, p. 39-44, 2014.

LEVINE, I.N. *Química Cuántica*. 5ed. Brooklyn, New York, Prentice Hall, p 275 – 676, 2001.

LI, J.; ZHOU, H.; QIAN, S.; LIU, Z.; FENG, J.; JIN, P.; & LIU, X. Plasmonic gold nanoparticles modified titania nanotubes for antibacterial application. *Applied Physics Letters*, v. 104, n. 26, p. 261110, 2014.

LI, Z.; DING, D.; LIU, Q.; NING, C.; & WANG, X. Ni-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes for wide-range hydrogen sensing. *Nanoscale research letters*, v. 9, n. 1, p. 118, 2014.

LIU, Z.; CAO, Z.; DENG, B.; WANG, Y.; SHAO, J.; KUMAR, P.; & CHENG, G. J. Ultrafast and scalable laser liquid synthesis of tin oxide nanotubes and its application in lithium ion batteries. *Nanoscale*, v. 6, n. 11, p. 5853-5858, 2014.

LIU, W.; SU, P.; WANG, N.; MA, Y.; LIU, Y.; WANG, J. & WEBSTER, T. J.; The synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes with ZnO nanoparticles to possess antibacterial properties with no stem cell toxicity. *Nanoscale*, 2014.

LOSILLA, J. A.; RATANATAWANATE, C.; BALKUS J. R.; KENNETH J. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotube films via pulsed laser deposition followed by a hydrothermal treatment. *Journal of Experimental Nanoscience*, v. 9, n. 2, p. 126-137, 2014.

MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; & SCHMUKI, P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, v. 11, p. 3-18, 2007.

MAIYALAGAN, T.; VISWANATHAN, B.; VARADARAJU, U. V. Fabrication and characterization of uniform TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by sol-gel template method. *Bulletin of Materials Science*, v. 29, n. 7, p. 705, 2006.

MOELLMANN, J.; EHRLICH, S.; TONNER, R.; & GRIMME, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO<sub>2</sub> modifications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 24, n. 42, p. 424206, 2012.

MOLDEN, A pre-and post processing program of molecular and electronic structure. Disponível em: <<http://www.cmbi.ru.nl/molden/>>. Acesso em 12 de julho de 2014.

NAKAMURA, H.; MATSUI, Y.; Silica gel nanotubes obtained by the sol-gel method. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, n. 9, p. 2651-2652, 1995.

NUZZI, F.; ANGELIS, D. F.; DFT investigations of formic acid adsorption on single-wall TiO<sub>2</sub> nanotubes: effect of the surface curvature. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 5, p. 2179-2186, 2010.

O'CONNELL, M. J. Carbon nanotubes: properties and applications. CRC press, 2012.

PARR, R G.; YANG, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford University Press, 1989.

PARR, R.G.; CRAIG, D. P.; ROSS, I.G Molecular orbital calculations of the lower excited electronic levels of Benzene, configuration interaction included. *Journal of Chemical Physics*, n.12, v.18, pp.1561-1564, 1950.

MAJEWSKI, P. Aniodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes Synthesis and Applications. *Recent Patents on Materials Science*, v. 7, n. 1, p. 1-7, 2014.

PETROFF, I.; VISWANATHAN, C. R. Calculation of Density of States in W, Ta, and Mo. Electronic density of states: Based on invited and contributed papers and discussion, v. 2, n. 323, p. 53, 1971.

RAMAMOORTHY, M.; VANDERBILT, D.; KING-SMITH, R. D. First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> surfaces. Physical Review B, v. 49, n. 23, p. 16721, 1994.

ROCHA, G.B.; FREIRE, R.O.; SIMAS, A.; STEWART, J.J.P.J. Comp. Chem., 27, 1101, 2006.

SANTOS, J D. A Química Quântica Aplicada ao Buckminsterfulereno C<sub>60</sub>. 2000. fls 24 -32 Doutorado em Ciência – Físico-Química Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo-SP, 2000).

SANTOS, C.A, Feynman, o profeta da nanotecnologia, Revista CH Instituto Ciência Hoje, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

SCHWEICHER, J.; DESAI, T. A. Facile synthesis of robust free-standing TiO<sub>2</sub> nanotubular membranes for biofiltration applications. Journal of applied electrochemistry, v. 44, n. 3, p. 411-418, 2014.

SCHMUKI, P.; ROY, P.; KIM, D.; LEE, K.; SPIECKER, E. *et al.* TiO<sub>2</sub> nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells. Nanoscale, v. 2, n. 1, p. 45-59, 2010.

SHKLOVER, V.; NAZEERUDDIN, M. K.; ZAKEERUDDIN, S. M.; BARBE, C.; KAY, A.; HAIBACH, T.; & GRATZEL, M. Structure of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders and precursor to their highly efficient photosensitizer. Chemistry of materials, v. 9, n. 2, p. 430-439, 1997.

SILVA, J. R. G.; AZEVEDO, R. T.; SILVA, F. A. A importância de detecção de gases para prevenção de danos à segurança, meio ambiente e

saúde: fontes de interferência em sinais 4 a 20 Ma. *Bolsista de Valor*, v. 1, n. 1, p. 359-364, 2010.

SONG, T.; HAN, H.; CHOI, H.; LEE, J. W.; PARK, H., LEE, S., ... & PAIK, U. TiO<sub>2</sub> nanotube branched tree on a carbon nanofiber nanostructure as an anode for high energy and power lithium ion batteries. *Nano Research*, v. 7, n. 4, p. 1-11, 2014.

SOUZA, F. M. Análise estrutural e síntese de nanotubos de dióxido de titânio. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Programa de pós-graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, 2011.

STEWART, J. J. P. Stewart Computational Chemistry. MOPAC2012. Disponível em: <http://openmopac.net>, Acesso em: 26 de julho de 2014.

STEWART, J. J. P. *Mol. Model.* 13, 1173, 2007.

SZABO, A. E. OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. Mineola, New York: Dover Publications, INC., p. 40 – 47, 2006.

TENNE, R.; MARGULIS, L.; GENUT, M.; HODES, G. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, v. 360, n. 6403, p. 444-446, 1992.

THOMAS, A. G.; FLAVELL, W. R.; MALLICK, A. K.; KUMARASINGHE, A. R.; TSOUTSOU, D.; KHAN, N.; WIAME, F. *et al.* Comparison of the electronic structure of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> single-crystal surfaces using resonant photoemission and X-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, v. 75, n. 3, p. 035105, 2007.

THOMAS, J.; CHITRA, K.; R. Nanogold Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Efficient Solar Photocatalyst for the Degradation of Endosulfan. *Materials Focus*, v. 3, n. 3, p. 233-238, 2014.

TIAN, W. C.; HO, Y. H.; CHEN, C. H.; KUO, C. Y. Sensing performance of precisely ordered TiO<sub>2</sub> nanowire gas sensors fabricated by electron-beam lithography. *Sensors*, 13, 865–874, 2013.

WU, X.; JIANG, Q. Z.; MA, Z. F.; FU, M.; & SHANGGUAN, W. Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation. *Solid state communications*, v. 136, n. 9, p. 513-517, 2005.

YAO, B. D.; CHAN, Y. F.; ZHANG, X. Y.; ZHANG, W. F.; YANG, Z. Y.; & WANG, N. Formation mechanism of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Applied Physics Letters*, v. 82, p. 281-283, 2002.

YU, Y.; ZHANG, P.; GUO, L.; CHEN, Z.; WU, Q.; DING, Y.; ... & CAO, Y. The Design of TiO<sub>2</sub> Nanostructure (Nanoparticle, Nanotube and Nanosheet) and Their Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014.

YUAN, Z. Y.; SU, B. L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surfaces A*, v. 241, p. 173-183, 2004.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Carbon nanostructures (nanotubes and graphene): Quo Vadis?. *Química Nova*, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

ZHANG, Y.; FU, W.; YANG, H.; QI, Q.; ZENG, Y.; ZHANG, T.; & ZOU, G. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanotubes for humidity sensing. *Applied Surface Science*, v. 254, n. 17, p. 5545-5547, 2008.

ZHANG, X. X.; ZHANG, J. B.; JIA, Y. C.; XIAO, P.; TANG, J. TiO<sub>2</sub> nanotube array sensor for detecting the SF<sub>6</sub> decomposition product SO<sub>2</sub>. *Sensors*, 12, p. 3302–3313, 2012.

