6 - Estudo computacional de nanotubos de $[(\text{SnO}_2)_n]_m$

José Divino Santos
Júnio César Fonseca Silva

SciELO Books / SciELO Livros / SciELO Libros

SANTOS, J.D., and SILVA, J.C.F. Estudo computacional de nanotubos de $[(\text{SnO}_2)_n]_m$. In: FREITAS, L.C.G., and OLIVEIRA, G.S., orgs. *Aplicações de química teórica no estudo de materiais: métodos in silico para nanomateriais* [online]. São Carlos: EdUFSCar, 2018, pp. 186-226. ISBN 978-65-80216-12-3. Available from: doi: [10.7476/9786580216123.0007](https://doi.org/10.7476/9786580216123.0007). Also available in ePUB from: <http://books.scielo.org/id/nvnjd/epub/freitas-9786580216123.epub>.

All the contents of this work, except where otherwise noted, is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International license](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Todo o conteúdo deste trabalho, exceto quando houver ressalva, é publicado sob a licença [Creative Commons Atribuição 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Todo el contenido de esta obra, excepto donde se indique lo contrario, está bajo licencia de la licencia [Creative Commons Reconocimiento 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

ESTUDO COMPUTACIONAL DE NANOTUBOS DE $[(\text{SnO}_2)_n]_m$

JOSÉ DIVINO SANTOS¹ E JÚNIO CÉSAR FONSECA SILVA²

6

¹ Departamento de Química da Universidade Estadual de Goiás (UEG), Anápolis-GO. E-mail: <jdsantos@ueg.br>.
² Universidade Estadual de Goiás (UEG), Anápolis-GO. E-mail: <juniocesar_1@hotmail.com>.

6.1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia, um vasto número de literaturas sobre materiais nanoestruturais está sendo publicado todos os anos,³ apresentando diversas aplicações, tais como nanodispositivos, nanocircuitos e nanossistemas.⁴ Em particular, os nanotubos de carbono (CNTs) têm recebido consideráveis interesses por apresentarem propriedades para aplicação em nanotecnologia,⁵ tornando-se importante para a aplicação industrial em nanoeletrônicos e nanodispositivos, conforme inúmeros estudos teóricos e experimentais relatados na literatura.⁶

Pesquisas intensas vêm sendo realizadas sobre sínteses de nanotubos, principalmente os nanotubos de óxidos (*oxides nanotubes*). Entre esses óxidos inorgânicos, são citados TiO_2 , MnO_2 , CoO_3 , V_2O_5 , ZrO_2 , SnO_2 e SiO_4 .⁷ Remskar cita seis famílias de nanotubos inorgânicos: metal de transição calcogênio, NTs óxido (óxidos de metais de transição), NTs de metais de transição halogênios (NiCl_2), NTs com fases misturadas e metais dopantes, NTs baseados em boro e silício, nanotubos metálicos, sintetizados por diferentes rotas: oxidação de metais tri e tetravalentes,⁸ síntese solvotérmica, pirólise hidrotérmica, reação de transporte químico, pulverização, deposição de vapor químico, processos de pulverização química reativa, eletrodeposição, oxidação térmica.⁹

Dentre esses compostos, destaca-se o cristal do óxido de estanho (SnO_2), apresentando-se como um importante semicondutor do tipo n (n-type) com band

3 Huang e Choi (2007).

4 Duan et al. (2007).

5 Ferreira et al. (2009).

6 Fagan et al. (2006).

7 Kuo et al. (2007).

8 Remskar (2004).

9 Laghrib et al. (2008).

gap ($E_g = 3,6\text{eV}$ a 300K),¹⁰ destacando-se por suas aplicações em sensores de gás,¹¹ por exemplo, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,¹² H_2 , SO_2 , H_2S , CO , NO_x , hidrocarbonetos etc.,¹³ transistores, células solares, catalisadores para aplicação em oxidação orgânica, cristal líquido (*liquid crystal displays*),¹⁴ fotocatalise,¹⁵ varistores, refratários, filmes protetores para eletrodos de baterias.¹⁶ Entretanto, várias nanoestruturas de SnO_2 , tais como nanobastões, nanofios, nanotubos,¹⁷ filmes finos foram sintetizados¹⁸ por diversos métodos, por exemplo: método de transporte da fase de vapor,¹⁹ evaporação térmica, sínteses solvotérmicas.²⁰ Podem ser citados os filmes de nanocestas sintetizadas e caracterizados por difração de raios X (R-X), espectroscopia de raios X, espectroscopia Raman.²¹

De acordo com a estrutura do plano do cristal do rutilo na direção $[110]$,²² foi construído um modelo para os nanotubos de SnO_2 . Esse modelo é formado por n número de unidades de SnO_2 , em que o átomo de estanho (Sn) tem número de coordenação igual a 6 ($\text{NC}=6$).²³

6.2 METODOLOGIA E MÉTODOS

Os nanotubos de dióxido de estanho estão incluídos no grupo estequiométrico XY_2 e podem estar combinados de várias formas e com distintas conformações. Nesses modelos, partiu-se de informações iniciais da forma cristalográfica conhecida para o óxido de estanho, que é encontrado na forma de rutilo, tendo-se, assim, várias aplicações tecnológicas, como sensores, varistores, catalisadores de uma série de substâncias. Observa-se que o plano cristalino do SnO_2 mais listado tem a direção $[110]$, em que se encontram estruturas de SnO_2 combinadas, de formas alternadas, com ângulos de 90 graus entre eles, conforme a Figura 6.1:

10 Duan et al. (2007), Kim et al. (2006), Zhang et al. (2006).

11 Kim e Shin (2006).

12 Antunes et al. (1995).

13 Maziarz e Pisarkiewicz (2008).

14 Dong et al. (2008).

15 Firroz et al. (2008).

16 Kupchak et al. (2005).

17 Duan et al. (2007), Kim et al. (2006), Dong et al. (2008).

18 Dong et al. (2008).

19 Zhang et al. (2006).

20 Wang et al. (2009).

21 Johnson e Teeters (2006).

22 Camargo et al. (1996), Rantala et al. (1999), Antunes et al. (1995), Xue e Tang (2009), Whang et al. (2006), Vlcek et al. (2007), Prades et al. (2007a, 2007b), Zhu et al. (2009).

23 Ferreira et al. (2009).

Figura 6.1 Parte do plano [110] do cristal do SnO_2 na forma de rutilo.

As estruturas que são geradas na forma de nanotubos têm sido utilizadas como critério para a repetição de unidades de $(\text{XY}_2)_n$, cujos nanotubos são ordenados em linhas fechadas, como círculos, elipses etc.

Em um primeiro momento, construiu-se uma lógica para a geração de linhas nas formas de circunferências, com simetrias em todas as direções, ao longo desse círculo.

Encontraram-se relações entre o tamanho do perímetro das formas fechadas e o número de unidades das espécies XY_2 , conforme Figura 6.2:

Figura 6.2 Distribuição dos átomos X das espécies $(\text{XY}_2)_n$ ao longo de círculos com os números de unidades diferentes, a) $n = 5$; b) $n = 18$.

As grandes quantidades de unidades de espécies XY_2 ao longo do perímetro fazem com que seus raios sejam proporcionais, ou seja, há aumento dos diâmetros entre os modelos com número de unidades grandes, e as distâncias médias entre eles vão aumentando de acordo com o aumento das quantidades de espécies XY_2 , pois tamanho e comprimento entre as unidades básicas de SnO_2 têm valores fixos. Assim:

$$\text{Perímetro (nanotubo-XY}_2) \sim \text{Número-de-unidades (XY}_2)$$

Dessa forma, obtém-se também a informação sobre a curvatura da superfície em questão, lembrando que ela é inversamente proporcional ao raio do nanotubo, com o número de unidades n , como mostrado na Figura 6.2. Assim, a espécie de menor número de unidades XY_2 tem maior curvatura comparada com o item (b), em que os modelos com mais unidades de XY_2 teriam curvaturas menores, tendendo a um valor muito pequeno ou zero, se o número de unidades XY_2 fosse muito grande,

$$\text{Curvatura (nanotubo-}XY_2) \rightarrow \text{zero se } n(XY_2) \rightarrow \text{muito grande}$$

aproximando-se, assim, de um plano.

Como representado na Figura 6.1, observa-se que o diâmetro do nanotubo XY_2 varia também segundo os valores das distâncias dos átomos constituintes do modelo do nanotubo. Tais distâncias seriam d_{XX} , d_{YY} e d_{XY} . Pode-se escrever uma equação para o diâmetro em função dos valores dessas distâncias como:

$$f_D = f_D(nXY_2, d_{XX}, d_{YY}, d_{XY})$$

Na Figura 6.3 são mostradas as posições em que estariam dispostas tais distâncias ao longo do modelo do nanotubo XY_2 .

