

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física 'Gleb Wataghin'

Dissertação de Mestrado

**Nanorolos de Nitreto de Boro: Um
estudo por dinâmica molecular
clássica**

Eric Perim Martins

Orientador: Douglas Soares Galvão

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Varlei Rodrigues

Prof. Dr. Alexandre Fontes da Fonseca

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
'Gleb Wataghin' da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos à obtenção
do título de Mestre em Física

Fevereiro 2010

*Este exemplar corresponde a redação final
da dissertação de Mestrado defendida pelo
aluno Eric Perim Martins e aprovada pela
comissão julgadora.
6/4/2010 BSA.*

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Martins, Eric Perim

M366n Nanorolos de nitreto de boro : um estudo por dinâmica molecular clássica / Eric Perim Martins. -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.

Orientador: Douglas Soares Galvão.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Simulação computacional. 2. Nanoestruturas de nitreto de boro. 3. Dinâmica molecular. I. Galvão, Douglas Soares. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Boron nitride nanoscrolls : a classical molecular dynamics study
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Computational simulation
 2. Boron nitride nanostructures
 3. Molecular dynamics
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca Examinadora:**

Prof. Douglas Soares Galvão
Prof. Alexandre Fontes da Fonseca
Prof. Varlei Rodrigues
- **Data da Defesa:** 18-02-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **ERIC PERIM MARTINS – RA 032462** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 18 / 02 / 2010.

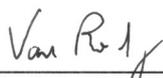
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Douglas Soares Galvão - Orientador do Candidato
DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Alexandre Fontes da Fonseca – PUVR-UFF



Prof. Dr. Varlei Rodrigues - DFA/IFGW/UNICAMP

*Àqueles que,
mais do que professores, foram amigos,
e àqueles que,
mais do que amigos, foram professores.*

Agradecimentos

Registro aqui meus agradecimentos:

- ao Prof. Douglas Galvão pela orientação e pela confiança.
- aos colegas e amigos membros e ex-membros do GSONM que foram de grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho.
- aos professores das bancas de qualificação, pré-requisito e defesa pelas críticas construtivas.
- a todos os professores do IFGW que contribuíram positivamente para minha formação.
- a todos os funcionários das secretarias que sempre forneceram o suporte necessário.
- à FAPESP pelo financiamento do projeto.
- a todos os meus amigos por serem quem são.
- à minha família por compreender minha ausência.

Resumo

Neste trabalho nós apresentamos um estudo sobre as propriedades estruturais e dinâmicas de nanorolos de nitreto de boro (BNNSs). BNNSs são nanoestruturas formada pelo enrolamento de folhas de nitreto de boro (BN) em forma espiral.

Apesar de nanorolos de carbono (CNSs) terem sido observados experimentalmente, sintetizados por técnicas diversas, até esse momento nenhum evidência experimental da existência de BNNSs foi comunicada.

Nós realizamos cálculos de dinâmica molecular clássica utilizando o bastante conhecido campo de força Universal (UFF) para investigar a estabilidade e o processo de formação de BNNSs gerados a partir do enrolamento de folhas de BN de diferentes tamanhos. Nossos resultados mostraram que estruturas estáveis podem ser formadas, com dinâmica semelhante à dos CNSs. Possíveis rotas para a síntese dos BNNSs também são mencionadas.

Abstract

In this work we report a study about the structural and dynamical properties of boron nitride nanoscrolls (BNNSs). BNNSs are nanostructures formed by rolling up boron nitride (BN) sheets into a spiral(papyrus)-like format.

Although carbon nanoscrolls (CNSs) have been observed experimentally synthesized using different techniques, up to this moment no experimental evidences for the existence of BNNSs have been reported.

We have carried out molecular dynamics simulations using the well known Universal Force Field (UFF) to investigate the stability and formation processes of BNNSs formed by rolling up BN layers of different sizes. Our results showed that stable structures can be formed with dynamics quite similar to the ones observed to CNSs. Possible synthetic routes to obtain BNNSs are also addressed.

Índice

Capítulo 1	2
Introdução	2
1.1 Um breve histórico	2
1.2 Os nanorolos de carbono	3
1.3 Nitreto de boro, o análogo inorgânico do grafite	8
1.4 Motivação do estudo	14
Capítulo 2	15
Metodologia	15
2.1 Mecânica Molecular Clássica	15
2.2 Campos de Força	16
2.3 Campo de força universal	17
2.4 Dinâmica Molecular Clássica	25
Capítulo 3	30
Análise e Resultados	30
3.1 Nanorolos de BN	30
3.2 Influência do diâmetro interno	32
3.3 Influência das dimensões da folha	35
3.4 Influência da quiralidade e estabilidade a condições ambientes	41
3.5 Rota de enrolamento	47
3.6 Morfologia cônica	50
Capítulo 4	54
Conclusões e Perspectivas	54
4.1 Conclusões	54
4.2 Perspectivas	56
Lista de Figuras	58
Referências	61

Capítulo 1

Introdução

1.1 Um breve histórico

Em 1985, ao realizar experimentos a fim de entender os processos que ocorrem no espaço inter-estelar e dão origem a longas cadeias carbônicas, um grupo de cientistas acabou por sintetizar, através da evaporação a laser do grafite, o C_{60} ¹, uma estrutura quase esférica constituída apenas por átomos de carbono ligados em uma morfologia análoga à de uma bola de futebol, o primeiro fulereno a ser descoberto. Logo surgiu um grande interesse sobre as propriedades desta nova estrutura^{2,3,4}, mas a grande explosão se deu quando, em 1990, cientistas foram capazes de isolar grandes quantidades deste fulereno⁵. Em função da descoberta de 1985, em 1996 Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto e Richard E. Smalley receberam o prêmio Nobel da química.

Uma nova revolução sobre materiais de carbono teve início quando, em 1991 Sumio Iijima sintetizou e caracterizou de forma detalhada nanotubos de carbono⁶, novamente despertando grande interesse em meio aos pesquisadores e gerando milhares de estudos acerca de suas propriedades⁷ e de possíveis aplicações tecnológicas^{8,9}. Esse interesse persiste até hoje.