# APÊNDICE A – PROGRAMAS DESENVOLVIDOS EM LINGUAGEM SHELL BASH EM LINUX NA GERAÇÃO DE NANOTUBOS E PLANOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

```
#####
```

```
#!/bin/bash
```

```
#Programação de criação dos planos e nanotubos de TiO2 - RUTILO
```

```
#Autores: Gustavo Olinto da Silva e José Divino dos Santos
```

```
##### Variáveis Externas
```

```
#####
```

```
np=$1 #Número de unidades 2(TiO2) no plano YZ;
```

```
npx=$2 #Número de unidades 2(TiO2) no eixo X;
```

```
ot=$6 #Opção de otimização da estrutura: sim(1) não(0).
```

```
##### Variáveis Internas
```

```
#####
```

```
a=4.5937 #Parametro de rede a do cristal rutilo;
```

```
b=4.5937 #Parametro de rede b do cristal rutilo;
```

```
c=2.9587 #Parametro de rede c do cristal rutilo;
```

```
pi=` echo "scale=4; 4*a(1)"|bc -l` #Valor do méson-pi;
```

```
te=` echo "scale=4; -1*a(-1*${b}/${a})"|bc -l` #Alinhando o plano (110);
```

```
dfi=` echo "scale=4; 2*${pi}/${np}"|bc -l` #Variação do angulo;
```

```
pe=` echo "scale=4; ${np}*${c}"|bc -l` #Perimetro;
```

```
ra=` echo "scale=4; ${pe}/(2*${pi})"|bc -l` #Raio;
```

```
##### Crescimento do plano no eixo z e na diagonal no plano xy
```

```
#####
```

```
dz=` echo "scale=4; ${c}"|bc -l` #Crescimento no eixo z;
```

```
dxy=` echo "scale=4; sqrt(${a}^2 + ${b}^2)"|bc -l` #Crescimento na
```

```
diagonal no plano xy
```

```
##### Translação dos átomos do cristal
```

```
#####
```

```
tx=` echo "scale=4; -${a}/2"|bc -l`
```

```
ty=` echo "scale=4; -${b}/2"|bc -l`
tz=` echo "scale=4; -${c}/2"|bc -l`
```

##### Posições dos átomos no cristal rutilo

#####

```
x1i=` echo "scale=4;(1/4)*${a}"|bc -l `
y1i=` echo "scale=4;(1/4)*${b}"|bc -l `
z1i=` echo "scale=4;(0/4)*${c}"|bc -l `
```

```
x2i=` echo "scale=4;(2/4)*${a}"|bc -l `
y2i=` echo "scale=4;(2/4)*${b}"|bc -l `
z2i=` echo "scale=4;(2/4)*${c}"|bc -l `
```

```
x3i=` echo "scale=4;(3/4)*${a}"|bc -l `
y3i=` echo "scale=4;(3/4)*${b}"|bc -l `
z3i=` echo "scale=4;(0/4)*${c}"|bc -l `
```

```
x4i=` echo "scale=4;(3/4)*${a}"|bc -l `
y4i=` echo "scale=4;(1/4)*${b}"|bc -l `
z4i=` echo "scale=4;(2/4)*${c}"|bc -l `
```

```
x5i=` echo "scale=4;(4/4)*${a}"|bc -l `
y5i=` echo "scale=4;(0/4)*${b}"|bc -l `
z5i=` echo "scale=4;(0/4)*${c}"|bc -l `
```

```
x6i=` echo "scale=4;(5/4)*${a}"|bc -l `
y6i=` echo "scale=4;-(1/4)*${b}"|bc -l `
z6i=` echo "scale=4;(2/4)*${c}"|bc -l `
```

##### Executando as operações de translação e rotação do plano

(110) no eixo z ##### Rotação de 45 graus =

$\arctg(b/a)$  | Variável interna  $\{te\}$  #####

```
x1=` echo "scale=4; (${x1i} + ${tx})*c(${te}) - (${y1i} +
${ty})*s(${te})"|bc -l`
y1=` echo "scale=4; (${x1i} + ${tx})*s(${te}) + (${y1i} +
${ty})*c(${te})"|bc -l`
z1=` echo "scale=4; (${z1i} + ${tz})"|bc -l`
```

```
x2=` echo "scale=4; (${x2i} + ${tx})*c(${te}) - (${y2i} +
${ty})*s(${te})"|bc -l`
```

```
y2=` echo "scale=4; ($ {x2i} + $ {tx}) * s($ {te}) + ($ {y2i} +
$ {ty}) * c($ {te})" | bc -l`
z2=` echo "scale=4; ($ {z2i} + $ {tz})" | bc -l`
```

```
x3=` echo "scale=4; ($ {x3i} + $ {tx}) * c($ {te}) - ($ {y3i} +
$ {ty}) * s($ {te})" | bc -l`
y3=` echo "scale=4; ($ {x3i} + $ {tx}) * s($ {te}) + ($ {y3i} +
$ {ty}) * c($ {te})" | bc -l`
z3=` echo "scale=4; ($ {z3i} + $ {tz})" | bc -l`
```

```
x4=` echo "scale=4; ($ {x4i} + $ {tx}) * c($ {te}) - ($ {y4i} +
$ {ty}) * s($ {te})" | bc -l`
y4=` echo "scale=4; ($ {x4i} + $ {tx}) * s($ {te}) + ($ {y4i} +
$ {ty}) * c($ {te})" | bc -l`
z4=` echo "scale=4; ($ {z4i} + $ {tz})" | bc -l`
```

```
x5=` echo "scale=4; ($ {x5i} + $ {tx}) * c($ {te}) - ($ {y5i} +
$ {ty}) * s($ {te})" | bc -l`
y5=` echo "scale=4; ($ {x5i} + $ {tx}) * s($ {te}) + ($ {y5i} +
$ {ty}) * c($ {te})" | bc -l`
z5=` echo "scale=4; ($ {z5i} + $ {tz})" | bc -l`
```

```
x6=` echo "scale=4; ($ {x6i} + $ {tx}) * c($ {te}) - ($ {y6i} +
$ {ty}) * s($ {te})" | bc -l`
y6=` echo "scale=4; ($ {x6i} + $ {tx}) * s($ {te}) + ($ {y6i} +
$ {ty}) * c($ {te})" | bc -l`
z6=` echo "scale=4; ($ {z6i} + $ {tz})" | bc -l`
```

# Conservação de variáveis

```
x1s=$ {x1}; y1s=$ {y1}; z1s=$ {z1};
x2s=$ {x2}; y2s=$ {y2}; z2s=$ {z2};
x3s=$ {x3}; y3s=$ {y3}; z3s=$ {z3};
x4s=$ {x4}; y4s=$ {y4}; z4s=$ {z4};
x5s=$ {x5}; y5s=$ {y5}; z5s=$ {z5};
x6s=$ {x6}; y6s=$ {y6}; z6s=$ {z6};
```

```
##### CRIAÇÃO DOS PLANOS TiO2 (110) RUTILO
#####
```

```
nome=plano-TiO2- $\{np\}$ - $\{npx\}$ -ot- $\{ot\}$ 
echo " PM7 PREC SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " >
 $\{nome\}$ .dat
```

```

echo " DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0 " >>
${nome}.dat
echo " ${nome} " >> ${nome}.dat
echo " " >> ${nome}.dat

```

```

k=1

```

```

while [ ${k} -le ${npx} ]
do

```

```

    i=1

```

```

    while [ ${i} -le ${np} ]
    do

```

```

        echo "O    ${x1} ${ot} ${y1} ${ot} ${z1} ${ot}" >>
${nome}.dat
        echo "Ti   ${x2} ${ot} ${y2} ${ot} ${z2} ${ot}" >>
${nome}.dat
        echo "O    ${x3} ${ot} ${y3} ${ot} ${z3} ${ot}" >>
${nome}.dat
        echo "O    ${x4} ${ot} ${y4} ${ot} ${z4} ${ot}" >>
${nome}.dat
        echo "Ti   ${x5} ${ot} ${y5} ${ot} ${z5} ${ot}" >>
${nome}.dat
        echo "O    ${x6} ${ot} ${y6} ${ot} ${z6} ${ot}" >>
${nome}.dat

```

```

        i=` expr ${i} + 1 `

```

```

        z1=` echo "scale=4; ${z1} + ${dz} "|bc -l`

```

```

        z2=` echo "scale=4; ${z2} + ${dz} "|bc -l`

```

```

        z3=` echo "scale=4; ${z3} + ${dz} "|bc -l`

```

```

        z4=` echo "scale=4; ${z4} + ${dz} "|bc -l`

```

```

        z5=` echo "scale=4; ${z5} + ${dz} "|bc -l`

```

```

        z6=` echo "scale=4; ${z6} + ${dz} "|bc -l`

```

```

    done

```

```

# Recuperando variáveis

```

```

z1=${z1s};

```

```

z2=${z2s};

```

```

z3=${z3s};

```

```

z4=${z4s};

```

```

z5=${z5s};