Figura 6.3 Disposição das distâncias d_{XX} , d_{YY} e d_{XY} ao longo do modelo do nanotubo XY_2 .

Os valores das distâncias entre o Sn-O no modelo têm maior contribuição na altura final dessa estrutura que foi construída, pois foi escolhido um crescimento ao longo do eixo z que tem a mesma direção dessa ligação no nanotubo. O plano é feito em xy , e vão ocorrendo repetições de unidades XY_2 , associadas às distâncias d_{XX} e d_{YY} . Deve-se salientar que os planos das unidades verticais influenciam as partes horizontais e vice-versa, sabendo que existem interações entre essas regiões ao longo da estrutura.

A construção dos modelos de SnO_2 foi feita utilizando a estrutura do plano [110] do rutilo para um primeiro nível, em que se têm as unidades de SnO_2 ligadas formando um círculo, conforme a Figura 6.4:

Figura 6.4 Representação de parte horizontal do modelo do nanotubo de SnO_2 .

Consideram-se as distâncias entre os átomos de Sn-Sn ao longo do perímetro para se calcular o diâmetro da circunferência associada a esse número de unidades. Em seguida, são colocadas outras unidades de SnO_2 , perpendicularmente às últimas unidades, para formar um conjunto com simetria horizontal/vertical, conforme ilustra a Figura 6.5.

Figura 6.5 Representação entre unidades de SnO_2 pertencentes aos planos perpendiculares.

Tais níveis nos nanotubos podem crescer indefinidamente na direção positiva ou negativa do eixo z .

Para obter o tamanho de diâmetro, coloca-se um átomo de Sn no eixo X a uma distância qualquer positiva da origem, faz-se a escolha de um segundo átomo, que pertencerá a uma circunferência, estando a uma distância d_{SnSn} , estanho-estanho, associada ao parâmetro de rede do plano $[110]$ do rutilo. Dessa forma, obtém-se o valor de ângulo teta, associado a essa distância Sn-Sn. Contudo, mesmo assim, existiriam vários ângulos teta, pois são funções do raio da circunferência em questão; por isso, faz-se uma segunda escolha, que seria a quantidade de unidades de espécies de SnO_2 ao longo de perímetro, de forma que o raio varie conforme a quantidade de unidades SnO_2 ao longo desse caminho, uma vez que as distâncias Sn-Sn seriam

constantes e, dessa forma, haveria uma correlação diretamente proporcional entre o diâmetro, o raio, o número de unidades e a distância Sn-Sn. Tem-se uma função escrita como:

$$\text{raio} = \text{raio} (n \text{ (unidades)}, \text{distância (Sn-Sn)})$$

Desse modo, o raio é calculado como mostrado na Figura 6.6, com vetores posições $\vec{u}$, $\vec{v}$, que representam as coordenadas dos átomos Sn_i , Sn_j , separados por uma distância $|\vec{v} - \vec{u}| = d_{\text{Sn-Sn}}$, a qual é igual à distância de ligação entre os átomos de estanho ao longo do caminho na circunferência.

Figura 6.6 Representação dos vetores posições $\vec{u}$, $\vec{v}$ para os átomos de estanho Sn_i , Sn_j , separados por uma distância $d_{\text{Sn-Sn}} = |\vec{v} - \vec{u}|$.

Escolhe-se a quantidade de unidades $n\text{SnO}_2$ no nível em questão, que está associado à coordenada em que o valor de z é nulo no início. Assim, utilizam-se somente os vetores posições para as coordenadas x , y . Então, os valores dos ângulos teta são:

$$\theta = \frac{2\pi}{n} \quad 6.1$$

o que representa uma distribuição simétrica de átomos de estanho que formarão sempre ângulos iguais, passando pela origem da circunferência, conforme demonstra a Figura 6.6.

As coordenadas dos vetores posições u , v são:

$$\vec{u} = r_i$$

$$\vec{v} = r \cos \theta \hat{i} + r \sin \theta \hat{j} \quad 6.2$$

e podem ser escritas como:

$$\vec{u} = r_i$$

$$\vec{v} = r \cos \frac{2\pi}{n} \hat{i} + r \sin \frac{2\pi}{n} \hat{j}; \quad 6.3$$

Faz-se a diferença $|\vec{v} - \vec{u}|$ como o módulo d_{SnSn} , que é escrito como:

$$\vec{v} - \vec{u} = r \cos \frac{2\pi}{n} \hat{i} - 1 + r \sin \frac{2\pi}{n} \hat{j} \quad 6.4$$

obtendo-se:

$$|\vec{v} - \vec{u}| = d_{\text{SnSn}} = r \sqrt{2 - 2 \cos \frac{2\pi}{n}} \quad 6.5$$

Assim, o raio da circunferência associada ao número de unidades de SnO_2 e à distância $d_{\text{Sn-Sn}}$ é:

$$r = \text{raio} = \frac{d_{\text{SnSn}}}{\sqrt{2 - 2 \cos \frac{2\pi}{n}}} \quad 6.6$$

Substituindo esse valor no vetor v , que tem uma representação mais genérica, e renomeando-o para um vetor $\vec{f}$, tem-se:

$$\vec{f} = f_x \vec{i} + f_y \vec{j} + f_z \vec{k} \quad 6.7$$

$$\vec{f} = \frac{d_{\text{SnSn}} \cos \frac{2\pi}{n}}{\sqrt{2 - 2 \cos \frac{2\pi}{n}}} \vec{i} + \frac{d_{\text{SnSn}} \sin \frac{2\pi}{n}}{\sqrt{2 - 2 \cos \frac{2\pi}{n}}} \vec{j} + f_z \vec{k} \quad 6.8$$

em que o f_z é zero, referente à coordenada z inicial no plano XY , considerada como nula.

Na obtenção do próximo nível, as ligações das espécies SnO_2 ficam perpendiculares ao conjunto anterior, mas seguem a geometria do plano $[110]$ da forma do rutilo. Começa-se pela coordenada do átomo de oxigênio, que estará a uma distância $d_{\text{Sn-O}}$ do plano XY inicial, e tem-se, assim, a coordenada do vetor de formação associado a um outro ângulo alfa, conforme a Figura 6.7.

Figura 6.7 Disposições dos átomos no plano de primeiro nível, horizontal e outro vertical.

Conseguem-se as coordenadas do vetor de formação completo, que estariam, dessa forma, condicionadas a mais uma distância, d_{SnO} , podendo a função geradora ser escrita como:

$$f_D = f_D (n\text{SnO}_2, d_{\text{SnSn}}, d_{\text{SnO}})$$

escrevendo o nanotubo com repetições simétricas e alternadas a quantidades de níveis m escolhidas para fazer o cálculo teórico para a simulação.

A obtenção das coordenadas dos átomos diferentes do estanho no primeiro nível, no caso, os átomos de oxigênio, é feita por aplicações de pequenas translações no plano XY, em que esses incrementos estejam associados aos ângulos formados entre O-Sn-O ou à distância O-O, no nível em questão. Da mesma forma, no segundo nível, obtêm-se as coordenadas dos átomos de Sn por meio de pequenas translações simétricas ao longo de um cilindro que se forma conforme o número de níveis m vai aumentando no modelo de nanotubo de SnO_2 .

A função geradora fica com mais duas variáveis e pode ser escrita como:

$$f_D = f_D (n\text{SnO}_2, m, d_{\text{SnSn}}, d_{\text{OO}}, d_{\text{SnO}}) \quad 6.9$$

Os métodos utilizados para obtenção das energias desses clusters têm como resolução a equação de Schrödinger, com aproximação em semiempírico MNDO e *ab initio* com métodos DFT, HF utilizando bases do tipo Huzinaga. Foi feita a análise segundo as variações das energias obtidas nesses métodos, conforme as modificações das coordenadas do conjunto de unidades de SnO_2 ao longo do modelo do nanotubo. A estabilidade desses nanotubos foi estudada com as variações de $n\text{SnO}_2$, m , d_{SnSn} , d_{OO} e d_{SnO} . Os valores iniciais para essas distâncias foram os mesmos encontrados como parâmetros de rede no plano [110] do cristal rutilo do dióxido de estanho, quais sejam, $d_{\text{SnSn}} = 3,30 - 4,31 \text{ \AA}$, $d_{\text{SnO}} = 2,13 - 2,63 \text{ \AA}$, $d_{\text{OO}} = 1,94 - 2,40 \text{ \AA}$.