Mais recentemente, o foco dos pesquisadores se voltou em parte para o estudo de monocamadas¹⁰ de grafite (grafeno), graças às suas propriedades eletrônicas profundamente interessantes¹¹, como a possibilidade de elétrons se propagarem sem sofrer espalhamento por distâncias da ordem de micrômetros, e ao desenvolvimento de técnicas experimentais de síntese.¹⁰

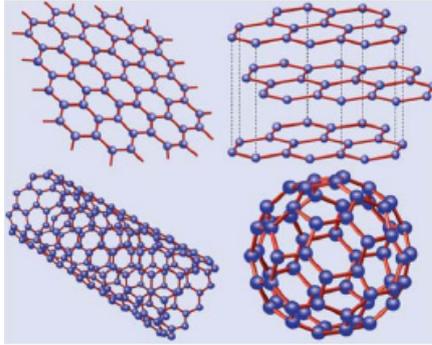


Figura 1: Algumas estruturas de carbono. No sentido horário, grafeno, grafite, C60 e nanotubos de carbono.¹¹

1.2 Os nanorolos de carbono

Mais de duas décadas antes da revolução iniciada por Kroto e seus colaboradores em 1985, Roger Bacon, em 1960, publicou um artigo em que descrevia aquilo que chamou de *graphite whiskers*¹² (agulhas de grafite). Estas estruturas, geradas através do método de descarga em arco utilizando eletrodos de grafite, apresentavam diâmetro da ordem de microns e comprimento da ordem de centímetros, ou seja, estavam além da escala nanométrica. No entanto, foram as primeiras estruturas de carbono a serem descritas como apresentando a estrutura de rolos. A rigor, Bacon não tinha evidências concretas de se tratarem de estruturas espirais devido a limitações tecnológicas, mas com base nos dados que possuía ele propôs tal morfologia.

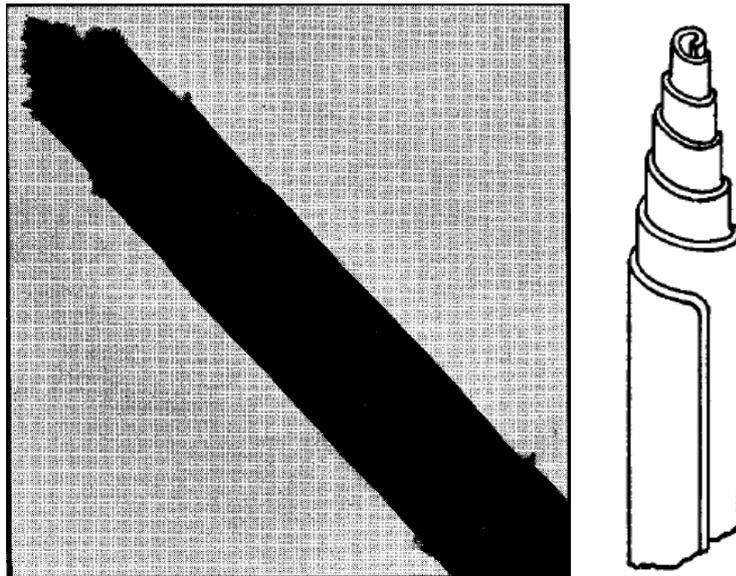


Figura 2: À esquerda imagem de microscopia eletrônica e, à direita, o modelo estrutural proposto por Bacon.¹²

Em seu famoso artigo de 1991, Iijima⁶ menciona o trabalho de Bacon, mas afirma não ter encontrado evidências de estruturas espirais, apenas de estruturas tubulares. Entretanto, em 1993, um grupo de pesquisadores da Bélgica¹³, convencidos de que não havia evidências suficientes para afirmar que as estruturas eram, de fato, tubulares, levantaram a possibilidade de que os tubos de várias camadas descritos por Iijima pudessem apresentar morfologia espiral como no modelo publicado por Bacon. Mais tarde, o mesmo grupo propôs um modelo híbrido¹⁴, com estruturas tubulares concêntricas e espirais (vide Figura 3) para essas estruturas, inclusive mencionando um possível processo de formação.

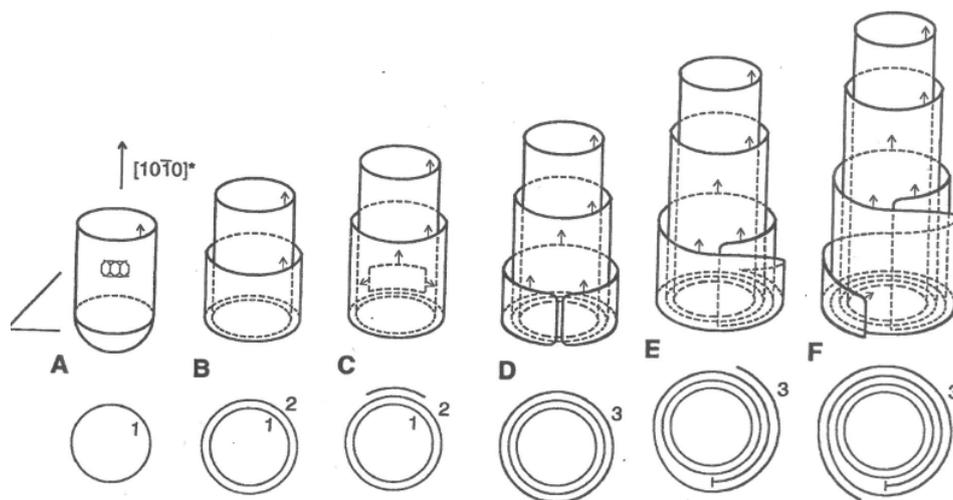


Figura 3: Modelo proposto para a formação de estruturas híbridas com tubos concêntricos e rolos externos.¹⁴

Em 2002 é publicado um trabalho teórico¹⁵ em que é sugerida a possibilidade dos nanorolos de carbono serem convertidos em tubos multicamada de carbono, caracterizando um estágio intermediário da síntese, e, também, dos nanorolos serem estáveis sob condições especiais em que a interação entre suas paredes compense a energia de enrolamento. Também é discutida, neste trabalho, a questão de tubos que apresentem regiões com morfologia de rolos devido à introdução de defeitos, em um modelo semelhante ao proposto por Amelinckx¹⁴.