```

```

z6=${z6s};

k=` expr ${k} + 1 `

x1=` echo "scale=4; ${x1} + ${dxy} "|bc -l`
x2=` echo "scale=4; ${x2} + ${dxy} "|bc -l`
x3=` echo "scale=4; ${x3} + ${dxy} "|bc -l`
x4=` echo "scale=4; ${x4} + ${dxy} "|bc -l`
x5=` echo "scale=4; ${x5} + ${dxy} "|bc -l`
x6=` echo "scale=4; ${x6} + ${dxy} "|bc -l`

done

rodar-mopac2012.bat ${nome}

#Conservação de unidades;

x1=${x1s}; y1=${y1s}; z1=${z1s};
x2=${x2s}; y2=${y2s}; z2=${z2s};
x3=${x3s}; y3=${y3s}; z3=${z3s};
x4=${x4s}; y4=${y4s}; z4=${z4s};
x5=${x5s}; y5=${y5s}; z5=${z5s};
x6=${x6s}; y6=${y6s}; z6=${z6s};

##### CRIAÇÃO DOS NANOTUBOS A PARTIR DO
ENROLAMENTO DOS PLANO DE (TiO2)2#####

#Rotação em X e translação em YZ;
#Angulo agora é delta = (2pi.z)/(np.c), varia para cada z;
ra1=` echo "scale=4;${ra} - ${y3}"|bc -l ` #Raio menor - atomo1 (para
Dentro do plano (110))
ra3=` echo "scale=4;${ra} + ${y3}"|bc -l ` #Raio maior - atomo3 (para
Fora do plano (110))

nome1=nanotubo-TiO2-${np}-${npX}-ot-${ot}
echo " PM7 PREC SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " >
${nome1}.dat
echo " DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0 " >>
${nome1}.dat
echo " ${nome1} " >> ${nome1}.dat
echo " " >> ${nome1}.dat

w=1

```

```

while [ ${w} -le ${npx} ]
do

    j=1
    while [ ${j} -le ${np} ]
    do

        de1=` echo "scale=4; (2*${pi}*${z1})/(${np}*${c})"|bc -l`  #Angulo
de1 (delta1)
        x1r=` echo "scale=4; ${x1}"|bc -l`
        y1r=` echo "scale=4; ${ra1}*c(${de1})"|bc -l`
        z1r=` echo "scale=4; ${ra1}*s(${de1})"|bc -l`

        de2=` echo "scale=4; (2*${pi}*${z2})/(${np}*${c})"|bc -l`  #Angulo
de2 (delta2)
        x2r=` echo "scale=4; ${x2}"|bc -l`
        y2r=` echo "scale=4; ${ra}*c(${de2})"|bc -l`
        z2r=` echo "scale=4; ${ra}*s(${de2})"|bc -l`

        de3=` echo "scale=4; (2*${pi}*${z3})/(${np}*${c})"|bc -l`  #Angulo
de3 (delta3)
        x3r=` echo "scale=4; ${x3}"|bc -l`
        y3r=` echo "scale=4; ${ra3}*c(${de3})"|bc -l`
        z3r=` echo "scale=4; ${ra3}*s(${de3})"|bc -l`

        de4=` echo "scale=4; (2*${pi}*${z4})/(${np}*${c})"|bc -l`  #Angulo
de4
        x4r=` echo "scale=4; ${x4}"|bc -l`
        y4r=` echo "scale=4; ${ra}*c(${de4})"|bc -l`
        z4r=` echo "scale=4; ${ra}*s(${de4})"|bc -l`

        de5=` echo "scale=4; (2*${pi}*${z5})/(${np}*${c})"|bc -l`  #Angulo
de5 (delta5)
        x5r=` echo "scale=4; ${x5}"|bc -l`
        y5r=` echo "scale=4; ${ra}*c(${de5})"|bc -l`
        z5r=` echo "scale=4; ${ra}*s(${de5})"|bc -l`

        de6=` echo "scale=4; (2*${pi}*${z6})/(${np}*${c})"|bc -l`  #Angulo
de6 (delta6)
        x6r=` echo "scale=4; ${x6}"|bc -l`
        y6r=` echo "scale=4; ${ra}*c(${de6})"|bc -l`
        z6r=` echo "scale=4; ${ra}*s(${de6})"|bc -l`

```

```

    echo "O   ${x1r} ${ot} ${y1r} ${ot} ${z1r} ${ot}" >>
${nome1}.dat
    echo "Ti  ${x2r} ${ot} ${y2r} ${ot} ${z2r} ${ot}" >>
${nome1}.dat
    echo "O   ${x3r} ${ot} ${y3r} ${ot} ${z3r} ${ot}" >>
${nome1}.dat
    echo "O   ${x4r} ${ot} ${y4r} ${ot} ${z4r} ${ot}" >>
${nome1}.dat
    echo "Ti  ${x5r} ${ot} ${y5r} ${ot} ${z5r} ${ot}" >>
${nome1}.dat
    echo "O   ${x6r} ${ot} ${y6r} ${ot} ${z6r} ${ot}" >>
${nome1}.dat

```

```

j=` expr ${j} + 1 `

```

```

z1=` echo "scale=4; ${z1} + ${dz} "|bc -l`
z2=` echo "scale=4; ${z2} + ${dz} "|bc -l`
z3=` echo "scale=4; ${z3} + ${dz} "|bc -l`
z4=` echo "scale=4; ${z4} + ${dz} "|bc -l`
z5=` echo "scale=4; ${z5} + ${dz} "|bc -l`
z6=` echo "scale=4; ${z6} + ${dz} "|bc -l`

```

```

done

```

```

#Recuperação da variável z;

```

```

z1=${z1s};
z2=${z2s};
z3=${z3s};
z4=${z4s};
z5=${z5s};
z6=${z6s};

```

```

w=` expr ${w} + 1 `

```

```

x1=` echo "scale=4; ${x1} + ${dxy} "|bc -l`
x2=` echo "scale=4; ${x2} + ${dxy} "|bc -l`
x3=` echo "scale=4; ${x3} + ${dxy} "|bc -l`
x4=` echo "scale=4; ${x4} + ${dxy} "|bc -l`
x5=` echo "scale=4; ${x5} + ${dxy} "|bc -l`
x6=` echo "scale=4; ${x6} + ${dxy} "|bc -l`

```

```

done

```

```
rodar-mopac2012.bat ${nome1}
```

```
#####
#####
#####
```

```
#!/bin/bash
```

```
#Programação de criação dos planos e nanotubos de TiO2 - Anatase
```

```
#Autores: Gustavo Olinto da Silva e José Divino dos Santos
```

```
#####Variáveis Externas
```

```
#####
```

```
np=$1 #Numero de unidade 4(TiO2) em YZ;
```

```
npx=$2 #Numero de unidades 4(TiO2) em X;
```

```
ot=$6 #Otimiza (1) ou não otimiza (0);
```

```
#####Variáveis Internas
```

```
#####
```

```
a=3.7845 #Parametro de rede a;
```

```
b=3.7845 #Parametro de rede b;
```

```
c=9.5143 #Parametro de rede c;
```

```
pi=` echo "scale=9; 4*a(1)"|bc -l` #Valor do méson-pi;
```

```
pe=` echo "scale=9; sqrt(${b}^2 + ${c}^2)*${np}"|bc -l` #Valor do  
perímetro;
```

```
ra=` echo "scale=9; ${pe}/(2*${pi})"|bc -l` #Valor do raio;
```

```
te=` echo "scale=9; -a(${b}/${c})"|bc -l` #Valor do ângulo de rotação;
```

```
te2=` echo "scale=9; 2*a(1)"|bc -l` #Valor do ângulo da segunda rotação.
```

```
#####Crescimento do plano no eixo Z e na diagonal do plano
```

```
YZ#####
```

```
dyz=` echo "scale=9; sqrt(${b}^2 + ${c}^2)"|bc -l` #Crescimento ao  
longo do eixo X;
```

```
dz=` echo "scale=9; ${a}"|bc -l` #Crescimento no  
em Z
```

```
#####Coordenadas dos parâmetros de rede experimentais da
```

```
anatase #####
```

```
x1l=` echo "scale=9; (0.000026)*${a}"|bc -l`
```

```
y1l=` echo "scale=9; (1.000134)*${b}"|bc -l`
```

```

zi1=` echo "scale=9; (0.000010)*${c}"|bc -l `

tx=` echo "scale=9; -${xi1}"|bc -l`           #Translação do átomo em x;
ty=` echo "scale=9; -${yi1}"|bc -l`           #Translação do átomo em y;
tz=` echo "scale=9; -${zi1}"|bc -l`           #Translação do átomo em z;

xi2=` echo "scale=9; (0.000026)*${a}"|bc -l `
yi2=` echo "scale=9; (0.500068)*${b}"|bc -l `
zi2=` echo "scale=9; (0.051798)*${c}"|bc -l `

xi3=` echo "scale=9; (0.000026)*${a}"|bc -l `
yi3=` echo "scale=9; (1.000134)*${b}"|bc -l `
zi3=` echo "scale=9; (0.206594)*${c}"|bc -l `

xi4=` echo "scale=9; (0.000026)*${a}"|bc -l `
yi4=` echo "scale=9; (0.500068)*${b}"|bc -l `
zi4=` echo "scale=9; (0.264592)*${c}"|bc -l `

xi5=` echo "scale=9; (0.500068)*${a}"|bc -l `
yi5=` echo "scale=9; (0.500068)*${b}"|bc -l `
zi5=` echo "scale=9; (0.283892)*${c}"|bc -l `

xi6=` echo "scale=9; (0.000026)*${a}"|bc -l `
yi6=` echo "scale=9; (0.500068)*${b}"|bc -l `
zi6=` echo "scale=9; (0.477386)*${c}"|bc -l `

xi7=` echo "scale=9; (0.500068)*${a}"|bc -l `
yi7=` echo "scale=9; (0.500068)*${b}"|bc -l `
zi7=` echo "scale=9; (0.499985)*${c}"|bc -l `

xi8=` echo "scale=9; (0.500068)*${a}"|bc -l `
yi8=` echo "scale=9; (0.000026)*${b}"|bc -l `
zi8=` echo "scale=9; (0.522584)*${c}"|bc -l `

xi9=` echo "scale=9; (0.500068)*${a}"|bc -l `
yi9=` echo "scale=9; (0.500068)*${b}"|bc -l `
zi9=` echo "scale=9; (0.715978)*${c}"|bc -l `

xi10=` echo "scale=9; (0.500068)*${a}"|bc -l `
yi10=` echo "scale=9; (0.000026)*${b}"|bc -l `
zi10=` echo "scale=9; (0.735377)*${c}"|bc -l `

xi11=` echo "scale=9; (0.500068)*${a}"|bc -l `