As conformações foram sofrendo pequenas variações, e calculadas as energias totais dessas estruturas, procurando, assim, as geometrias mais estáveis com diferentes diâmetros e números de unidades de SnO_2 e níveis m , referentes ao crescimento dos modelos ao longo da direção do eixo z .

Para entendimento dos modelos, adotou-se uma simbologia para os nanotubos de SnO_2 :

$$(n,m) = \{[(\text{SnO}_2)_n]_m\}$$

Assim, todos os modelos calculados podem ser escritos conforme a Tabela 6.1, tendo 30 modelos com a quantidade de átomos de Sn, O, variando de 36 até 540, sabendo-se que se utilizou o método DFT/B3LYP com base de Huzinaga para as otimizações, a fim de diminuir os tempos computacionais necessários para as convergências das estruturas. Mesmo com os métodos com aproximações em semiempírico MNDO com software mopac2009, alguns dos resultados levaram alguns dias rodando em computadores com mais de 40 gigabytes de memória RAM.

Tabela 6.1 Unidades n de SnO_2 , o número de níveis m em $\{[(\text{SnO}_2)_n]_m\}$ e o respectivo número de átomos em cada modelo.

n unidades	Níveis $m = 1, 2, 3$	(n,m) = número de átomos
6	$\{[(\text{SnO}_2)_6]_m\}$	$(6,1) = 36, (6,2) = 72, (6,3) = 108$
8	$\{[(\text{SnO}_2)_8]_m\}$	$(8,1) = 48, (8,2) = 96, (8,3) = 144$
10	$\{[(\text{SnO}_2)_{10}]_m\}$	$(10,1) = 60, (10,2) = 120, (10,3) = 180$
12	$\{[(\text{SnO}_2)_{12}]_m\}$	$(12,1) = 72, (12,2) = 144, (12,3) = 216$
14	$\{[(\text{SnO}_2)_{14}]_m\}$	$(14,1) = 84, (14,2) = 168, (14,3) = 252$
16	$\{[(\text{SnO}_2)_{16}]_m\}$	$(16,1) = 96, (16,2) = 192, (16,3) = 288$
18	$\{[(\text{SnO}_2)_{18}]_m\}$	$(18,1) = 108, (18,2) = 216, (18,3) = 324$
20	$\{[(\text{SnO}_2)_{20}]_m\}$	$(20,1) = 120, (20,2) = 240, (20,3) = 360$
30	$\{[(\text{SnO}_2)_{30}]_m\}$	$(30,1) = 180, (30,2) = 360, (30,3) = 540$
40	$\{[(\text{SnO}_2)_{40}]_m\}$	$(40,1) = 240, (40,2) = 480$
50	$\{[(\text{SnO}_2)_{50}]_m\}$	$(50,1) = 300$

Tem-se, em seguida, na Figura 6.8, um grupo de nanotubos de SnO_2 , com números de unidades em um nível iguais a $n = 8, 12, 16, 20, 30$.

Figura 6.8 Representações de modelos dos nanotubos de SnO_2 com vistas frontais e números de unidades: (8, 1); (12, 1); (16, 1); (20, 1); (30, 1).

Observa-se na Figura 6.8 que os raios aumentam com números de unidades e as curvaturas desses modelos vão diminuindo, isto é, estas são inversamente proporcionais ao raio. Se for interpretado, fazendo um paralelo com o plano [110] do SnO_2 , seria como se o plano dessa estrutura fosse sendo enrolado, dependendo desse raio de enrolamento, e essa nova conformação ficaria mais instável ou estável segundo a taxa de curvatura do modelo.

Neste estudo, faz-se uma análise das variações das energias de uma estrutura inicial preestabelecida, tendo como base os parâmetros de rede do material SnO_2 cristalizado, em que é possível obter várias combinações para essas variações de energias, pois elas podem ser modificadas conforme os tamanhos das estruturas; no caso, o diâmetro é vinculado ao número de unidades de SnO_2 ; a altura do modelo, no caso, é vinculada à quantidade de níveis que são colocados ao longo do eixo z e também às pequenas variações das distâncias d_{SnSn} , d_{OO} e d_{SnO} , que são escolhidas como valores iniciais para as primeiras coordenadas que são geradas para as conformações desses nanotubos de SnO_2 .

É necessário o estudo de modelos que contenham uma quantidade maior de átomos, encontrando, assim, a dependência da estabilidade dos clusters com essas quantidades de espécies de SnO_2 nas estruturas, podendo analisar uma diversidade de isômeros/alótropos que são gerados com os crescimentos para as várias direções, sempre considerando uma proximidade com a geometria do plano [110] da estrutura do rutilo do SnO_2 .

Figura 6.9 Modelos de nanotubos SnO_2 , $\{[(\text{SnO}_2)_2]_{12}\}_1$, $\{[(\text{SnO}_2)_2]_{12}\}_3$, $\{[(\text{SnO}_2)_2]_{12}\}_5$; $m = 1, 3, 5$.

Na Figura 6.9, têm-se modelos de nanotubos de SnO_2 com números de unidades iguais e com níveis diferentes.

Foram feitas as análises de variações das energias ao longo das variações de distâncias, ângulos, torções, cargas ao longo dos níveis, dipolos, Homo-Lumo, DOS, diferença entre os vários modelos que foram trabalhados, com diâmetros e alturas diferentes.

6.3 ANÁLISES DE RESULTADOS E DISCUSSÕES

As variações das energias como funções das distâncias Sn-Sn, O-O, Sn-O, o número de unidades de SnO_2 ao longo dos diâmetros e o número de níveis levam a comprimentos ou alturas diferentes para as estruturas dos nanotubos de SnO_2 .

As otimizações dos clusters foram feitas conforme as distâncias entre os átomos, as quais foram sendo modificadas com o objetivo de encontrar as estruturas com maiores estabilidades para os modelos de nanotubo.

Ao utilizar um algoritmo para o desenvolvimento de modelos com a linguagem em shell bash para o sistema operacional Linux, faz-se uma entrada de dados associados aos parâmetros iniciais, como as distâncias entre os átomos, o número de unidades no plano XY, a quantidade de níveis que são utilizados no sentido positivo do eixo z, a carga do sistema, a multiplicidade necessária, o método quântico semiempírico ou *ab initio* escolhido, bem como o range das variações para as distâncias entre os SnSn, OO e SnO.

A evolução nas otimizações foi sendo feita em etapas, pois uma total liberdade do cluster faz com que este se instabilize, e, em seguida, o sistema perderia a simetria e convergiria para situações totalmente não previstas, perdendo, assim, a geometria ou conformação do nanotubo. Dessa forma, foi utilizada uma forma semelhante às otimizações de modelos cristalinos, partindo sempre de informações associadas aos parâmetros de rede cristalinos do plano de trabalho [110] da forma rutilo para o dióxido de estanho.

Escreve-se a forma $d(n, m)$, que representa as distâncias que são as menores energias para todos os modelos que estariam associados às geometrias que levam a uma maior estabilização dos clusters estudados, e a $\Delta E(n, m)$, variações de energias respectivas, conforme mostrado nas tabelas 6.2, 6.3 e 6.4.

A obtenção das estruturas com maiores estabilidades confere oportunidades para comparar uma gama de nanotubos que têm os mesmos números de átomos, diferenciando-os pelas conformações ou pelos números de unidades e níveis. Assim, obteve-se um conjunto de pares com as energias semelhantes, mas com um diferencial entre eles, em razão das conformações escolhidas entre os átomos de estanho e oxigênio. As energias de isômeros geométricos são escritas conforme a Tabela 6.2.

Tabela 6.2 Comparações das estabilidades entre polímeros de nanotubo de SnO_2 .

Isômero I	Energia/eV	Isômero II	Energia/eV
(6,2)	-17593.875	(12,1)	-17632.389
(8,2)	-23485.797	(16,1)	-23517.571
(10,2)	-29374.352	(20,1)	-29401.134
(12,2)	-35250.000	(8,3)	-35228.098
(6,3)	-26390.809	(18,1)	-26459.475
(10,3)	-44060.749	(30,1)	-44107.992

Tabela 6.2 Continuação...

Isômero I	Energia/eV	Isômero II	Energia/eV
(12,3)	-52888.305	(18,2)	-52911.839
(20,2)	-58794.479	(6,2)	-58813.723
(20,3)	-88188.489	(30,2)	-88203.929

A partir desses resultados, observa-se que as estruturas com menores curvaturas, diâmetros maiores e quantidade de unidades de SnO_2 maiores têm maiores estabilidades ou energias menores, em comparação com as espécies com grande curvatura, diâmetros pequenos ou quantidades menores de unidades de SnO_2 . Assim, no conjunto anterior, mostram-se essas tendências, bem como as tendências de que as estruturas químicas dos nanotubos de SnO_2 vão crescendo ou aparecendo com os diâmetros maiores que os apresentados, mostrando uma concordância com os experimentos, em que foi observada uma série de materiais que têm suas funcionalidades específicas e uma gama de aplicações tecnológicas.