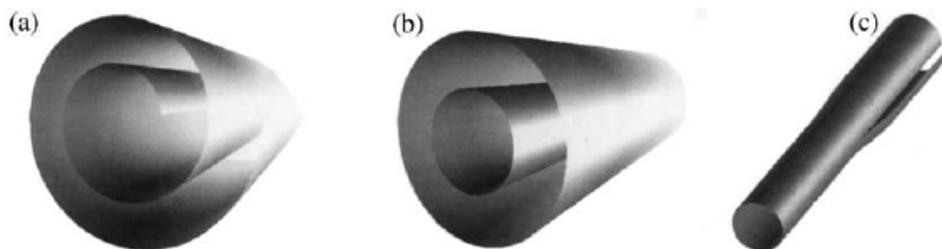


Figura 4: (a) nanorolo; (b) nanotubo multicamada; (c) um defeito separando as duas morfologias em um tubo.¹⁵

Dificuldades na síntese destas estruturas podem ter sido um fator dominante na escassez de trabalhos sobre o assunto. O primeiro método eficiente e seletivo para produção de nanorolos de carbono foi desenvolvido de forma independente por Viculis *et al*¹⁶ e por Shioyama *et al*¹⁷. O método descrito parte de uma amostra de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) que tem suas camadas de grafeno intercaladas com potássio através do aquecimento, a 200°C no caso de Viculis *et al* e a 280°C no caso de Shioyama *et al*, e de uma atmosfera inerte de hélio no caso de Viculis ou de hidrocarbonetos no caso de Shioyama *et al*. Para esfoliar a matriz é acrescentado, então, etanol, gerando uma reação altamente exotérmica:



A solvatação dos íons de potássio junto com a evolução do gás hidrogênio fazem com que as camadas de grafite se separem, dando origem a uma solução de folhas de grafeno. Pelo método de Shioyama *et al*, aguarda-se que as folhas se curvem em rolos a fim de diminuir a energia de superfície, enquanto que, pelo método de Viculis *et al*, é feita sonicação, que consiste em incidir ondas de ultra-som sobre a solução, fornecendo energia para que as folhas se enrolem. É preciso que se aguarde períodos longos para que as folhas se curvem naturalmente ou que se utilize a sonicação pelo fato de, devido à direcionalidade das ligações de carbono, a folha se opor naturalmente a qualquer deformação do plano. Assim, é necessário vencer uma barreira de potencial para que o rolo se forme.

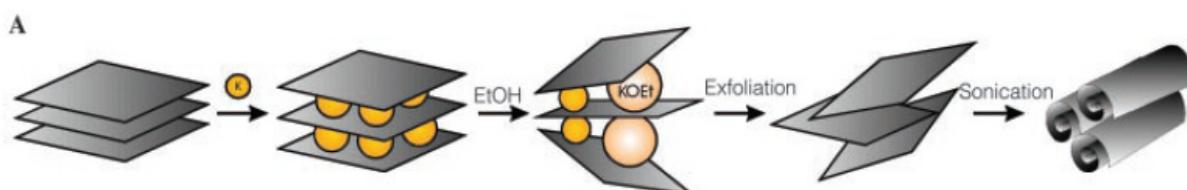


Figura 5: Esquema do método proposto por Viculis *et al*.¹⁶

Estudos teóricos acerca das propriedades mecânicas e estruturais dos nanorolos de carbono¹⁸ foram publicados em 2004. Neste trabalho, mostrou-se que a estabilidade dos rolos ocorre quando há um equilíbrio entre as interações de van der Waals entre camadas superpostas e a energia elástica da folha enrolada. Além disso, levantou-se a possibilidade de aplicação de nanorolos de carbono como nanoatuadores, uma vez que se espera uma variação das dimensões naturais como efeito da injeção de carga no sistema. Este fenômeno foi posteriormente estudado e confirmado por meio de cálculos de DFT¹⁹, a teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory*²⁰), através da qual se lança mão de algumas aproximações para resolver problemas quânticos.

Em 2007, Savoskin *et al.*²¹ propôs algumas pequenas modificações no método, dispensando a presença de atmosfera inerte, o aquecimento e modificando o agente intercalador (vide Figura 6). Entretanto, o método permanecia essencialmente o mesmo.

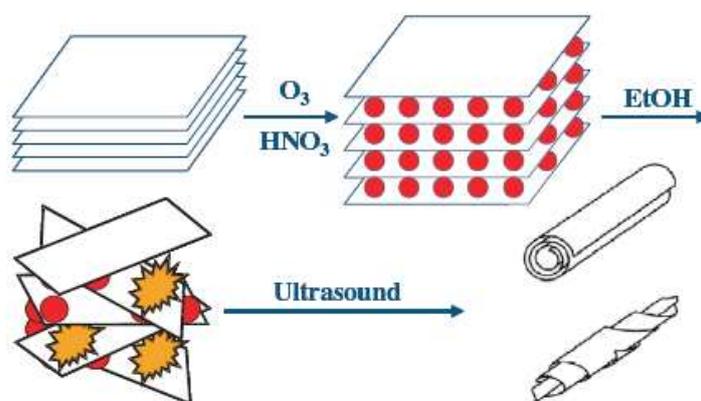


Figura 6: Esquema do método proposto por Savoskin *et al.*²¹

Apesar de, quando utilizando sonicação, estes métodos poderem atingir até 80% de aproveitamento, o processo é bastante custoso pelo fato de utilizar HOPG, além de não possibilitar controle do número de camadas do rolo.

Um grande avanço no processo de síntese de nanorolos ocorreu em 2009, quando Xie *et al*²² comunicou um novo método de produção, capaz, inclusive, de gerar rolos monocamada. Para o desenvolvimento do método lançou-se mão da técnica criada por Novoselov *et al*¹⁰ para obter monocamadas de grafeno sobre substratos de óxido de silício. Partindo de folhas de grafeno isoladas sobre óxido de silício, Xie *et al* acrescentou uma solução de álcool isopropílico (IPA) na concentração IPA/água ~1:3, o que fez com que as folhas de grafeno se enrolassem espontaneamente em nanorolos. O processo se inicia quando a tensão superficial na folha depositada, devida ao fato de uma superfície estar em contato com a solução de IPA enquanto que a outra está em contato com o óxido de silício, faz com que haja levantamento das extremidades da folha. As moléculas de IPA começam, então, a ocupar o espaço entre a folha e o substrato. O processo culmina quando, por alguma perturbação no solvente, a folha apresenta uma curvatura suficiente para que duas extremidades se superponham e o rolo se forma espontaneamente, diminuindo a energia total do sistema. Esse processo se mostrou bastante sensível à contaminação das folhas de grafeno e a formas irregulares das folhas, casos em que o rendimento do processo de enrolamento é diminuído.

Duas características importantes desta técnica são o fato de se utilizar grafite natural, ao invés do caro HOPG, e a possibilidade de produção controlada de nanorolos de carbono. Com isso, é de se esperar um renovado interesse nestas estruturas tanto do ponto de vista teórico quanto experimental.