```

```
yi1=\` echo "scale=9; (0.000026)*\${b}"|bc -l `
zi1=\` echo "scale=9; (0.948171)*\${c}"|bc -l `
```

```
xi12=\` echo "scale=9; (0.000026)*\${a}"|bc -l `
yi12=\` echo "scale=9; (0.000026)*\${b}"|bc -l `
zi12=\` echo "scale=9; (0.793975)*\${c}"|bc -l `
```

```
##### Transladando para origem tx, ty, tz
##### Rotacionando o plano (101) no eixo x, te=-arctg(b/c) e depois no
eixo y (te2=90 graus) #####
```

```
dc=0.00000001      #Incrementando
```

```
x1t=\` echo "scale=9; (\${xi1} + \${tx})"|bc -l `      #Translação para origem
y1t=\` echo "scale=9; (\${yi1} + \${ty})"|bc -l `
z1t=\` echo "scale=9; (\${zi1} + \${tz})"|bc -l `
```

```
x1w=\` echo "scale=9; \${x1t}"|bc -l `      #Rotação em x;
y1w=\` echo "scale=9; \${y1t}*c(\${te}) - \${z1t}*s(\${te})"|bc -l `
z1w=\` echo "scale=9; \${y1t}*s(\${te}) + \${z1t}*c(\${te})"|bc -l `
```

```
y1=\` echo "scale=9; \${y1w} + \${dc}"|bc -l `      #Rotação em y;
x1=\` echo "scale=9; \${x1w}*c(\${te2}) + \${z1w}*s(\${te2}) + \${dc}"|bc -l
`
z1=\` echo "scale=9; -\${x1w}*s(\${te2}) + \${z1w}*c(\${te2}) + \${dc}"|bc -l
`
```

```
x2t=\` echo "scale=9; (\${xi2} + \${tx})"|bc -l `      #Translação para origem;
y2t=\` echo "scale=9; (\${yi2} + \${ty})"|bc -l `
z2t=\` echo "scale=9; (\${zi2} + \${tz})"|bc -l `
```

```
x2w=\` echo "scale=9; \${x2t}"|bc -l `      #Rotação em x;
y2w=\` echo "scale=9; \${y2t}*c(\${te}) - \${z2t}*s(\${te})"|bc -l `
z2w=\` echo "scale=9; \${y2t}*s(\${te}) + \${z2t}*c(\${te})"|bc -l `
```

```
y2=\` echo "scale=9; \${y2w} + \${dc}"|bc -l `      #Rotação em y;
x2=\` echo "scale=9; \${x2w}*c(\${te2}) + \${z2w}*s(\${te2}) + \${dc}"|bc -l
`
z2=\` echo "scale=9; -\${x2w}*s(\${te2}) + \${z2w}*c(\${te2}) + \${dc}"|bc -l
`
```

```
x3t=\` echo "scale=9; (\${xi3} + \${tx})"|bc -l `      #Translação para origem;
y3t=\` echo "scale=9; (\${yi3} + \${ty})"|bc -l `
```

`z3t=` echo "scale=9; ($ {zi3} + $ {tz})"|bc -l ``

`x3w=` echo "scale=9; $ {x3t}"|bc -l ` #Rotação em x;  
y3w=` echo "scale=9; $ {y3t}*c($ {te}) - $ {z3t}*s($ {te})"|bc -l `  
z3w=` echo "scale=9; $ {y3t}*s($ {te}) + $ {z3t}*c($ {te})"|bc -l ``

`y3=` echo "scale=9; $ {y3w} + $ {dc}"|bc -l ` #Rotação em y;  
x3=` echo "scale=9; $ {x3w}*c($ {te2}) + $ {z3w}*s($ {te2}) + $ {dc}"|bc -l `  
z3=` echo "scale=9; -$ {x3w}*s($ {te2}) + $ {z3w}*c($ {te2}) + $ {dc}"|bc -l ``

`x4t=` echo "scale=9; ($ {xi4} + $ {tx})"|bc -l ` #Translação para origem;  
y4t=` echo "scale=9; ($ {yi4} + $ {ty})"|bc -l `  
z4t=` echo "scale=9; ($ {zi4} + $ {tz})"|bc -l ``

`x4w=` echo "scale=9; $ {x4t}"|bc -l ` #Rotação em x;  
y4w=` echo "scale=9; $ {y4t}*c($ {te}) - $ {z4t}*s($ {te})"|bc -l `  
z4w=` echo "scale=9; $ {y4t}*s($ {te}) + $ {z4t}*c($ {te})"|bc -l ``

`y4=` echo "scale=9; $ {y4w} + $ {dc}"|bc -l ` #Rotação em y;  
x4=` echo "scale=9; $ {x4w}*c($ {te2}) + $ {z4w}*s($ {te2}) + $ {dc}"|bc -l `  
z4=` echo "scale=9; -$ {x4w}*s($ {te2}) + $ {z4w}*c($ {te2}) + $ {dc}"|bc -l ``

`x5t=` echo "scale=9; ($ {xi5} + $ {tx})"|bc -l ` #Translação para origem;  
y5t=` echo "scale=9; ($ {yi5} + $ {ty})"|bc -l `  
z5t=` echo "scale=9; ($ {zi5} + $ {tz})"|bc -l ``

`x5w=` echo "scale=9; $ {x5t}"|bc -l ` #Rotação em x;  
y5w=` echo "scale=9; $ {y5t}*c($ {te}) - $ {z5t}*s($ {te})"|bc -l `  
z5w=` echo "scale=9; $ {y5t}*s($ {te}) + $ {z5t}*c($ {te})"|bc -l ``

`y5=` echo "scale=9; $ {y5w} + $ {dc}"|bc -l ` #Rotação em y;  
x5=` echo "scale=9; $ {x5w}*c($ {te2}) + $ {z5w}*s($ {te2}) + $ {dc}"|bc -l `  
z5=` echo "scale=9; -$ {x5w}*s($ {te2}) + $ {z5w}*c($ {te2}) + $ {dc}"|bc -l ``

`x6t=` echo "scale=9; ($ {xi6} + $ {tx})"|bc -l ` #Translação para origem;  
y6t=` echo "scale=9; ($ {yi6} + $ {ty})"|bc -l `  
z6t=` echo "scale=9; ($ {zi6} + $ {tz})"|bc -l ``

```

x6w=` echo "scale=9; ${x6t}"|bc -l `          #Rotação em x;
y6w=` echo "scale=9; ${y6t}*c($ {te}) - ${z6t}*s($ {te})"|bc -l `
z6w=` echo "scale=9; ${y6t}*s($ {te}) + ${z6t}*c($ {te})"|bc -l `

y6=` echo "scale=9; ${y6w} + ${dc}"|bc -l ` #Rotação em y;
x6=` echo "scale=9; ${x6w}*c($ {te2}) + ${z6w}*s($ {te2}) + ${dc}"|bc -l
`
z6=` echo "scale=9; -${x6w}*s($ {te2}) + ${z6w}*c($ {te2}) + ${dc}"|bc -l
`

x7t=` echo "scale=9; (${xi7} + ${tx})"|bc -l ` #Translação para origem;
y7t=` echo "scale=9; (${yi7} + ${ty})"|bc -l `
z7t=` echo "scale=9; (${zi7} + ${tz})"|bc -l `

x7w=` echo "scale=9; ${x7t}"|bc -l `          #Rotação em x;
y7w=` echo "scale=9; ${y7t}*c($ {te}) - ${z7t}*s($ {te})"|bc -l `
z7w=` echo "scale=9; ${y7t}*s($ {te}) + ${z7t}*c($ {te})"|bc -l `

y7=` echo "scale=9; ${y7w} + ${dc}"|bc -l ` #Rotação em y;
x7=` echo "scale=9; ${x7w}*c($ {te2}) + ${z7w}*s($ {te2}) + ${dc}"|bc -l
`
z7=` echo "scale=9; -${x7w}*s($ {te2}) + ${z7w}*c($ {te2}) + ${dc}"|bc -l
`

x8t=` echo "scale=9; (${xi8} + ${tx})"|bc -l ` #Translação para origem;
y8t=` echo "scale=9; (${yi8} + ${ty})"|bc -l `
z8t=` echo "scale=9; (${zi8} + ${tz})"|bc -l `

x8w=` echo "scale=9; ${x8t}"|bc -l `          #Rotação em x;
y8w=` echo "scale=9; ${y8t}*c($ {te}) - ${z8t}*s($ {te})"|bc -l `
z8w=` echo "scale=9; ${y8t}*s($ {te}) + ${z8t}*c($ {te})"|bc -l `

y8=` echo "scale=9; ${y8w} + ${dc}"|bc -l ` #Rotação em y;
x8=` echo "scale=9; ${x8w}*c($ {te2}) + ${z8w}*s($ {te2}) + ${dc}"|bc -l
`
z8=` echo "scale=9; -${x8w}*s($ {te2}) + ${z8w}*c($ {te2}) + ${dc}"|bc -l
`

x9t=` echo "scale=9; (${xi9} + ${tx})"|bc -l ` #Translação para origem;
y9t=` echo "scale=9; (${yi9} + ${ty})"|bc -l `
z9t=` echo "scale=9; (${zi9} + ${tz})"|bc -l `