A Tabela 6.3 mostra os valores das energias para os nanotubos de SnO_2 , calculados utilizando métodos *ab initio* e método funcional de densidades com bases de Huzinaga, B3LYP/Huzinaga, em que os comportamentos entre os valores das energias dos modelos para as várias unidades e distintos níveis calculados são semelhantes aos obtidos pelo método semiempírico MNDO, o que indica maiores estabilidades associadas às estruturas que têm maiores diâmetros e maiores alturas.

Os resultados nas tabelas podem ser comparados entre si, para os modelos que têm as mesmas quantidades de átomos de estanho e oxigênio, como foi feito na Tabela 6.2. Assim, os valores das energias para tais estruturas indicam as mesmas tendências que foram encontradas com o método MNDO, no qual, se forem comparados dois a dois os modelos de mesmo número de átomos, ter-se-á uma série de pares que, no caso dos resultados com o método B3LYP-Huzinaga, se mostram mais estáveis para as geometrias com quantidade maior de unidades de SnO_2 , ao longo do diâmetro, em comparação com as estruturas com menores diâmetros e maiores níveis. Dessa forma, o comportamento para as estruturas com maiores diâmetros é beneficiado do ponto de vista da estabilidade desses clusters e métodos mecânicos quânticos escolhidos para fazer tais verificações.

Tabela 6.3 Valores das energias *ab initio* B3LYP/Huzinaga de nanotubos $\{[(\text{SnO}_{2/2})_n]_m\}$.

(n,1)	dSnSn-dOO-dSnO/angstroms	B3LYP-Huzinaga/eV
(6,1)	3.465-2.325-2.125-SnSn	-2014826.240
(8,1)	3.319-2.386-2.125-OO	-2686447.076
(10,1)	3.319-2.386-2.125-OO	-3358068.032
(12,1)	3.319-2.386-2.125-OO	-4029687.053
(14,1)	3.319-2.344-2.125-OO	-4701302.105
(16,1)	3.319-2.344-2.125-OO	-5372919.186

Tabela 6.3 *Continuação...*

(n,1)	dSnSn-dOO-dSnO/angstroms	B3LYP-Huzinaga/eV
(18,1)	3.319-2.344-2.125-OO	-6044535.932
(20,1)*	3.319-2.344-2.125-OO	-6716152.386
(30,1)	3.319-2.344-2.125-OO	-10074233.544
(6,2)	3.525-2.325-2.125-SnSn	-4029669.949
(8,2)	3.319-2.386-2.125-OO	-5372908.163
(10,2)*	3.319-2.386-2.125-OO	-6716153.347
(12,2)	3.319-2.386-2.125-OO	-8059394.173
(14,2)	3.319-2.386-2.125-OO	-9402633.154
(6,3)	3.585-2.325-2.125-SnSn	-6044511.468
(8,3)	3.406-2.325-2.125-SnSn	-8059374.628
(10,3)	3.286-2.325-2.125-SnSn	-10074223.762

Da mesma forma, foi utilizado o método *ab initio* HF/Huzinaga para todas as estruturas indicadas na Tabela 6.4, que têm os valores das energias associados aos modelos de nanotubos de SnO_2 . Foram escolhidas as distâncias entre SnSn, OO e SnO que levassem a uma maior estabilidade das estruturas. Assim, tem-se que as estruturas isoméricas são comparadas entre si e com menores energias relacionadas àquelas com maiores diâmetros. Pode-se, assim, observar os valores das energias dos conjuntos (6, 2) e (12, 1), (8, 2) e (16, 1), e assim por diante, como no conjunto de comparações da Tabela 6.2.

Tabela 6.4 Valores das energias *ab initio* HF/Huzinaga de nanotubos $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_m$.

(n,1)	dSnSn-dOO-dSnO/angstroms	HF-Huzinaga/eV
(6,1)	3.525-2.325-2.125-SnSn	-2013736.824
(8,1)	3.319-2.386-2.125-OO	-2685000.261
(10,1)	3.319-2.386-2.125-OO	-3356263.052
(12,1)	3.319-2.386-2.125-OO	-4027522.811
(14,1)	3.319-2.344-2.125-OO	-4698779.310
(16,1)	3.226-2.325-2.125-SnSn	-5370037.252
(18,1)	3.226-2.325-2.125-SnSn	-6041294.972
(20,1)	3.226-2.325-2.125-SnSn	-6712552.345
(30,1)	3.166-2.325-2.125-SnSn	-10068835.432
(40,1)	3.166-2.325-2.125-SnSn	-13425118.167
(50,1)	3.166-2.325-2.125-SnSn	-16781400.142
(6,2)	3.525-2.325-2.125-SnSn	-4027484.932
(8,2)	3.319-2.386-2.125-OO	-5370012.073
(10,2)	3.319-2.386-2.125-OO	-6712540.183

Tabela 6.4 *Continuação...*

(n,1)	dSnSn-dOO-dSnO/angstroms	HF-Huzinaga/eV
(12,2)	3.319-2.386-2.125-OO	-8055062.848
(14,2)	3.319-2.386-2.125-OO	-9397582.784
(16,2)	3.319-2.386-2.125-OO	-10740101.223
(18,2)	3.319-2.386-2.125-OO	-12082618.784

Pode-se também analisar uma série de modelos com as variações das distâncias associadas aos átomos de SnSn, OO, SnO, sabendo que há mais recobrimento de orbitais somente entre as ligações SnO, que são de natureza química.

A análise da Tabela 6.5 informa que as distâncias entre os átomos de oxigênio que passaram por uma otimização ficaram entre 2.344 e 2.427 angstroms nos modelos dos nanotubos de SnO_2 , sabendo-se que esses átomos estão ligados quimicamente aos átomos de estanho desse cluster. Observa-se que as variações das energias dos sistemas vão diminuindo conforme vai aumentando o tamanho dos diâmetros dos sistemas (número de unidades de SnO_2), bem como a estabilização vai aumentando, representada pela variação da energia, com o aumento do número de níveis (a altura ou o comprimento) dos nanotubos. Na mesma tabela, podem ser calculadas as taxas de variações de energias conforme os valores de n e m vão variando nos modelos. Há uma indicação de linearidade para essas taxas de variações *versus* o aumento de níveis com o aumento de unidades constantes no modelo em questão e em relação às variações das distâncias entre os átomos de oxigênio.

Escreve-se a equação química correspondente às variações dessas energias como:

escrita como: $2 (n,1) \rightarrow (n,2)$

escrita como: $2(n,1) + (n,1) \rightarrow (n,3)$.

Faz-se a análise das estabilidades desses clusters em termos das energias, como funções entre as distâncias SnSn, OO e SnO, com uma variação em um intervalo entre essas distâncias, utilizando as energias relacionadas às menores distâncias com parâmetros de comparação entre as várias outras distâncias. Assim, foram construídos vários tipos de variações e taxas que são comparados.

Nas tabelas 6.5, 6.6, 6.7, observam-se as variações de energias em relação às menores distâncias, bem como uma análise posterior entre essas variações de energias, como funções dos números de unidades, $\frac{\partial \Delta E}{\partial m_n}$, de SnO_2 constantes.

Ao fazer esse tipo de análise, pode-se escrever um esquema de todas as taxas a serem obtidas a partir das estruturas com as menores energias, em função dos

valores de n e m nas regiões de mínimos para distâncias SnSn, OO e SnO, como escrito no organograma a seguir:

Na linha horizontal, no esquema anterior, representam-se as estruturas com as mesmas alturas e os diâmetros diferentes, enquanto na vertical estão as estruturas com os mesmos diâmetros e alturas diferentes. A partir dos resultados obtidos das energias, observa-se que a estabilização se move da esquerda para a direita e de cima para baixo, ou seja, para estruturas com alturas e diâmetros maiores, mas com maiores pesos nessas modificações associadas aos diferentes diâmetros que estão ligados aos números de unidade de SnO_2 . As taxas relacionadas à razão $\frac{\partial \Delta E}{\partial n_m}$ seriam

representadas em todos os nanotubos com número de SnO_2 constante e vários níveis na direção z do crescimento.

Nas tabelas 6.5, 6.6 e 6.7 são realizadas comparações com otimizações das distâncias entre SnSn, OO e SnO nos modelos, bem como comparações de todas as variações de energias ao longo dos vários valores escolhidos para os números de unidades de SnO_2 e níveis calculados para esse nanotubos.