1.3 Nitreto de boro, o análogo inorgânico do grafite

Como já discutido, o tópico central dos estudos na área de nanotecnologia, ao longo dos anos, tem sido as nanoestruturas de carbono. Essas estruturas, advindas do

grafite, apresentam carbonos em hibridização sp^2 , ou seja, enquanto um átomo de carbono apresenta a seguinte distribuição de elétrons em orbitais (Figura 7):

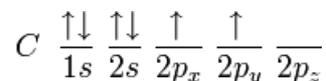


Figura 7 - Distribuição de elétrons no átomo de carbono.

O carbono que sofre hibridização do tipo sp^2 apresenta uma distribuição modificada, com orbitais híbridos, da seguinte forma (Figura 8):

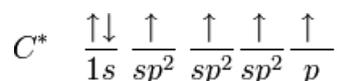


Figura 8 - Distribuição de elétrons no átomo de carbono com hibridização sp^2 .

A possibilidade do carbono de apresentar diferentes hibridizações é uma grande responsável pelo papel central deste elemento na existência de vida, e, no caso mais específico da nanotecnologia, é essencial para a riqueza de nanoestruturas de carbono.

Se nos voltarmos para a química inorgânica, podemos encontrar estruturas formadas de nitreto de boro (BN), um estrutura isoeletrônica ao grafite e que também apresenta átomos em hibridização sp^2 . Dizemos que é uma estrutura isoeletrônica pelo fato de que, enquanto um carbono possui 6 elétrons, um boro possui 5 e um nitrogênio possui 7. Assim, ao juntarmos dois carbonos envolvemos 12 elétrons, número idêntico ao envolvido ao juntarmos um nitrogênio com um boro. A distribuição eletrônica apresentada por esses átomos, quando não hibridizados é mostrada abaixo (Figura 9).

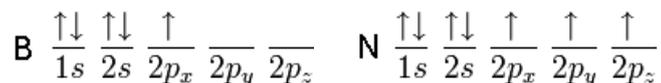


Figura 9 - Distribuição eletrônica para os átomos de boro e de nitrogênio.

Entretanto, a propriedade que nos chama atenção surge quando ligamos os dois átomos, pois eles sofrem hibridização sp^2 como o carbono, mudando sua configuração eletrônica para o que mostramos abaixo (Figura 10).

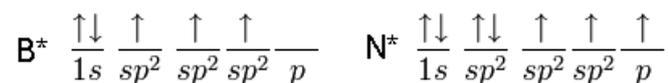


Figura 10 - Distribuição eletrônica para os átomos de boro e de nitrogênio com hibridização sp^2 .

Quando há a formação de uma estrutura com carbonos sp^2 formando ligações ressonantes, essa ressonância é advinda da delocalização do elétron pertencente ao orbital p restante (Figura 8), e esse orbital é de importância fundamental nas propriedades apresentadas por tais estruturas. No caso de uma estrutura formada por BN, notamos uma química bastante semelhante, com o surgimento de ligações ressonantes em consequência da delocalização dos elétrons presentes no orbital p restante do nitrogênio (Figura 10). Assim, podemos observar estruturas de BN bastante semelhantes às existentes de carbono, como o diamante e o grafite, cujos análogos constituídos de BN já são há muito conhecidos.

O nitreto de boro tem como sua morfologia mais estável um análogo do grafite, apresentando átomos de boro e de nitrogênio organizados em camadas de estrutura hexagonal superpostas. Os átomos apresentam hibridização sp^2 , as ligações têm comprimento de aproximadamente 1.4\AA e as camadas interagem via força de van der Waals, que são características também encontradas no grafite. A única diferença estrutural notável é o empilhamento, que, enquanto é do tipo ABAB... no grafite, no BN é do tipo AaAa... (vide Figura 11).

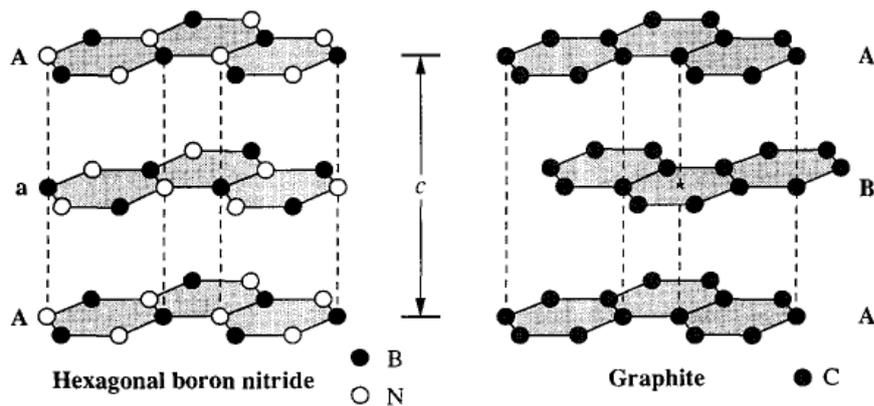


Figura 11 – Diferenças no empilhamento do BN e do grafite²³.

Apesar de tamanha semelhança estrutural, o cristal hexagonal de BN apresenta propriedades eletrônicas bastante distintas do grafite, com uma largura de gap de 5.8eV^{24} e ligações de caráter parcialmente iônico. A combinação de semelhanças estruturais com diferenças na estrutura eletrônica, além de grande estabilidade, tornam o BN hexagonal um material intrigante.

Motivado por tais características, em 1994 Rubio, Corkill e Cohen²⁵ investigaram através de um método *tight binding* a possibilidade de existência de nanotubos de BN, em analogia com os nanotubos de carbono já largamente estudados àquela época. Tal estudo concluiu que os tubos seriam estáveis, apresentando comportamento semicondutor e com valor do gap sendo independente da quiralidade. Essas conclusões foram reforçadas em um estudo subsequente do mesmo grupo²⁶, desta vez utilizando cálculos de DFT, onde investigaram também a geometria de maior estabilidade do tubo. No ano seguinte, Chopra *et al*²⁷ confirmou as previsões ao obter sucesso na síntese dos primeiros nanotubos de BN.

Apesar de não terem despertado tanto interesse quanto os nanotubos de carbono (CNTs), os nanotubos de BN (BNNTs) foram alvo de diversas investigações que revelam propriedades muito interessantes²⁸. Sua largura de gap é constante em 5.5eV^{28} , mas sob deformação mecânica²⁹ ou sob atuação de campo elétrico externo³⁰ pode ser

dramaticamente diminuída. A estabilidade térmica dos BNNTs é muito superior à apresentada pelos CNTs, sendo eles oxidados a partir de 920°C, ao contrário dos CNTs que já apresentam oxidação a 500°C²⁸. Além disso, são ótimos condutores térmicos (de forma semelhante a CNTs) e possuem outras propriedades notáveis, como magnetismo intrínseco e alta resistência mecânica dentre outras²⁸.