```

```

x9w=` echo "scale=9; ${x9t}"|bc -l `          #Rotação em x;
y9w=` echo "scale=9; ${y9t}*c(${te}) - ${z9t}*s(${te})"|bc -l `
z9w=` echo "scale=9; ${y9t}*s(${te}) + ${z9t}*c(${te})"|bc -l `

y9=` echo "scale=9; ${y9w} + ${dc}"|bc -l `    #Rotação em y;
x9=` echo "scale=9; ${x9w}*c(${te2}) + ${z9w}*s(${te2}) + ${dc}"|bc -l
`
z9=` echo "scale=9; -${x9w}*s(${te2}) + ${z9w}*c(${te2}) + ${dc}"|bc -l
`

x10t=` echo "scale=9; (${xi10} + ${tx})"|bc -l ` #Translação para origem;
y10t=` echo "scale=9; (${yi10} + ${ty})"|bc -l `
z10t=` echo "scale=9; (${zi10} + ${tz})"|bc -l `

x10w=` echo "scale=9; ${x10t}"|bc -l `          #Rotação em x;
y10w=` echo "scale=9; ${y10t}*c(${te}) - ${z10t}*s(${te})"|bc -l `
z10w=` echo "scale=9; ${y10t}*s(${te}) + ${z10t}*c(${te})"|bc -l `

y10=` echo "scale=9; ${y10w} + ${dc}"|bc -l `    #Rotação em y;
x10=` echo "scale=9; ${x10w}*c(${te2}) + ${z10w}*s(${te2}) +
${dc}"|bc -l `
z10=` echo "scale=9; -${x10w}*s(${te2}) + ${z10w}*c(${te2}) +
${dc}"|bc -l `

x11t=` echo "scale=9; (${xi11} + ${tx})"|bc -l ` #Translação para origem;
y11t=` echo "scale=9; (${yi11} + ${ty})"|bc -l `
z11t=` echo "scale=9; (${zi11} + ${tz})"|bc -l `

x11w=` echo "scale=9; ${x11t}"|bc -l `          #Rotação em x;
y11w=` echo "scale=9; ${y11t}*c(${te}) - ${z11t}*s(${te})"|bc -l `
z11w=` echo "scale=9; ${y11t}*s(${te}) + ${z11t}*c(${te})"|bc -l `

y11=` echo "scale=9; ${y11w} + ${dc}"|bc -l `    #Rotação em y;
x11=` echo "scale=9; ${x11w}*c(${te2}) + ${z11w}*s(${te2}) +
${dc}"|bc -l `
z11=` echo "scale=9; -${x11w}*s(${te2}) + ${z11w}*c(${te2}) +
${dc}"|bc -l `

x12t=` echo "scale=9; (${xi12} + ${tx})"|bc -l ` #Translação para origem;
y12t=` echo "scale=9; (${yi12} + ${ty})"|bc -l `
z12t=` echo "scale=9; (${zi12} + ${tz})"|bc -l `

x12w=` echo "scale=9; ${x12t}"|bc -l `          #Rotação em x;

```

```
y12w=` echo "scale=9; ${y12t}*c(${te}) - ${z12t}*s(${te})"|bc -l `
z12w=` echo "scale=9; ${y12t}*s(${te}) + ${z12t}*c(${te})"|bc -l `
```

```
y12=` echo "scale=9; ${y12w} + ${dc}"|bc -l ` #Rotação em y;
x12=` echo "scale=9; ${x12w}*c(${te2}) + ${z12w}*s(${te2}) +
${dc}"|bc -l `
z12=` echo "scale=9; -${x12w}*s(${te2}) + ${z12w}*c(${te2}) +
${dc}"|bc -l `
```

```
#####Salva os valores das coordenadas iniciais
```

```
#####
```

```
x1s=${x1}; y1s=${y1}; z1s=${z1};
x2s=${x2}; y2s=${y2}; z2s=${z2};
x3s=${x3}; y3s=${y3}; z3s=${z3};
x4s=${x4}; y4s=${y4}; z4s=${z4};
x5s=${x5}; y5s=${y5}; z5s=${z5};
x6s=${x6}; y6s=${y6}; z6s=${z6};
x7s=${x7}; y7s=${y7}; z7s=${z7};
x8s=${x8}; y8s=${y8}; z8s=${z8};
x9s=${x9}; y9s=${y9}; z9s=${z9};
x10s=${x10}; y10s=${y10}; z10s=${z10};
x11s=${x11}; y11s=${y11}; z11s=${z11};
x12s=${x12}; y12s=${y12}; z12s=${z12};
```

```
#####Geração do plano (TiO2)4 anatase (101)
```

```
#####
```

```
nome=plano-anatase-TiO2-${np}-${npx}-ot${ot}
```

```
npt=` echo "${np}*${npx}*12"|bc ` #####Cabeçario
para molden;
echo " ${npt} " > ${nome}.mol
echo " " >> ${nome}.mol
```

```
#####Cabeçario para mopac;
```

```
echo " PM7 PREC SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " >
${nome}.dat
echo " DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0 " >>
${nome}.dat
echo " ${nome} ${npt} atomos " >> ${nome}.dat
echo " " >> ${nome}.dat
```

```

j=1
while [ ${j} -le ${npx} ]
do

    i=1
    while [ ${i} -le ${np} ]
    do

        echo "Ti   ${x1}  ${ot}  ${y1}  ${ot}  ${z1}  ${ot}  " >>
        ${nome}.dat
        echo "O    ${x2}  ${ot}  ${y2}  ${ot}  ${z2}  ${ot}  " >>
        ${nome}.dat
        echo "O    ${x3}  ${ot}  ${y3}  ${ot}  ${z3}  ${ot}  " >>
        ${nome}.dat
        echo "Ti   ${x4}  ${ot}  ${y4}  ${ot}  ${z4}  ${ot}  " >>
        ${nome}.dat
        echo "O    ${x5}  ${ot}  ${y5}  ${ot}  ${z5}  ${ot}  " >>
        ${nome}.dat
        echo "O    ${x6}  ${ot}  ${y6}  ${ot}  ${z6}  ${ot}  " >>
        ${nome}.dat
        echo "Ti   ${x7}  ${ot}  ${y7}  ${ot}  ${z7}  ${ot}  " >>
        ${nome}.dat
        echo "O    ${x8}  ${ot}  ${y8}  ${ot}  ${z8}  ${ot}  " >>
        ${nome}.dat
        echo "O    ${x9}  ${ot}  ${y9}  ${ot}  ${z9}  ${ot}  " >>
        ${nome}.dat
        echo "Ti   ${x10}  ${ot}  ${y10}  ${ot}  ${z10}  ${ot}  " >>
        ${nome}.dat
        echo "O    ${x11}  ${ot}  ${y11}  ${ot}  ${z11}  ${ot}  " >>
        ${nome}.dat
        echo "O    ${x12}  ${ot}  ${y12}  ${ot}  ${z12}  ${ot}  " >>
        ${nome}.dat

        echo "Ti  ${x1}  ${y1}  ${z1}  " >> ${nome}.mol
        echo "O   ${x2}  ${y2}  ${z2}  " >> ${nome}.mol
        echo "O   ${x3}  ${y3}  ${z3}  " >> ${nome}.mol
        echo "Ti  ${x4}  ${y4}  ${z4}  " >> ${nome}.mol
        echo "O   ${x5}  ${y5}  ${z5}  " >> ${nome}.mol
        echo "O   ${x6}  ${y6}  ${z6}  " >> ${nome}.mol
        echo "Ti  ${x7}  ${y7}  ${z7}  " >> ${nome}.mol
        echo "O   ${x8}  ${y8}  ${z8}  " >> ${nome}.mol
        echo "O   ${x9}  ${y9}  ${z9}  " >> ${nome}.mol