Tabela 6.5 Valores de n e m utilizados em $\{[(\text{SnO}_2)_n]_m\}$; distâncias entre os oxigênios nos mínimos de energia; menores variações das energias; taxa das variações das energias em função das alturas e dos diâmetros dos nanotubos.

(n,m)	$d_{\text{o,o}}$ (angstroms)	$\Delta E(n,m)$ (eV)	$\Delta(\Delta E)/\Delta m$ (eV/nível)	$\Delta(\Delta E)/\Delta n$ (eV/unidades)
(6,1)	2.386	-8.248	-	-
(6,2)	2.427	-18.848	$\sim -10,0$	-
(6,3)	2.427	-29.571	$\sim -10,0$	-
(8,1)	2.386	-9.844	-	$\sim -1,6$
(8,2)	2.386	-22.410	$\sim -12,0$	$\sim -3,6$
(8,3)	2.427	-35.023	$\sim -12,0$	$\sim -5,5$
(10,1)	2.386	-12.269	-	$\sim -2,2$
(10,2)	2.386	-26.260	$\sim -14,0$	$\sim -3,8$
(10,3)	2.427	-40.725	$\sim -14,0$	$\sim -5,70$
(12,1)	2.386	-14.499	-	$\sim -2,2$

Tabela 6.5 Continuação...

(n,m)	$d_{\text{o.o}}$ (angstroms)	$\Delta E(n,m)$ (eV)	$\Delta(\Delta E)/\Delta m$ (eV/nível)	$\Delta(\Delta E)/\Delta n$ (eV/unidades)
(12,2)	2.386	-31.041	$\sim -16,0$	$\sim -4,7$
(12,3)	2.386	-47.513	$\sim -16,0$	$\sim -6,8$
(14,1)	2.344	-16.729	-	$\sim -2,2$
(14,2)	2.386	-35.760	$\sim -19,0$	$\sim -4,7$
(14,3)	2.386	-54.740	$\sim -19,0$	$\sim -7,2$
(16,1)	2.344	-18.970	-	$\sim -2,2$
(16,2)	2.386	-40.488	$\sim -21,0$	$\sim -4,7$
(16,3)	2.386	-61.980	$\sim -21,0$	$\sim -7,2$
(18,1)	2.344	-21.218	-	$\sim -2,2$
(18,2)	2.386	-45.235	$\sim -24,0$	$\sim -4,7$
(18,3)	2.386	-69.248	$\sim -24,0$	$\sim -7,2$
(20,1)	2.344	-23.476	-	$\sim -2,2$
(20,2)	2.386	-50.003	$\sim -26,0$	$\sim -4,7$
(20,3)	2.386	-76.550	$\sim -26,0$	$\sim -7,3$
(30,1)	2.344	-34.476	-	$\sim -2,2$
(30,2)	2.386	-74.050	$\sim -39,0$	$\sim -4,8$
(30,3)	2.386	-113.373	$\sim -39,3$	$\sim -7,3$
(40,1)	2.344	-46.276	-	$\sim -2,3$
(40,2)	2.386	-98.282	$\sim -52,0$	$\sim -4,8$
(50,1)	2.344	-57.740	-	$\sim -2,2$

As taxas das variações de energias seriam as diferenças entre os valores da coluna três, na Tabela 6.5, divididos pela variação do número de níveis, $\frac{\partial \Delta E}{\partial m_n}$ ou $\frac{\partial \Delta E}{\partial n_m}$.

Observa-se que tais taxas têm valores muito próximos e pode-se considerar que o comportamento delas seja linear. Essa é uma tendência que se repete ao longo das variações do número de unidades dos diâmetros entre os nanotubos. Afirmar-se, assim, que, se a curvatura da estrutura se mantiver constante, a variação das energias desses clusters vai mudando segundo constantes que independem do número de níveis, mas dependerão das quantidades de unidades de SnO_2 em cada nível.

Da mesma maneira, têm-se as tabelas 6.6 e 6.7, referentes às distâncias entre os átomos de Sn-O e Sn-Sn nos modelos de nanotubos de SnO_2 . Na Tabela 6.6, as distâncias SnO associadas às menores energias dos modelos dos nanotubos de SnO_2 têm variações em torno de 2,14 a 2,21 angstroms. Nota-se que as taxas das variações das menores energias ficam em torno de um mesmo valor, independentemente da quantidade de níveis que os clusters têm, mas ficam em função da quantidade de unidades em cada cluster em questão, como na discussão da tabela anterior. Assim,

quanto maior o diâmetro do nanotubo de SnO_2 , maior fica a estabilização do cluster, mostrando que as estruturas com comprimentos e larguras maiores tendem a uma maior probabilidade de ocorrência, como vem sendo mostrado experimentalmente.

Os valores das taxas de variações das energias em relação ao aumento dos níveis dos nanotubos são diferentes quando se fazem comparações entre as distâncias oxigênio-oxigênio e as distâncias estanho-oxigênio, nas tabelas 6.5 e 6.6. As taxas são decrescentes, mas com valores mais acentuados em razão das vibrações das distâncias entre os átomos de oxigênio na estrutura do nanotubo de SnO_2 .

Quanto maior o número de níveis em todos os diâmetros calculados, mais estáveis as estruturas relacionadas a essas quantidades de átomos. Se a comparação for feita entre os modelos com o mesmo número de níveis e com quantidades de unidades de SnO_2 diferentes, como escrito na equação química apresentada a seguir, ter-se-á como exemplo:

Nota-se que as variações de energias vão diminuindo conforme o aumento dos números de unidades de SnO_2 na horizontal e na vertical, indicando que tais estruturas vão se estabilizando para regiões de maiores diâmetros e maiores comprimentos, conforme as figuras de 6.10 a 6.22.

Tabela 6.6 Valores de n e m utilizados em $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_m$; distâncias entre os átomos de estanho e oxigênio nos mínimos de energias; menores variações das energias; taxa das variações das energias em função das alturas e dos diâmetros dos nanotubos.

(n,m)	dSn-O (angstroms)	$\Delta E(n,m)$ (eV)	$\Delta(\Delta E)/\Delta m$ (eV/nível)	$\Delta(\Delta E)/\Delta n$ (eV/unidades)
(6,1)	2.142	-2.699	-	-
(6,2)	2.180	-9.457	~ -6,7	-
(6,3)	2.218	-16.109	~ -6,7	-
(8,1)	2.180	-3.845	-	~ -1,1
(8,2)	2.180	-13.681	~ -9,7	~ -4,2
(8,3)	2.180	-20.909	~ -7,2	~ -4,8
(10,1)	2.180	-4.419	-	~ -0,5
(10,2)	2.218	-15.607	~ -11,2	~ -1,9
(10,3)	2.218	-26.879	~ -11,2	~ -5,9
(12,1)	2.142	-5.068	-	~ -0,6
(12,2)	2.180	-18.050	~ -13,0	~ -2,4
(12,3)	2.218	-31.060	~ -13,0	~ -4,1
(14,1)	2.142	-5.750	-	~ -0,6
(14,2)	2.180	-20.586	~ -14,8	~ -2,5
(14,3)	2180	-35.442	~ -14,8	~ -4,3

Tabela 6.6 Continuação...

(n,m)	dSn-O (angstroms)	$\Delta E(n,m)$ (eV)	$\Delta(\Delta E)/\Delta m$ (eV/nível)	$\Delta(\Delta E)/\Delta n$ (eV/unidades)
(16,1)	2.142	-6.440	-	$\sim -0,6$
(16,2)	2.180	-23.172	$\sim -16,7$	$\sim -2,5$
(16,3)	2.180	-39.953	$\sim -16,8$	$\sim -4,5$
(18,1)	2.142	-7.159	-	$\sim -0,7$
(18,2)	2.180	-25.791	$\sim -18,6$	$\sim -2,6$
(18,3)	2.180	-44.483	$\sim -18,6$	$\sim -4,5$
(20,1)	2.142	-7.878	-	$\sim -0,7$
(20,2)	2.180	-28.435	$\sim -20,6$	$\sim -2,6$
(20,3)	2.180	-49.071	$\sim -20,6$	$\sim -4,5$
(30,1)	2.142	-11.542	-	$\sim -0,7$
(30,2)	2.180	-41.855	$\sim -30,0$	$\sim -2,6$
(30,3)	2.180	-72.337	$\sim -30,0$	$\sim -4,6$
(40,1)	2.142	-15.259	-	$\sim -0,7$
(40,2)	2.142	-55.432	$\sim -40,0$	$\sim -2,7$
(50,1)	2.180	-18.998	-	$\sim -0,7$

Figura 6.10 Variações das energias dos nanotubos de SnO_2 conforme as distâncias entre os oxigênios em $\{[(\text{SnO}_2)_n]_1\}$; $n = 8, 10, \dots, 50$; $m = 1$ (um nível horizontal e um nível vertical).