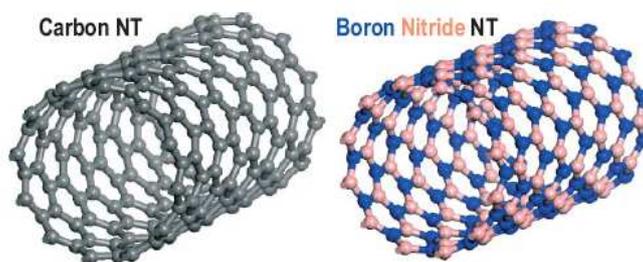


Figura 12: À esquerda um nanotubo de carbono, à direita um nanotubo de BN, com átomos de boro em azul e átomos de nitrogênio em rosa.²⁸

Ainda em 1994, Boulanger *et al*²³ foram capazes de sintetizar fulerenos inorgânicos constituídos de BN. Apesar da analogia com os quase esféricos fulerenos de carbono, a geometria dos fulerenos de BN é altamente facetada (Figura 13), isso como consequência do fato que estruturas quase esféricas demandam a formação de anéis pentagonais, o que é altamente desfavorecido (assim como qualquer outro anel com número ímpar de átomos) no caso do BN, pelo fato de ligações B-B ou N-N serem energeticamente menos favoráveis. Assim, para produzir uma estrutura fechada, os fulerenos de BN apresentam anéis quadrados, o que torna tais estruturas altamente facetadas.

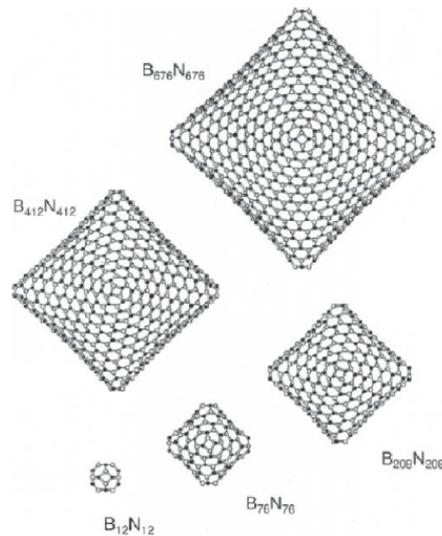


Figura 13 - Estruturas fechadas de BN³¹.

Em mais um caso de analogia entre estruturas de carbono e de BN, de forma semelhante às monocamadas de grafeno¹⁰ foram produzidas recentemente, em 2009, as monocamadas de BN. De forma independente, Meyer *et al*³² e Jin *et al*³³ foram capazes de produzir monocamadas de BN ao, após sucessivas etapas de esfoliação de cristais de BN hexagonal, executar pulverização catódica seletiva por meio de um feixe de elétrons. Pelo fato de as monocamadas só serem obtíveis, até o momento, após irradiação com um feixe de elétrons de alta energia, elas apresentam uma grande quantidade de defeitos, cuja formação e morfologia ainda não são completamente compreendidas.

É bastante notável que tanto monocamadas de BN quanto BNNTs apresentam uma grande dificuldade de síntese^{28,32,33}, o que pode ser um dos maiores limitantes aos estudos envolvendo estruturas de BN. Acreditamos que um salto tecnológico na síntese dessas estruturas, assim como ocorreu com as estruturas de carbono no passado^{5,9}, seja necessário para que surja maior número de estudos e maiores avanços envolvendo nanoestruturas de BN.

1.4 Motivação do estudo

Até o momento já foram encontrados análogos de BN para as principais nanoestruturas de carbono (nanotubos, fulerenos e monocamadas de grafeno), exceto para os nanorolos. Com a característica que o BN vem apresentando de ser encontrado em nanoestruturas totalmente semelhantes às de carbono, acreditamos ser provável que ele também possa se apresentar sob forma de nanorolos.

Existem dois grandes avanços experimentais que fazem com que voltemos nossa atenção para nanorolos de BN. Primeiramente, o método barato e controlado de produção de nanorolos de carbono recentemente desenvolvido por Xie *et al*²² deve renovar o interesse da comunidade científica por tais estruturas. Além disso, há o recente sucesso na produção de monocamadas de BN^{32,33}, que constituem um passo essencial no processo de Xie *et al*. Assim, acreditamos que um híbrido das duas técnicas pode vir a ser uma rota viável para a produção de nanorolos de BN.

Desta forma, nos propomos a estudar a viabilidade da existência de tais estruturas, analisando o quão favorável é o balanço energético da sua formação e fatores que são relevantes em sua estabilidade.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Mecânica Molecular Clássica

A fim de prevermos e/ou compreendermos fenômenos físicos, lançamos mão de modelos para buscar uma descrição do comportamento do sistema. Sabe-se que, em dimensões atômicas, as leis que regem tal comportamento são as da mecânica quântica, de acordo com a equação de Schrödinger ou, quando efeitos relativísticos se fazem relevantes, a equação de Dirac. Entretanto, é notável a escassez de sistemas que apresentam solução analítica como a existente para o átomo de hidrogênio. Átomos mais pesados e moléculas só são solucionáveis com a aplicação de diversas aproximações.

A mais notável e presente aproximação da mecânica quântica ao resolvermos átomos e moléculas é a aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação parte da diferença de algumas ordens de grandeza que existe entre a massa eletrônica e a massa nuclear, o que faz com que, tipicamente, as escalas de tempo dos movimentos nucleares e eletrônicos sejam bastante distintas. Assim, segundo esta aproximação, consideramos que a derivada com relação à coordenada nuclear não atue sobre a densidade eletrônica, de forma que obtemos uma equação para as auto-energias que depende apenas das coordenadas nucleares. Isto significa que os elétrons se adaptam instantaneamente à nova posição do núcleo, o que é aceitável do ponto de vista da enorme mobilidade que os elétrons apresentam quando comparados com os núcleos.^{34,35}

Esta mesma aproximação, ao estabelecer que a energia do sistema pode ser descrita apenas em função das coordenadas dos núcleos atômicos, serve como argumento inicial para o desenvolvimento da mecânica molecular clássica (MMC), em

que os átomos são descritos por partículas clássicas que representam a posição dos núcleos, sem descrever os elétrons de forma separada.