```

```

echo "Ti  ${x10}  ${y10}  ${z10}  " >> ${nome}.mol
echo "O   ${x11}  ${y11}  ${z11}  " >> ${nome}.mol
echo "O   ${x12}  ${y12}  ${z12}  " >> ${nome}.mol

i=` expr $i + 1 `

x1=` echo "scale=9; ${x1} + ${dyz} "|bc -l ` #cresce em X,
dyz=sqrt(b^2 + c^2)
x2=` echo "scale=9; ${x2} + ${dyz} "|bc -l ` #cresce em X,
dyz=sqrt(b^2 + c^2)
x3=` echo "scale=9; ${x3} + ${dyz} "|bc -l ` #cresce em X,
dyz=sqrt(b^2 + c^2)
x4=` echo "scale=9; ${x4} + ${dyz} "|bc -l ` #cresce em X,
dyz=sqrt(b^2 + c^2)
x5=` echo "scale=9; ${x5} + ${dyz} "|bc -l ` #cresce em X,
dyz=sqrt(b^2 + c^2)
x6=` echo "scale=9; ${x6} + ${dyz} "|bc -l ` #cresce em X,
dyz=sqrt(b^2 + c^2)
x7=` echo "scale=9; ${x7} + ${dyz} "|bc -l ` #cresce em X,
dyz=sqrt(b^2 + c^2)
x8=` echo "scale=9; ${x8} + ${dyz} "|bc -l ` #cresce em X,
dyz=sqrt(b^2 + c^2)
x9=` echo "scale=9; ${x9} + ${dyz} "|bc -l ` #cresce em X,
dyz=sqrt(b^2 + c^2)
x10=` echo "scale=9; ${x10} + ${dyz} "|bc -l ` #cresce em X,
dyz=sqrt(b^2 + c^2)
x11=` echo "scale=9; ${x11} + ${dyz} "|bc -l ` #cresce em X,
dyz=sqrt(b^2 + c^2)
x12=` echo "scale=9; ${x12} + ${dyz} "|bc -l ` #cresce em X,
dyz=sqrt(b^2 + c^2)

done

x1=${x1s};      #####Recupera x1,
x2=${x2s};      #####Recupera x2,
x3=${x3s};      #####Recupera x3,
x4=${x4s};      #####Recupera x4,
x5=${x5s};      #####Recupera x5,
x6=${x6s};      #####Recupera x6,
x7=${x7s};      #####Recupera x7,
x8=${x8s};      #####Recupera x8,
x9=${x9s};      #####Recupera x9,
x10=${x10s};    #####Recupera x10,

```

```

x11=${x11s};      #####Recupera x11,
x12=${x12s};      #####Recupera x12,

j=` expr $ {j} + 1 `

z1=` echo "scale=9; ${z1} + ${dz}"|bc -l `      #cresce em Z, dz=a ou
dz=b, a=b
z2=` echo "scale=9; ${z2} + ${dz}"|bc -l `      #cresce em Z, dz=a ou
dz=b, a=b
z3=` echo "scale=9; ${z3} + ${dz}"|bc -l `      #cresce em Z, dz=a ou
dz=b, a=b
z4=` echo "scale=9; ${z4} + ${dz}"|bc -l `      #cresce em Z, dz=a ou
dz=b, a=b
z5=` echo "scale=9; ${z5} + ${dz}"|bc -l `      #cresce em Z, dz=a ou
dz=b, a=b
z6=` echo "scale=9; ${z6} + ${dz}"|bc -l `      #cresce em Z, dz=a ou
dz=b, a=b
z7=` echo "scale=9; ${z7} + ${dz}"|bc -l `      #cresce em Z, dz=a ou
dz=b, a=b
z8=` echo "scale=9; ${z8} + ${dz}"|bc -l `      #cresce em Z, dz=a ou
dz=b, a=b
z9=` echo "scale=9; ${z9} + ${dz}"|bc -l `      #cresce em Z, dz=a ou
dz=b, a=b
z10=` echo "scale=9; ${z10} + ${dz}"|bc -l `      #cresce em Z, dz=a
ou dz=b, a=b
z11=` echo "scale=9; ${z11} + ${dz}"|bc -l `      #cresce em Z, dz=a
ou dz=b, a=b
z12=` echo "scale=9; ${z12} + ${dz}"|bc -l `      #cresce em Z, dz=a
ou dz=b, a=b

done

x1=${x1s}; y1=${y1s}; z1=${z1s};
x2=${x2s}; y2=${y2s}; z2=${z2s};
x3=${x3s}; y3=${y3s}; z3=${z3s};
x4=${x4s}; y4=${y4s}; z4=${z4s};
x5=${x5s}; y5=${y5s}; z5=${z5s};
x6=${x6s}; y6=${y6s}; z6=${z6s};
x7=${x7s}; y7=${y7s}; z7=${z7s};
x8=${x8s}; y8=${y8s}; z8=${z8s};
x9=${x9s}; y9=${y9s}; z9=${z9s};
x10=${x10s}; y10=${y10s}; z10=${z10s};
x11=${x11s}; y11=${y11s}; z11=${z11s};

```

```
x12=${x12s}; y12=${y12s}; z12=${z12s};
```

```
rodar-mopac2012.bat ${nome}
```

```
#####Geração do nanotubo (TiO2)4 anatase (101)
```

```
#####
```

```
#Rotação em Z e translação em Z
```

```
#Angulo agora é  $\delta = (2\pi.x)/(np.pe)$ , variando para cada x;
```

```
ra=` echo "scale=9; ($pe)/(2*$pi)"|bc -l` #Raio base - para os
atomos com y=0
```

```
ra1=` echo "scale=9;${ra} + ${y1}"|bc -l`
```

```
ra2=` echo "scale=9;${ra} + ${y2}"|bc -l`
```

```
ra3=` echo "scale=9;${ra} + ${y3}"|bc -l`
```

```
ra4=` echo "scale=9;${ra} + ${y4}"|bc -l`
```

```
ra5=` echo "scale=9;${ra} + ${y5}"|bc -l`
```

```
ra6=` echo "scale=9;${ra} + ${y6}"|bc -l`
```

```
ra7=` echo "scale=9;${ra} + ${y7}"|bc -l`
```

```
ra8=` echo "scale=9;${ra} + ${y8}"|bc -l`
```

```
ra9=` echo "scale=9;${ra} + ${y9}"|bc -l`
```

```
ra10=` echo "scale=9;${ra} + ${y10}"|bc -l`
```

```
ra11=` echo "scale=9;${ra} + ${y11}"|bc -l`
```

```
ra12=` echo "scale=9;${ra} + ${y11}"|bc -l`
```

```
nome1=nanotubo-anatase-TiO2-${np}-${npx}-ot${ot}
```

```
npt=` echo "${np}*${npx}*12"|bc `
```

```
####Cabeçario para o
```

```
molden;
```

```
echo " ${npt} " > ${nome1}.mol
```

```
echo " " >> ${nome1}.mol
```

```
####Cabeçario do mopac;
```

```
echo " PM7 PREC SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " >
```

```
${nome1}.dat
```

```
echo " DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0 " >>
```

```
${nome1}.dat
```

```
echo " ${nome1} ${npt} atomos " >> ${nome1}.dat
```

```
echo " " >> ${nome1}.dat
```

```
j=1
```

```

while [ ${j} -le ${npx} ]
do

    i=1
    while [ ${i} -le ${np} ]
    do

        de1=` echo "scale=9; (2*${pi}*${x1})/(${pe})"|bc -l`      #Angulo de1
(delta1) depende de x1
        x1r=` echo "scale=9; ${ra1}*c(${de1}) + ${dc}"|bc -l`
        y1r=` echo "scale=9; ${ra1}*s(${de1}) + ${dc}"|bc -l`
        z1r=` echo "scale=9; ${z1} + ${dc}"|bc -l`

        de2=` echo "scale=9; (2*${pi}*${x2})/(${pe})"|bc -l`      #Angulo de2
(delta2)
        x2r=` echo "scale=9; ${ra2}*c(${de2}) + ${dc}"|bc -l`
        y2r=` echo "scale=9; ${ra2}*s(${de2}) + ${dc}"|bc -l`
        z2r=` echo "scale=9; ${z2} + ${dc}"|bc -l`

        de3=` echo "scale=9; (2*${pi}*${x3})/(${pe})"|bc -l`      #Angulo de3
(delta3)
        x3r=` echo "scale=9; ${ra3}*c(${de3}) + ${dc}"|bc -l`
        y3r=` echo "scale=9; ${ra3}*s(${de3}) + ${dc}"|bc -l`
        z3r=` echo "scale=9; ${z3} + ${dc}"|bc -l`

        de4=` echo "scale=9; (2*${pi}*${x4})/(${pe})"|bc -l`      #Angulo de4
(delta4)
        x4r=` echo "scale=9; ${ra4}*c(${de4}) + ${dc}"|bc -l`
        y4r=` echo "scale=9; ${ra4}*s(${de4}) + ${dc}"|bc -l`
        z4r=` echo "scale=9; ${z4} + ${dc}"|bc -l`

        de5=` echo "scale=9; (2*${pi}*${x5})/(${pe})"|bc -l`      #Angulo de5
(delta5)
        x5r=` echo "scale=9; ${ra5}*c(${de5}) + ${dc}"|bc -l`
        y5r=` echo "scale=9; ${ra5}*s(${de5}) + ${dc}"|bc -l`
        z5r=` echo "scale=9; ${z5} + ${dc}"|bc -l`

        de6=` echo "scale=9; (2*${pi}*${x6})/(${pe})"|bc -l`      #Angulo de6
(delta6)
        x6r=` echo "scale=9; ${ra6}*c(${de6}) + ${dc}"|bc -l`
        y6r=` echo "scale=9; ${ra6}*s(${de6}) + ${dc}"|bc -l`
        z6r=` echo "scale=9; ${z6} + ${dc}"|bc -l`