Figura 6.11 Variações das energias dos nanotubos de SnO_2 conforme as distâncias entre os oxigênios em $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_2$; $n = 8, 10, \dots, 40$; $m = 2$ (dois níveis horizontais e dois níveis verticais).

Figura 6.12 Variações das energias dos nanotubos de SnO_2 conforme as distâncias entre o oxigênio em $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_3$; $n = 8, 10, \dots, 30$; $m = 3$ (três níveis horizontais e três níveis verticais).

Figura 6.13 Variações das energias dos nanotubos de SnO_2 conforme as distâncias entre estanho e oxigênio em $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_1$; $n = 8, 10, \dots, 30$; $m = 1$ (um nível horizontal e um nível vertical).

Figura 6.14 Variações das energias dos nanotubos de SnO_2 conforme as distâncias entre estanho e oxigênio em $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_2$; $n = 8, 10, \dots, 40$; $m = 2$ (dois níveis horizontais e dois níveis verticais).

Figura 6.15 Variações das energias dos nanotubos de SnO_2 conforme as distâncias entre estanho e oxigênio em $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_3$; $n = 8, 10, \dots, 30$; $m = 3$ (três níveis horizontais e três níveis verticais).

Figura 6.16 Superfície das variações das energias dos nanotubos de SnO_2 como função das distâncias entre os átomos de oxigênio e as quantidades de unidades de SnO_2 , nos planos horizontal e vertical, no modelo $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_1$; $m = 1$.

Figura 6.17 Superfície das variações das energias dos nanotubos de SnO₂ como função das distâncias entre os átomos de oxigênio e as quantidades de unidades de SnO₂ nos planos horizontal e vertical, no modelo $\{[(\text{SnO}_{2/2})_n]_2\}$; m = 2.

Figura 6.18 Superfície das variações das energias dos nanotubos de SnO₂ como função das distâncias entre os átomos de oxigênio e as quantidades de unidades de SnO₂ nos planos horizontal e vertical, no modelo $\{[(\text{SnO}_{2/2})_n]_3\}$; m = 3.

Figura 6.19 Superfície das variações das energias dos nanotubos de SnO₂ como função das distâncias entre os átomos de estanho e oxigênio e as quantidades de unidades de SnO₂ nos planos horizontal e vertical, no modelo $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_1$; $m = 1$.

Figura 6.20 Superfície das variações das energias dos nanotubos de SnO₂ como função das distâncias entre os átomos de estanho e oxigênio e as quantidades de unidades de SnO₂ nos planos horizontal e vertical, no modelo $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_2$; $m = 2$.

Figura 6.21 Superfície das variações das energias dos nanotubos de SnO_2 como função das distâncias entre os átomos de estanho e oxigênio e as quantidades de unidades de SnO_2 nos planos horizontal e vertical, no modelo $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_3$; $m = 3$.

Tabela 6.7 Valores de n e m utilizados em $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_m$; distâncias estanho-estanho nos mínimos de energias; menores variações das energias; taxa das variações das energias em função das alturas e dos diâmetros dos nanotubos.

(n,m)	dSn-Sn (angstroms)	$\Delta E(n,m)$ (eV)	$\Delta(\Delta E)/\Delta m$ (eV/nível)	$\Delta(\Delta E(n, m))/\Delta n$ (eV/unidades)
(6,1)	3.465	-26.241	-	-
(6,2)	3.465	-56.444	$\sim -30,0$	-
(6,3)	3.525	-86.684	$\sim -30,0$	-
(8,1)	3.286	-15.137	-	$\sim 11,10$
(8,2)	3.286	-34.686	$\sim -19,0$	$\sim 21,75$
(8,3)	3.346	-54.539	$\sim -19,0$	$\sim 32,14$
(10,1)	3.226	-11.330	-	$\sim 3,80$
(10,2)	3.226	-26.260	$\sim -15,0$	$\sim 8,42$
(10,3)	3.226	-41.162	$\sim -15,0$	$\sim 13,37$
(12,1)	3.226	-9.643	-	$\sim 1,48$
(12,2)	3.226	-23.491	$\sim -13,8$	$\sim 3,76$
(12,3)	3.226	-37.302	$\sim -13,8$	$\sim 3,86$
(14,1)	3.226	-9.581	-	$\sim 0,34$
(14,2)	3.166	-22.840	$\sim -13,2$	$\sim 0,65$

Tabela 6.7 Continuação...

(n,m)	dSn-Sn (angstroms)	$\Delta E(n,m)$ (eV)	$\Delta(\Delta E)/\Delta m$ (eV/nível)	$\Delta(\Delta E(n,m))/\Delta n$ (eV/unidades)
(14,3)	3.166	-36.062	$\sim -13,2$	$\sim 1,24$
(16,1)	3.166	-9.545	-	$\sim 0,03$
(16,2)	3.166	-23.257	$\sim -13,7$	$\sim -0,41$
(16,3)	3.166	36.922	$\sim -13,7$	$\sim -0,86$
(18,1)	3.166	-9.691	-	$\sim -0,14$
(18,2)	3.166	-24.046	$\sim -14,77$	$\sim -0,78$
(18,3)	3.166	-38.340	$\sim -14,29$	$\sim -1,41$
(20,1)	3.166	-9.957	-	$\sim -0,26$
(20,2)	3.166	-25.076	$\sim -15,1$	$\sim -1,03$
(20,3)	3.166	-40.123	$\sim -15,04$	$\sim -1,78$
(30,1)	3.107	-12.528	-	$\sim -0,51$
(30,2)	3.166	-31.980	$\sim -19,4$	$\sim -1,38$
(30,3)	3.166	-51.681	$\sim -19,7$	$\sim -2,31$
(40,1)	3.107	-15.833	-	$\sim -0,66$
(40,2)	3.166	-40.101	$\sim -24,0$	$\sim -1,62$
(50,1)	3.107	-19.293	-	$\sim -0,69$

Figura 6.22 Variações das energias dos nanotubos de SnO_2 como função das distâncias estanho-estanho em $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_1$; $n = 8, 10, \dots, 50$; $m = 1$ (um nível horizontal e um nível vertical).

Figura 6.23 Variações das energias dos nanotubos de SnO_2 como função das distâncias estanho-estanho em $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_2$; $n = 8, 10, \dots, 50$; $m = 2$ (dois níveis horizontais e dois níveis verticais).

Figura 6.24 Variações das energias dos nanotubos de SnO_2 como função das distâncias estanho-estanho em $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_3$; $n = 8, 10, \dots, 50$; $m = 3$ (três níveis horizontais e três níveis verticais).

Figura 6.25 Superfície das variações das energias dos nanotubos de SnO₂ como função das distâncias estanho-estanho e as quantidades de unidades de SnO₂ nos planos horizontal e vertical, no modelo $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_1$; $m = 1$.

Figura 6.26 Superfície das variações das energias dos nanotubos de SnO₂ como função das distâncias estanho-estanho e as quantidades de unidades de SnO₂ nos planos horizontal e vertical, no modelo $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_2$; $m = 2$.

Figura 6.27 Superfície das variações das energias dos nanotubos de SnO_2 como função das distâncias estanho-estanho e as quantidades de unidades de SnO_2 nos planos horizontal e vertical, no modelo $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_3$; $m = 3$.

As taxas das variações de energias pelas variações dos diâmetros dos nanotubos, com o número constante de níveis, $\frac{\partial \Delta E}{\partial n_m}$, têm comportamentos lineares e decrescentes, e as diminuições dessas variações são mais pronunciadas em nanotubos com maiores quantidades de níveis ou alturas, conforme indicam a Figura 6.28 e a Tabela 6.5, relacionadas às variações entre as distâncias dos átomos de oxigênio nas estruturas cilíndricas.

Da mesma forma, as taxas das variações das energias decrescem linearmente para as variações de energia referentes às modificações das distâncias entre os átomos de estanho e oxigênio, com essas taxas menores que as anteriores, relacionadas às distâncias oxigênio-oxigênio, conforme Figura 6.29 e Tabela 6.6.

Para as variações de energias em decorrência das distâncias entre os átomos de estanho, as taxas de variação são positivas e não lineares até aproximadamente quatorze unidades de SnO_2 . Após esse valor, as taxas começam a decrescer, apresentando valores mais pronunciados nos nanotubos com maiores níveis ou alturas, maiores quantidades de SnO_2 ou com maiores diâmetros, conforme Figura 6.30 e Tabela 6.7.

Descrevem-se, assim, muitas das observações experimentais em que são observadas as nanoestruturas, com centenas de angstroms de raios ou comprimentos.