Desta forma, a MMC descreve a energia total do sistema como sendo o termo de energia cinética correspondente a cada átomo (tratado como um corpo rígido) somado ao termo de energia potencial, que depende unicamente das posições atômicas. A forma funcional que este termo de energia potencial assume é o que chamamos de campo de força, que constitui a parte mais importante dos métodos clássicos (e é discutido a seguir).

É importante ter em mente que a MMC, por negligenciar a descrição separada da estrutura eletrônica, não é capaz de descrever fenômenos de mudança de hibridização ou de quebra/formação de ligações (exceto no caso de campos de força reativos³⁶), como é o caso dos métodos quânticos (semi-empíricos ou *ab initio*). No entanto, a formulação clássica torna os cálculos notavelmente mais rápidos, possibilitando a descrição de sistemas cujo tamanho seria inacessível com o emprego de técnicas quânticas. Além disso, alguns métodos quânticos também são intrinsecamente dependentes de aproximações e a parametrização dos campos de força clássicos permite a descrição mais satisfatória de fenômenos de muitos corpos, como a interação de van der Waals que não é bem descrita por alguns métodos *ab initio*.

Assim, sempre deve haver um compromisso entre o tamanho do sistema a ser estudado e os fenômenos a serem investigados e o método a ser utilizado.

2.2 Campos de Força

Como mencionado, os campos de força são um conjunto de aproximações para representar a energia potencial de cada átomo do sistema, partindo de conceitos clássicos. Essas aproximações são feitas dividindo-se o termo de energia potencial em

diversas funções simples que visam descrever cada possível tipo de interação interatômica, cada função possuindo um número de parâmetros ajustáveis.

A escolha da função que representa cada interação, assim como o ajuste dos parâmetros, determina um limite de aplicabilidade para o campo de força. Assim, surgem, por exemplo, campos de força especializados em descrever sistemas inorgânicos ou sistemas biológicos. Definida a função a ser utilizada, o ajuste dos parâmetros é feito a partir de cálculos *ab initio* ou de dados experimentais, buscando a reprodução satisfatória de outros resultados bem conhecidos (e relevantes em sua área de aplicação).

As interações descritas pelos campos de força podem ser basicamente divididas em dois grandes grupos, o de interações ligadas e o de interações não-ligadas. As interações ligadas ocorrem entre átomos ligados diretamente (interações entre primeiros vizinhos, como a de estiramento de ligações) ou indiretamente (interações entre segundos vizinhos, como a de distorção de ângulos e interações entre terceiros vizinhos, como as relativas a ângulos diedrais). As interações não-ligadas representam todo tipo de interação que não dependa da existência de ligação química entre os átomos interagentes, como interações eletrostáticas e de van der Waals. É comum campos de força não computarem essas interações entre átomos que possuem interações ligadas (primeiros, segundos e terceiros vizinhos).

2.3 Campo de força universal

O campo de força universal (*Universal Force Field*, UFF³⁷), utilizado nesta dissertação, é um campo de força desenvolvido em um esforço de vencer as restrições existentes nas áreas de aplicação dos campos de força convencionais. Assim, ele cobre toda a tabela periódica e tem seus parâmetros determinados a partir de regras simples

que levam em conta apenas os elementos envolvidos, a hibridização e a conectividade. Além disso, existe a possibilidade dentro do UFF de utilizarmos aproximações um pouco mais completas do que as aproximações harmônicas que geralmente são adotadas por outros campos de força, e que, por exemplo, falham ao descrever a distorção angular para ângulos próximos a 180° para moléculas não lineares, gerando resultados irreais para alguns materiais inorgânicos.

Partimos, então, para uma breve descrição do UFF.

Tipos de átomo: Em um campo de força cada tipo de átomo representa um elemento em uma situação específica, ou seja, um carbono que faz ligação ressonante e um carbono que faz uma ligação simples e uma tripla, por exemplo, são representados por tipos diferentes de átomos e, portanto, tratados de forma distinta, enquanto que átomos do mesmo tipo são tratados de forma idêntica.

No UFF existem 126 tipos diferentes de átomos. A descrição de um átomo é feita por cinco caracteres, os dois primeiros representam o nome do elemento (“C_” para o carbono, “Au” para o ouro, etc.), o terceiro representa a hibridização ou a geometria, onde 1 = linear, 2 = trigonal, 3 = tetraédrica, 4 = planar quadrada, 5 = trigonal bipiramidal e 6 = octaédrica, o quarto e o quinto caracteres indicam outras condições especiais, como o estado de oxidação formal, por exemplo. Assim, As3+3 corresponde ao arsênio em uma ligação de geometria tetraédrica com número de oxidação +3.

Energia potencial do sistema: A energia potencial total de uma dada geometria é obtida através da soma de contribuições distintas:

$$E = E_R + E_\theta + E_\phi + E_\omega + E_{vdw} + E_{el}.$$

Onde o primeiro termo corresponde ao estiramento das ligações, o segundo corresponde à distorção de ângulos de ligação, o terceiro corresponde à torção de

ângulos diedrais, o quarto corresponde aos termos de inversão (estes três representando as deformações angulares possíveis), o quinto corresponde às interações de van der Waals e o sexto corresponde às interações eletrostáticas, representando, os dois últimos, as interações não-ligadas. Discutiremos em separado cada um destes termos:

Estiramento das ligações:

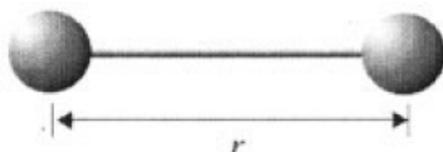


Figura 14 – Interação de estiramento de ligações³⁸.

O UFF foi desenvolvido para poder descrever o estiramento das ligações de duas formas distintas, através de um potencial harmônico:

$$E_R = \frac{1}{2} k_{IJ} (r - r_{IJ})^2,$$

ou através de uma função de Morse:

$$E_R = D_{IJ} (e^{-\alpha(r-r_{IJ})} - 1)^2,$$

onde k_{IJ} é a constante de força em $(\text{kcal/mol})/\text{Å}^2$, D_{IJ} é a energia de dissociação da ligação $(\text{kcal/mol})/\text{Å}^2$, r_{IJ} é o comprimento de equilíbrio da ligação em Å e $\alpha = \sqrt{\frac{k_{IJ}}{2D_{IJ}}}$.

A função de Morse é mais precisa devido ao fato de incluir implicitamente termos não harmônicos em torno do equilíbrio e de fornecer uma energia finita para a quebra de ligação (ao contrário do potencial harmônico), entretanto, na implementação que utilizamos do campo de força é aplicada a aproximação harmônica, não sendo possíveis quebras de ligações.