```

```

de7=` echo "scale=9; (2*${pi}*${x7})/(${pe})"|bc -l`      #Angulo de7
(delta7)
x7r=` echo "scale=9; ${ra7}*c(${de7}) + ${dc}"|bc -l`
y7r=` echo "scale=9; ${ra7}*s(${de7}) + ${dc}"|bc -l`
z7r=` echo "scale=9; ${z7} + ${dc}"|bc -l`

de8=` echo "scale=9; (2*${pi}*${x8})/(${pe})"|bc -l`      #Angulo de8
(delta8)
x8r=` echo "scale=9; ${ra8}*c(${de8}) + ${dc}"|bc -l`
y8r=` echo "scale=9; ${ra8}*s(${de8}) + ${dc}"|bc -l`
z8r=` echo "scale=9; ${z8} + ${dc}"|bc -l`

de9=` echo "scale=9; (2*${pi}*${x9})/(${pe})"|bc -l`      #Angulo de9
(delta9)
x9r=` echo "scale=9; ${ra9}*c(${de9}) + ${dc}"|bc -l`
y9r=` echo "scale=9; ${ra9}*s(${de9}) + ${dc}"|bc -l`
z9r=` echo "scale=9; ${z9} + ${dc}"|bc -l`

de10=` echo "scale=9; (2*${pi}*${x10})/(${pe})"|bc -l`    #Angulo
de10 (delta10)
x10r=` echo "scale=9; ${ra10}*c(${de10}) + ${dc}"|bc -l`
y10r=` echo "scale=9; ${ra10}*s(${de10}) + ${dc}"|bc -l`
z10r=` echo "scale=9; ${z10} + ${dc}"|bc -l`

de11=` echo "scale=9; (2*${pi}*${x11})/(${pe})"|bc -l`    #Angulo
de11 (delta11)
x11r=` echo "scale=9; ${ra11}*c(${de11}) + ${dc}"|bc -l`
y11r=` echo "scale=9; ${ra11}*s(${de11}) + ${dc}"|bc -l`
z11r=` echo "scale=9; ${z11} + ${dc}"|bc -l`

de12=` echo "scale=9; (2*${pi}*${x12})/(${pe})"|bc -l`    #Angulo
de12 (delta12)
x12r=` echo "scale=9; ${ra12}*c(${de12}) + ${dc}"|bc -l`
y12r=` echo "scale=9; ${ra12}*s(${de12}) + ${dc}"|bc -l`
z12r=` echo "scale=9; ${z12} + ${dc}"|bc -l`

echo "Ti  ${x1r}  ${ot}  ${y1r}  ${ot}  ${z1r}  ${ot}  " >>
${nome1}.dat
echo "O   ${x2r}  ${ot}  ${y2r}  ${ot}  ${z2r}  ${ot}  " >>
${nome1}.dat
echo "O   ${x3r}  ${ot}  ${y3r}  ${ot}  ${z3r}  ${ot}  " >>
${nome1}.dat

```

```

    echo "Ti  ${x4r} ${ot}  ${y4r}  ${ot}  ${z4r}  ${ot}  " >>
${nome1}.dat
    echo "O   ${x5r} ${ot}  ${y5r}  ${ot}  ${z5r}  ${ot}  " >>
${nome1}.dat
    echo "O   ${x6r} ${ot}  ${y6r}  ${ot}  ${z6r}  ${ot}  " >>
${nome1}.dat
    echo "Ti  ${x7r} ${ot}  ${y7r}  ${ot}  ${z7r}  ${ot}  " >>
${nome1}.dat
    echo "O   ${x8r} ${ot}  ${y8r}  ${ot}  ${z8r}  ${ot}  " >>
${nome1}.dat
    echo "O   ${x9r} ${ot}  ${y9r}  ${ot}  ${z9r}  ${ot}  " >>
${nome1}.dat
    echo "Ti  ${x10r} ${ot}  ${y10r}  ${ot}  ${z10r}  ${ot}  " >>
${nome1}.dat
    echo "O   ${x11r} ${ot}  ${y11r}  ${ot}  ${z11r}  ${ot}  " >>
${nome1}.dat
    echo "O   ${x12r} ${ot}  ${y12r}  ${ot}  ${z12r}  ${ot}  " >>
${nome1}.dat

```

```

echo "Ti  ${x1r}  ${y1r}  ${z1r}  " >> ${nome1}.mol
echo "O   ${x2r}  ${y2r}  ${z2r}  " >> ${nome1}.mol
echo "O   ${x3r}  ${y3r}  ${z3r}  " >> ${nome1}.mol
echo "Ti  ${x4r}  ${y4r}  ${z4r}  " >> ${nome1}.mol
echo "O   ${x5r}  ${y5r}  ${z5r}  " >> ${nome1}.mol
echo "O   ${x6r}  ${y6r}  ${z6r}  " >> ${nome1}.mol
echo "Ti  ${x7r}  ${y7r}  ${z7r}  " >> ${nome1}.mol
echo "O   ${x8r}  ${y8r}  ${z8r}  " >> ${nome1}.mol
echo "O   ${x9r}  ${y9r}  ${z9r}  " >> ${nome1}.mol
echo "Ti  ${x10r}  ${y10r}  ${z10r}  " >> ${nome1}.mol
echo "O   ${x11r}  ${y11r}  ${z11r}  " >> ${nome1}.mol
echo "O   ${x12r}  ${y12r}  ${z12r}  " >> ${nome1}.mol

```

```

i=` expr $i + 1 `

```

```

x1=` echo "scale=9; ${x1} + ${dyz} "|bc -l`
x2=` echo "scale=9; ${x2} + ${dyz} "|bc -l`
x3=` echo "scale=9; ${x3} + ${dyz} "|bc -l`
x4=` echo "scale=9; ${x4} + ${dyz} "|bc -l`
x5=` echo "scale=9; ${x5} + ${dyz} "|bc -l`
x6=` echo "scale=9; ${x6} + ${dyz} "|bc -l`
x7=` echo "scale=9; ${x7} + ${dyz} "|bc -l`
x8=` echo "scale=9; ${x8} + ${dyz} "|bc -l`

```

```

x9=` echo "scale=9; ${x9} + ${dyz} "|bc -l`
x10=` echo "scale=9; ${x10} + ${dyz} "|bc -l`
x11=` echo "scale=9; ${x11} + ${dyz} "|bc -l`
x12=` echo "scale=9; ${x12} + ${dyz} "|bc -l`
done

```

```

x1=${x1s};
x2=${x2s};
x3=${x3s};
x4=${x4s};
x5=${x5s};
x6=${x6s};
x7=${x7s};
x8=${x8s};
x9=${x9s};
x10=${x10s};
x11=${x11s};
x12=${x12s};

```

```

j=` expr ${j} + 1 `

```

```

z1=` echo "scale=9; ${z1} + ${dz} "|bc -l`
z2=` echo "scale=9; ${z2} + ${dz} "|bc -l`
z3=` echo "scale=9; ${z3} + ${dz} "|bc -l`
z4=` echo "scale=9; ${z4} + ${dz} "|bc -l`
z5=` echo "scale=9; ${z5} + ${dz} "|bc -l`
z6=` echo "scale=9; ${z6} + ${dz} "|bc -l`
z7=` echo "scale=9; ${z7} + ${dz} "|bc -l`
z8=` echo "scale=9; ${z8} + ${dz} "|bc -l`
z9=` echo "scale=9; ${z9} + ${dz} "|bc -l`
z10=` echo "scale=9; ${z10} + ${dz} "|bc -l`
z11=` echo "scale=9; ${z11} + ${dz} "|bc -l`
z12=` echo "scale=9; ${z12} + ${dz} "|bc -l`

```

```

done

```

```

rodar-mopac2012.bat ${nome1}

```

# APÊNDICE B – TRABALHOS PUBLICADOS EM EVENTOS



## Models nanotubes TITANIUM DIOXIDE

Silva, G.O., Taft, C.A., Martins, J.B.L., Longo, E., Santos, J.D.  
 Universidade Estadual de Goiás, UfU/CET, CP 458, Anápolis/GO, Brasil.  
 UnB - Universidade de Brasília, LQC - Brasília/DF, Brasil.  
 CBPF - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.  
 LIEC - UNESP-Universidade Estadual Paulista - Araraquara/SP, Brasil.