Figura 6.28 As menores variações das energias para os nanotubos de SnO_2 em razão das diferentes distâncias oxigênio-oxigênio, n = 6, ..., 50; m = 1, 2, 3.

Figura 6.29 As menores variações das energias para os nanotubos de SnO_2 em razão das diferentes distâncias entre estanho e oxigênios, n = 6, ..., 50; m = 1, 2, 3.

Figura 6.30 As menores variações das energias para os nanotubos de SnO_2 em razão das distâncias entre os átomos de estanho, $n = 6, \dots, 50$; $m = 1, 2, 3$.

Observam-se os valores do Homo em torno de 8,00 eV, para os modelos de nanotubos de SnO_2 , e os valores para Lumo em torno de 5,00 eV. Assim, a diferença $|\text{Homo} - \text{Lumo}|$ fica próxima a 3,00 eV para espécies com um nível, independentemente da quantidade de níveis ao longo da estrutura do nanotubo, conforme ilustra a Figura 6.31. Para conformações com dois níveis e os mesmos diâmetros, houve pequenas aproximações para os valores entre Homo e Lumo, mostrando novamente que não há influência dos diâmetros nos valores entre essas regiões de energia, nos orbitais moleculares, conforme demonstra a Figura 6.32.

A tendência dos valores entre Homo e Lumo, com o aumento dos níveis nos nanotubos de SnO_2 e a aproximação entre esses níveis de energias, é diminuir o GAP do material, podendo, assim, associar tais valores com uma maior condutividade dessa estrutura, conforme ilustra a Figura 6.33, com os valores $|\text{Homo} - \text{Lumo}|$ em torno de 2,9 eV.

Figura 6.31 Distanciamento entre Homo e LUMO para as estruturas dos nanotubos de SnO_2 , com um nível, uma região horizontal e outra vertical, $m = 1$.

Figura 6.32 Separação entre Homo e LUMO para os modelos de nanotubos de SnO_2 , com dois níveis, duas regiões horizontais e duas verticais alternadas, $m = 2$.

Figura 6.33 Aproximação entre os valores Homo e LUMO nos nanotubos de SnO_2 , com três níveis, três regiões alternadas na horizontal e na vertical, $m = 3$.

Tabela 6.8 Homo e LUMO *ab initio* B3LYP/Huzinaga de nanotubos $\{[(\text{SnO})_2]_n\}_m$.

(n,m)	DFT-GEN- dSnSn-dOO-dSnO	Homo/eV	Lumo/eV	H-L /eV
(6,1)	3.46576-2.3256-2.1252-SnSn	-4.78325	-4.54488	.23837
(8,1)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-4.83250	-4.43385	.39865
(10,1)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-4.81237	-4.63876	.17361
(12,1)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-4.99196	-4.62597	.36599
(14,1)	3.3197-2.34420-2.1252-OO	-5.00748	-4.55467	.45281
(16,1)	3.3197-2.34420-2.1252-OO	-5.02026	-4.58433	.43593
(18,1)	3.3197-2.34420-2.1252-OO	-4.99033	-4.60121	.38912
(20,1)	3.22674-2.3256-2.1252-SnSn	-4.85863	-4.45399	.40464
(30,1)	3.3197-2.34420-2.1252-OO	-4.97509	-4.60121	.37388
(6,2)	3.52552-2.3256-2.1252-SnSn	-4.86489	-4.59440	.27049
(8,2)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-4.81237	-4.44175	.37062
(10,2)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-4.77781	-4.46923	.30858
(12,2)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-4.78951	-4.56012	.22939
(14,2)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-4.88747	-4.57889	.30858
(6,3)	3.3197-2.3256-2.21870-SnO	-4.62679	-4.37344	.25335
(8,3)	3.40601-2.3256-2.1252-SnSn	-4.66107	-4.45617	.20490
(10,3)	3.28650-2.3256-2.1252-SnSn	-4.58297	-4.34787	.23510

Tabela 6.9 Homo e Lumo *ab initio* HF/Huzinaga de nanotubos $\{[(\text{SnO}_2)_2]_n\}_m$.

(n,m)	HF-GEN- dSnSn-OO-SnO	Homo/eV	Lumo/eV	H-L /eV
(6,1)	3.52552-2.3256-2.1252-SnSn	-6.27363	-2.36468	3.90895
(8,1)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-4.54080	-2.45775	2.08305
(10,1)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-5.02598	-2.24686	2.77912
(12,1)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-5.27714	-2.12005	3.15709
(14,1)	3.3197-2.34420-2.1252-OO	-5.42164	-1.96685	3.45479
(16,1)	3.22674-2.3256-2.1252-SnSn	-5.54953	-1.46207	4.08746
(18,1)	3.22674-2.3256-2.1252-SnSn	-5.63089	-1.48221	4.14868
(20,1)	3.22674-2.3256-2.1252-SnSn	-5.68913	-1.49854	4.19059
(30,1)	3.16699-2.3256-2.1252-SnSn	-5.88124	-1.50235	4.37889
(40,1)	3.16699-2.3256-2.1252-SnSn	-5.94274	-1.52385	4.41889
(50,1)	3.16699-2.3256-2.1252-SnSn	-5.97267	-1.53500	4.43767
(6,2)	3.52552-2.3256-2.1252-SnSn	-4.21072	-3.22158	.98914
(8,2)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-3.28090	-2.00413	1.27677
(10,2)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-4.58814	-2.37502	2.21312
(12,2)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-4.87495	-2.29094	2.58401
(14,2)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-5.04884	-2.24386	2.80498
(16,2)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-5.16476	-2.21665	2.94811
(18,2)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-5.24667	-2.20060	3.04607
(20,2)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-5.30708	-2.19053	3.11655
(30,2)	3.3197-2.38606-2.1252-OO	-5.45919	-2.17774	3.28145
(6,3)	3.58527-2.3256-2.1252-SnSn	-4.52665	-3.49859	1.02806
(8,3)	3.3197-2.3256-2.18045-SnO	-3.43600	-2.33883	1.09717
(10,3)	3.28650-2.3256-2.1252-SnSn	-4.26052	-2.21039	2.05013

Figura 6.34 $|Homo - Lumo|$ de nanotubos SnO_2 *ab initio* HF/Huzinaga, $n = 1, \dots, 50$; $m = 1, 2, 3$.

Na análise de cargas, foram feitas contagens das cargas atômicas primeiramente para modelos com um nível, somando-as com os conjuntos associados às regiões horizontais e verticais nos modelos de nanotubos de SnO_2 . A evolução dos valores das somas de cargas depende da quantidade de níveis na estrutura.

As regiões horizontais ficaram todas negativas e as verticais, positivas. As diferenças entre essas regiões aumentam com o incremento de unidades de SnO_2 , para aumentar, consequentemente, os diâmetros dos modelos, havendo, assim, a polarização entre as duas regiões desses nanotubos, conforme demonstra a Figura 6.35.

As distribuições das somas de cargas ficam entre as quatro regiões, no caso de nanotubos com dois níveis, conforme Figura 6.36. As maiores densidades de cargas ficam no meio dos modelos das estruturas e vão aumentando essas diferenças conforme aumentam os números de unidades de SnO_2 em determinados níveis. As regiões centrais indicam equilíbrio de cargas, deixando as pontas nos modelos bem caracterizadas, regiões nucleofílicas horizontais e regiões eletrofílicas verticais.

As tendências entre as regiões horizontais negativas e as regiões verticais positivas nos nanotubos de SnO_2 , com três níveis, continuam, e as regiões centrais possuem maiores cargas dos modelos, conforme Figura 6.37. Os comportamentos se repetiram ao longo de todos os modelos com três níveis, inclusive os maiores, que apresentaram as maiores estabilidades, conforme relatado nas discussões das energias destes clusters.

Figura 6.35 Variações das somas de cargas entre as regiões horizontais e verticais para os modelos de nanotubos de SnO_2 com vários diâmetros e com um nível, $m = 1$.

Figura 6.36 Variações das somas de cargas de duas regiões horizontais e duas verticais para os nanotubos de SnO_2 com vários diâmetros e dois níveis, $m = 2$.

Figura 6.37 Variações das somas de cargas de três regiões horizontais e três regiões verticais para os nanotubos de SnO_2 com vários diâmetros e três níveis, $m = 3$.

Em todas essas estruturas calculadas observou-se uma distribuição simétrica entre os átomos de mesmo tipo, e esses comportamentos em relação aos planos se repetiram. Os átomos de estanho nas regiões verticais têm valores de carga mais positivos e os oxigênios nas regiões horizontais, valores mais positivos, comparados com os das regiões verticais, mostrando assimetrias entre as cargas dos átomos de estanho nas regiões horizontais e verticais. Isso ocorre também entre os átomos de oxigênio nas regiões horizontais nos clusters.