A determinação do comprimento de equilíbrio da ligação, r_{IJ} , é feita a partir de uma regra que leva em conta o tipo do átomo e faz correções pela ordem da ligação e pela eletronegatividade:

$$r_{IJ} = r_I + r_J + r_{BO} + r_{EN} ,$$

onde r_I e r_J são os comprimentos de ligação correspondentes a cada átomo (no UFF cada átomo possui, individualmente, um parâmetro que corresponde a um comprimento característico de ligação), r_{BO} é a correção pela ordem da ligação e r_{EN} é a correção pela eletronegatividade. Essas duas correções assumem as formas:

$$r_{BO} = -\lambda(r_I + r_J)\ln(n) ,$$

onde $\lambda=0.1332$ e n é a ordem da ligação (que é uma medida de quantas ligações há entre cada par de átomos e pode assumir valores fracionários), e:

$$r_{EN} = \frac{r_I r_J (\sqrt{\chi_I} - \sqrt{\chi_J})^2}{\chi_I r_I + \chi_J r_J} ,$$

onde χ_I e χ_J são particulares a cada átomo da ligação.

A determinação da constante de mola k_{IJ} é feita segundo a regra:

$$k_{IJ} = 664.12 \frac{Z_I^* Z_J^*}{r_{IJ}^3} ,$$

onde Z_I^* e Z_J^* são as cargas efetivas dos átomos.

Distorções angulares: O UFF utiliza expansões de Fourier para descrever todas as formas de distorção angular por três motivos, primeiro que estas expansões podem ser construídas de forma que não haja singularidades. Segundo, que elas podem fornecer distorções apropriadas para grandes amplitudes de movimentos encontradas em dinâmica molecular clássica. Terceiro, que suas constantes C_n podem ser facilmente determinadas para obedecer a condições de contorno fisicamente determinadas.

-Distorção de ângulos de ligação:

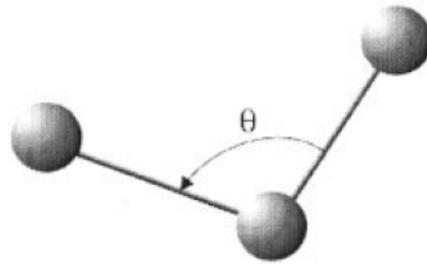


Figura 15 – Interação de distorção dos ângulos de ligação³⁸.

O potencial referente à distorção dos ângulos de ligação é representado por uma pequena expansão em séries de Fourier de cossenos em θ :

$$E_{\theta} = K_{IJK} \sum_{n=0}^m C_n \cos(n\theta)$$

onde as constantes C_n são determinadas a partir das condições de contorno, incluindo o fato de a função apresentar um mínimo para o valor de equilíbrio do ângulo e K_{IJK} é a constante de mola associada à ligação. Para as geometrias linear, trigonal, planar quadrada, e octaédrica são utilizadas séries com dois termos, correspondendo ao termo C_0 e a um valor de $n=1,3,4$ ou 4 , respectivamente. Assim temos:

$$E_{\theta} = \frac{K_{IJK}}{n^2} [1 - \cos(n\theta)]$$

No caso geral não-linear, uma parte importante de nossas simulações, é utilizada uma expansão de três termos:

$$E_{\theta} = K_{IJK} [C_0 + C_1 \cos \theta + C_2 \cos(2\theta)],$$

onde $C_2 = (4\sin^2 \theta_0)^{-1}$, $C_1 = -4C_2 \cos \theta_0$, $C_0 = C_2(2\cos^2 \theta_0 + 1)$, sendo θ_0 o ângulo de equilíbrio.

As constantes de força K_{IJK} são determinadas pela regra:

$$K_{IJK} = \beta \frac{Z_I^* Z_K^*}{r_{IK}^5} r_{IJ} r_{JK} \left(3r_{IJ} r_{JK} (1 - \cos^2 \theta_0) - r_{IK}^2 \cos \theta_0 \right),$$

onde θ_0 é o ângulo de equilíbrio e $\beta = \frac{664.12}{r_{IJ} r_{JK}}$.

-Torção de ângulo diedral:

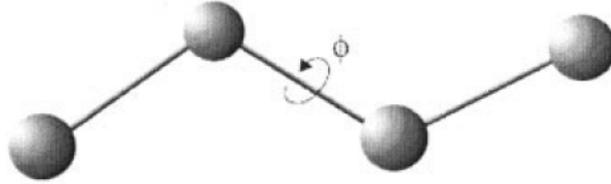


Figura 16 - Interação de torção do ângulo diedral³⁸.

O potencial referente à torção do ângulo diedral formado pelos átomos ligados IJ e KL é representado por:

$$E_{\phi} = K_{IJKL} \sum_{n=0}^m C_n \cos(n\phi)$$

onde as constantes K_{IJKL} e C_n são determinadas a partir da barreira rotacional, da periodicidade do potencial e do mínimo no ângulo de equilíbrio. Para o caso geral, assumindo uma barreira rotacional V_{ϕ} :

$$E_{\phi} = \frac{1}{2} V_{\phi} [1 - \cos(n\phi_0) \cos(n\phi)]$$

Cobrimos casos gerais em que: (a) J é um centro sp^3 e K é um centro sp^3 , onde $n=3$ e $\phi_0=180^\circ$ (ou 60°); (b) J é um centro sp^2 e K é um centro sp^3 , onde $n=6$ e $\phi_0=0^\circ$ e (c) J é um centro sp^2 e K é um centro sp^2 de ordem de ligação variável, onde $n=2$ e $\phi_0=180^\circ$ (ou 60°).

-Termos de inversão:

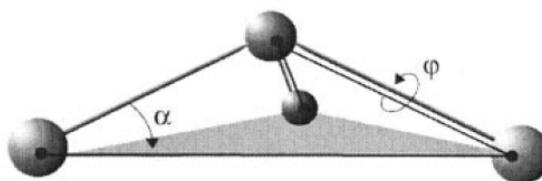


Figura 17 - Interação de inversão³⁸.