[gsilva@uifgo.com.br](mailto:gsilva@uifgo.com.br)

Keywords :  $\text{TiO}_2$ , nanotubes, rutile, HF, DFT 6-31G\*, PM7

### Introduction

Compounds that contain the oxides of Sn and Ti have been synthesized, in which the planes of the crystals of the ANATASE and RUTILE type of the respective oxides have been rolled up forming nanotubes with the respective characteristics, in which the calculations have been done using the semiempirical methods PM7 and Ab-initio calculations with the Hartree-Fock and DFT approximation with the basis 6-31G, 6-31G\* type.

### Methodology

Thus, a study is made of an entire series of nanotubes  $\text{TiO}_2$ . Programs with shell-both are constructed to obtain the coordinates of Ti atoms and O along the plane (110) in which application operations translations and rotations in the XY plane. Distances of interactions, conformations among them, HOMO-LUMO of the system, distribution of the charge, dipole, variations of interactions energies as a function of the number  $n$  of units nanotubes, Figure 1, which can still have as variables the types of atoms XY and the values of  $n$ ,  $m$  that are associated to the diameter and length of the nanotubes, Figure 1.



Fig. 1. Models of nanotubes -  $\text{TiO}_2$ .

### Results and Discussion

The structures were optimized by comparing the values of the density of states (DOS) of these models ( $\text{TiO}_2$ ), as shown in Figure 2 in which are shown the variations in the values for different DOS values in units  $\text{TiO}_2$  horizontal levels and numbers of these models nanotubes. The values of variations of energy due to the windings is also a function of the curvature in the plane models with a few units of  $\text{TiO}_2$  are more stable compared to the same number nanotubes with  $\text{TiO}_2$ . With the increase of the radius, curvature or decrease of the structure, increasing the basic unit, the forms of nanotubes are more stable.

Energy of States x Energy densities (states) rutile, with ..., (n) units  $\text{TiO}_2$

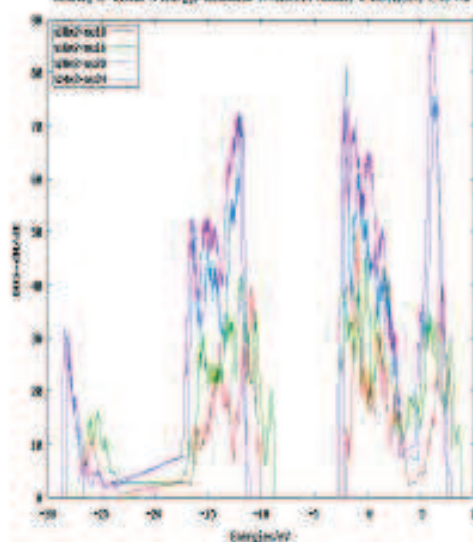


Fig. 2. Density of states (DOS) for models of nanotubes of titanium oxide, ( $\text{TiO}_2$ ) $_n$ , with  $n = 10, 15, 20$  to 24 units ( $\text{TiO}_2$ )

### Conclusion:

The results provide new perspectives for the use and knowledge of these structures, such as carbon nanotubes. A new research field begins with these new classes of compounds that can be theoretically predicted, because the crystalline forms of  $\text{TiO}_2$  have many technological applications.

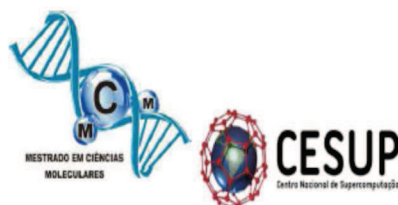
**Acknowledgements:** This work was supported by FAPESP, CAPES, CNPq.

### References

- [1] S.-M. Liu, L.M.Guo, L.H.Liu, W.D.Zhang, and H.C.Zeng Chem. Mater. (2002), 1391-1397.
- [2] Jing Wei ZHANG, et al., Chemical Letters, Vol. 34 No 14, pp. 419-422, (2005).
- [3] Ferrares, M. D., Santos, J. D., Taft, C. A., Longo, E., and Martins, J. B. L. Computational.



XIII Encontro da  
SBPMat  
João Pessoa  
2014  
September 28 to  
October 02



## Simulation of models nanotubes TITANIUM DIOXIDE (rutile and anatase)

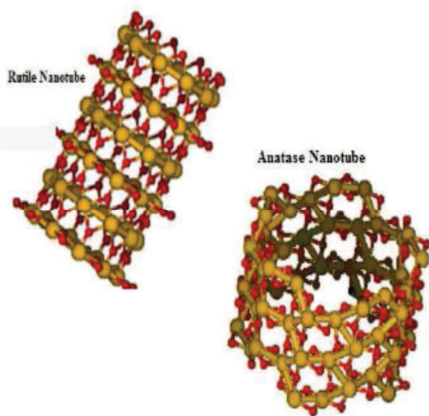
Silva, G.O<sup>1</sup>, Santos, J.D<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Goiás, UnUCET, CP 459, Anápolis/GO, Brasil

[gustavo.olinto@hotmail.com](mailto:gustavo.olinto@hotmail.com)

**Keywords :** TiO<sub>2</sub>, nanotubes, anatase, rutile, HF, DFT, 6-31G, 6-31G\*\*, PM7

Nanotubes of the type XY<sub>2</sub> (MnO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, among others) has been tested in the various forms with the perspective of testing different conformations and enable the synthesis of new forms of materials. The calculations used were PM7 semiempirical methods and calculations of type Ab-initio with Hartree-Fock and DFT approach with the basis of the type 6-31G and 6-311G (d, p). This study, the methodology consists of building nanotubes from pre-selected crystal planes. For the rutile crystal selected was the plan [110]<sup>1</sup>, already the crystal anatase to the selected plan was the plan [101]<sup>2</sup>. Using the shell bash, and through of the coordinates of Ti and O atoms and by rotation and translation operations can be simulated a series of nanotubes according to the units TiO<sub>2</sub>. The molecular formulas of the nanotubes were defined as  $[(TiO_2)_n]_m$  for nanotubes of anatase and  $[(TiO_2)_n]_m$  for rutile nanotubes, where the coefficients are associated with the diameter and height of the nanotubes. The parameters of interaction distance, HOMO-LUMO, total energy, charges distribution and are a function of n e m, also is assessed the value differences found between ab-initio and semi-empirical methods and their bases. Structures were optimized and the results of the series of nanotubes and plans were collected and there was a tendency for lower values energy for nanotubes of higher diameters.



Highlighting the anatase nanotube  $[(TiO_2)_4]_{20}$  (-4.32279 eV), already for structures smaller diameter was verified but higher energy compared, with the anatase nanotube  $[(TiO_2)_4]_3$  (-2.87289 eV). The values found on semi-empirical methods and ab initio HF showed similar results as well as bases 6-311G (d, p) and 6-31G for the same nanotubes. As the nanotube-anatase -  $[(TiO_2)_4]_3$  - PM7 (-2.87289 eV) - HF 6-31G (-2.87895 eV) and HF 6-311G (d, p) (-2.87910 eV). The results can provide us with new insights into the use and understanding of these structures, such as carbon nanotubes.

Anatase Nanotubes			
Molecular Formula	ΔE (eV) PM7	ΔE (eV) HF 6-31G	ΔE (eV) HF 6-31G**
$[(TiO_2)_4]_3$ 1	-2.87289	-2.87895	-2.87910
$[(TiO_2)_4]_5$ 2	-3.28756	-3.29150	-3.29273
$[(TiO_2)_4]_{13}$ 2	-3.84613	-3.84290	-3.84588
$[(TiO_2)_4]_5$ 3	-3.98576	-3.99572	-3.98477
$[(TiO_2)_4]_{20}$ 3	-4.32279	-	-
Rutile Nanotubes			
Molecular Formula	ΔE (eV) PM7	ΔE (eV) HF 6-31G	ΔE (eV) HF 6-31G**
$[(TiO_2)_2]_8$ 1	-2.21946	-2.23242	-2.24100
$[(TiO_2)_2]_9$ 2	-2.93157	-2.94127	-2.94342
$[(TiO_2)_2]_{14}$ 2	-3.35187	-3.38910	-3.39015
$[(TiO_2)_2]_{11}$ 3	-3.87137	-3.86318	-3.86412
$[(TiO_2)_2]_{14}$ 3	-4.01651	-3.99857	-3.98461

### References

- [1] KOWALSKI, P. M.; MEYER, B.; MARX, D. Composition, structure, and stability of the rutile TiO<sub>2</sub> (110) surface: Oxygen depletion, hydroxylation, hydrogen migration, and water adsorption. *Physical Review B*, v. 79, n. 11, p. 115410, 2009.
- [2] DIEBOLD, U.; RUZYCKI, N.; HERMAN, G. S.; & SELLONI, A. One step towards bridging the materials gap: surface studies of TiO<sub>2</sub> anatase. *Catalysis Today*, v. 85, n. 2, p. 93-100, 2003.