A simetria existe entre todos os átomos de estanho pertencentes a um mesmo nível e também entre os oxigênios nas regiões verticais dos modelos de nanotubos de SnO_2 , conforme ilustra a Figura 6.38.

Se forem observadas de cima as estruturas, ou por dentro desses nanotubos, nas distribuições de cargas entre os oxigênios de fora existe uma assimetria: a parte interna fica mais negativa ou nucleofílica, enquanto a parte de fora, que também é negativa, apresenta um módulo menor, com a nucleofilicidade diminuída, conforme ilustra a Figura 6.38.

Figura 6.38 Distribuição das cargas nos átomos de estanho e oxigênio no modelo do nanotubo de SnO_2 , $n = 14$ e $m = 1$.

6.4 CONCLUSÃO

Os resultados para os nanotubos de SnO_2 se mostraram eficientes para os métodos MNDO, B3LYP-Huzinaga, HF/Huzinaga e as metodologias escolhidas para fazer as análises de uma gama de propriedades e tendências desses modelos para essa família de materiais que tem sido observada experimentalmente.

As estruturas com a maior quantidade de unidades de SnO_2 , ao longo dos diâmetros, fazem com que haja maior estabilidade desses clusters. Por outro lado, se forem mantidos os mesmos diâmetros, o aumento de níveis vai estabilizando as estruturas, mas comparando a outras com os mesmos diâmetros e níveis, tais formas mais estreitas se tornam mais instáveis.

O esforço computacional para a execução dos cálculos desses modelos é muito grande; assim, é essencial um estudo sistemático para não perder tempo e incorrer em custos astronômicos nas máquinas.

Os valores das distâncias entre SnSn, OO e SnO vão se fixando à medida que as estruturas vão se tornando mais complexas e se encontram os valores relacionados para cada quantidade de unidades e níveis que são escolhidos nos clusters.

As diferenças entre Homo e Lumo para os métodos semiempírico e HF/Huzinaga se mostraram semelhantes, enquanto os valores para os métodos B3LYP-Huzinaga ficaram subestimados.

As distribuições de cargas nas regiões horizontais e verticais nos modelos apresentaram valores diferenciados, e as primeiras sempre ficaram negativas. Se forem comparados os lados interno e externo nos nanotubos de SnO_2 , verificam-se as regiões centrais mais nucleofílicas do que as externas.

REFERÊNCIAS

- ANTUNES, S. R. M.; SANTOS, J. D.; ANTUNES, A. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. MNDO theoretical study of ethanol decomposition process on SnO_2 surfaces. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, v. 357, p. 153-159, 1995.
- CAMARGO, A. C.; IGUALADA, J. A.; BELTRÁN, A.; LLUSAR, R.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. An ab initio perturbed ion study of structural properties of TiO_2 , SnO_2 and GeO_2 rutile lattices. *Chemical Physics*, v. 212, p. 381-391, 1996.
- DONG, W.-S.; LI, M.-Y.; LIU, C.; LIN, F. Novel ionic liquid assisted synthesis of SnO_2 microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 319, p. 115-122, 2008.
- DUAN, J.; GONG, J.; HUANG, H.; ZHAO, X.; CHENG, G.; YU, Z.-Z.; YANG, S. Multiform structures of SnO_2 nanobelts. *Nanotechnology*, v. 18, n. 5, p. 1-6, 2007.
- FAGAN, S. B.; FAZZIO, A.; MOTA, R. Titanium monomers and wires adsorbed on carbon nanotubes: a first principles study. *Nanotechnology*, v. 17, p. 1154-1159, 2006.
- FERREIRA, M. D.; SANTOS, J. D.; TAFT, C. A.; LONGO, E. J. B. L. E.; MARTINS, J. B. L. Single walled MgF_2 nanotubes. *Computational Materials Science*, v. 46, p. 233-238, 2009.
- FIRROZ, A. A.; MAHJOUB, A. R.; KHODADADI, A. A. Preparation of SnO_2 nanoparticles and nanorods by using a hydrothermal method at low temperature. *Materials Letters*, v. 62, p. 1789-1792, 2008.
- HUANG, X.-J.; CHOI, Y.-K. Chemical sensors based on nanostructured materials. *Sensor and Actuators B*, v. 122, p. 657-671, 2007.
- JOHNSON, P. L.; TEETERS, D. Formation and characterization of SnO_2 nanobaskets. *Solid States Ionics*, v. 177, p. 2821-2825, 2006.
- KIM, H. W.; SHIN, S. H. Synthesis and characteristics of SnO_2 needle-shaped nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 426, p. 386-289, 2006.
- KUO, H.-L.; KUO, C.-Y.; LIU, C.-H.; CHÃO, J.-H.; LIN, C.-H. A highly active bi-crystalline photocatalyst consisting of TiO_2 (B) nanotube and anatase particle for producing H_2 gas from neat ethanol. *Catalysis Letters*, v. 113, n. 1-2, p. 7-12, 2007.
- KUPCHAK, L.; ANTUNES, S. R. M.; PARIZOTTO, M. V.; TEBCHERANI, S. M.; SETTI, D.; PIANARO, S. A.; ANTUNES, A. C. Investigation of the sintering kinetics for initial stage in SnO_2 : ZnO system. *Cerâmica*, v. 51, p. 308-312, 2005.

- LAGHRIB, S.; AMARDJIA-ADNANI, H.; ABDI, D. J. M. Tin oxide thin layers obtained by vacuum evaporation of tin and annealing under oxygen flow. *Pelletier, Vacuum*, v. 82, p. 782-788, 2008.
- MAZIARZ, W.; PISARKIEWICZ, T. Gas sensors in a dynamic operation mode. *Meas. Sci. Technol.*, v. 19, p. 1-7, 2008.
- PRADES, J. D.; ARBIOL, J.; CIRERA, A.; MORANTE, J. R.; AVELLA, M.; ZANOTTI, L.; COMINI, E.; FAGLIA, G.; SBERVEGLIERI, G. Defect study of SnO₂ nanostructures by cathodoluminescence analysis: application to nanowires. *Sensors and Actuators B*, v. 126, p. 6-12, 2007a.
- PRADES, J. D.; CIRERA, A.; MORANTE, J. R.; PRUNEDA, J. M.; ORDEJÓN, P. Ab initio study of NO_x compounds adsorption on SnO₂ surface. *Sensor and Actuators B*, 126, p. 62-76, 2007b.
- RANTALA, T. T.; RANTALA, T. S.; LANTTO, V. Surface relaxation of the (110) face of rutile SnO₂. *Surface Science*, v. 420, p. 103-109, 1999.
- REMSKAR, M. Inorganic nanotubes. *Adv. Mater.*, v. 16, n. 17, p. 1497-1504, 2004.
- VLCEK, L.; ZHANG, Z.; MACHESKY, M. L.; FENTER, P.; ROSENQVIST, J.; WESOLOWSKI, D. J.; ANOVITZ, L. M.; PREDOTA, M.; CUMMINGS, P. T. Electric double layer at metal oxide surfaces: static properties of the cassiterite-water interface. *Langmuir*, v. 23, p. 4925-4937, 2007.
- XUE, Y. B.; TANG, Z. A. Density functional study of the interaction of CO with undoped and Pd doped SnO₂ (110) surface. *Sensor and Actuator B*, v. 138, p. 108-112, 2009.
- WANG, Y.; WU, M.; JIAO, Z.; LEE, J. Y. One-dimensional SnO₂ nanostructures: facile morphology tuning and lithium storage properties. *Nanotechnology*, n. 34, p. 20, 2009.
- WHANG, B.; YANG, Y. H.; YANG, G. W. Electron-beam irradiation induced shape transformation of SnSnO₂ nanocables. *Nanotechnology*, v. 17, n. 24, p. 5916-5921, 2006.
- ZHANG, Y.; YU, K.; LI, G.; PENG, D.; ZHANG, Q.; HU, H.; XU, F.; BAI, W.; OUYANG, S.; ZHU, Z. Field emission from patterned SnO₂ nanostructures. *Applied Surface Science*, v. 253, p. 792-796, 2006.
- ZHU, Z.; DEKA, R. C.; CHUTIA, A.; SAHNOUN, R.; TSUBOI, H.; KOYAMA, M.; HATAKEYAMA, N.; ENDOU, A.; TAKABA, H.; DEL CARPIO, C. A.; KUBO, M.; MIYAMOTO, A. Enhanced gas-sensing behaviour of Ru-doped SnO₂ surface: a periodic density functional approach. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 70, p. 1248-1255, 2009.