Os termos de inversão são representados por uma expansão de primeira ou segunda ordem em ω para um átomo I ligado exatamente a três outros átomos, J, K e L:

$$E_{\omega} = K_{IJKL} \left[C_0 + C_1 \cos(\omega_{IJKL}) + C_2 \cos(2\omega_{IJKL}) \right],$$

onde K_{IJKL} é a constante de força em kcal/mol e ω_{IJKL} é o ângulo entre o eixo IL e o plano IJK. O termo em $\cos 2\omega$ fornece um mínimo em $\omega=90^\circ$ e um máximo em $\omega=0^\circ$, como seria apropriado para o PH_3 , enquanto o termo em $\cos \omega$ fornece um mínimo em $\omega=0^\circ$ e um máximo em $\omega=180^\circ$, como seria apropriado para o caso do etileno, para casos intermediários são utilizadas combinações lineares.

van der Waals: As interações de van der Waals são representadas por um potencial de Lenard-Jones:

$$E_{vdw} = D_{IJ} \left[-2 \left(\frac{x_{IJ}}{x} \right)^6 + \left(\frac{x_{IJ}}{x} \right)^{12} \right],$$

onde D_{IJ} é a profundidade do poço, x_{IJ} é o comprimento de ligação de van der Waals em Å e x é a distância entre os átomos. Tanto a profundidade do poço como o comprimento da ligação são calculados a partir de valores particulares a cada átomo através de uma média geométrica simples:

$$D_{IJ} = \sqrt{D_I D_J} \quad \text{e} \quad x_{IJ} = \sqrt{x_I x_J} .$$

Interações eletrostáticas: As interações eletrostáticas são calculadas a partir de:

$$E_{el} = 332,0637 \left(\frac{Q_i Q_j}{\epsilon R_{IJ}} \right),$$

onde Q_i e Q_j são as cargas em unidades eletrônicas, R_{ij} é a distância em Å e ϵ é a constante dielétrica. O padrão do UFF é $\epsilon=1$ e sem a utilização de *cutoff*, que é uma distância a partir da qual as interações deixam de ser avaliadas, servindo como artifício para baratear os cálculos.

Exclusões: O UFF segue a convenção de excluir o cálculo de interações não-ligadas (van der Waals e eletrostática) entre primeiros vizinhos (1-2) e entre segundos vizinhos (1-3).

O fato de o sistema de nosso interesse envolver boro e nitrogênio é um fator bastante restritivo no momento da escolha do campo de força, e aliando o fato de o UFF ser parametrizado para toda a tabela periódica à sua flexibilidade em tratar sistemas de naturezas distintas, o UFF se mostra uma escolha bastante natural. Entretanto, como o campo de força não foi parametrizado para tratar especificamente esse tipo de sistema, precisamos checar a sua adequação ao nosso sistema em particular. A Tabela 1 abaixo mostra o resultado de alguns cálculos comparativos efetuados com o UFF para o cristal de BN hexagonal. Com base nessa tabela vemos que a descrição do UFF se mostra bastante satisfatória para o sistema em questão.

Tabela 1 – Comparação entre resultados do UFF e dados da literatura para o cristal hexagonal de BN.

	Literatura ³⁹ (Å)	UFF (Å)	Discrepância
Comprimento de ligação	1.45	1.42	2%
Espaçamento interplanar	3.34	3.45	3%
Constante de rede <i>a</i>	2.50	2.49	0.4%
Constante de rede <i>c</i>	6.66	6.97	5%

2.4 Dinâmica Molecular Clássica

A dinâmica molecular clássica (DMC) é construída diretamente sobre a mecânica molecular clássica, dando tratamento à dinâmica do sistema. A DMC tem como fim, a partir de uma modelagem de MMC, definir a evolução temporal do sistema. Para tal, parte-se do potencial definido pelo campo de força:

$$\vec{F}_A = -\left. \vec{\nabla} U \right|_{\vec{r}_A}, \quad (1)$$

onde \mathbf{F}_A = Força no átomo A ; U = Função de energia potencial; \mathbf{r}_A = posição do átomo A .

Com base nisso, podemos obter a aceleração de cada átomo através da Segunda Lei de Newton:

$$\vec{a}_A = \frac{\vec{F}_A}{m_A}, \quad (2)$$

onde \mathbf{a}_A = aceleração do átomo A ; \mathbf{F}_A = Força no átomo A ; \mathbf{m}_A = massa do átomo A .

É sabido que a velocidade \mathbf{v}_A do átomo A é dada por:

$$\vec{v}_A = \int \vec{a}_A dt. \quad (3)$$

Então podemos, finalmente, obter a nova posição \mathbf{r}_A do átomo A através de:

$$\vec{r}_A = \int \vec{v}_A dt. \quad (4)$$

Além disso, temos que a energia cinética do sistema é dada por:

Erro! Não é possível criar objetos a partir de códigos de campo de edição.. (5)

E a energia total do sistema é:

Erro! Não é possível criar objetos a partir de códigos de campo de edição.. (6)

Entretanto, apesar de possuir apenas equações da teoria da mecânica clássica, esse é um sistema de equações diferenciais que deve ser resolvido para cada átomo do sistema o que faz com que seja necessário o uso de métodos numéricos para sua resolução. Existem diversos algoritmos de integração, mas uma coisa é comum a todos, eles assumem que as funções posição, velocidade e aceleração podem ser aproximadas por séries de Taylor, ou seja:

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2} + \dots \\ \vec{v}(t + \Delta t) &= \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \frac{d\vec{a}(t)}{dt} \Delta t^2 + \dots \quad (7) \\ \vec{a}(t + \Delta t) &= \vec{a}(t) + \frac{d\vec{a}(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{a}(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \dots\end{aligned}$$

O mais básico dos algoritmos de integração numérica utilizados para esse fim é o Verlet^{40,41}, que parte das aproximações de segunda ordem em Δt :

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \Delta t) &\approx \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2} \\ \vec{r}(t - \Delta t) &\approx \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2} \cdot (8)\end{aligned}$$

Somando-se as duas equações obtêm-se:

$$\vec{r}(t + \Delta t) \approx 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2. \quad (9)$$

Aplicando este algoritmo temos um erro da ordem de Δt^4 (os termos em Δt^3 se anulariam naturalmente, assim como qualquer outro termo de ordem ímpar), o que o torna simples e bastante eficiente. Um problema é que este algoritmo não gera as velocidades de forma imediata. Apesar de o conhecimento direto da velocidade não ser essencial para a dinâmica, ele é necessário para o cálculo da energia cinética, o que é essencial para cálculos de temperatura e da energia total do sistema. Para resolver isso

existe uma variante conhecida como *velocity Verlet*, em que tanto as posições quanto as velocidades e as acelerações são calculadas a partir das mesmas grandezas:

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \Delta t) &\approx \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2} \\ \vec{a}(t + \Delta t) &\approx \frac{-\nabla V(\vec{r}(t + \Delta t))}{m} \\ \vec{v}(t + \Delta t) &\approx \vec{v}(t) + \frac{\Delta t}{2}(\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t))\end{aligned}\quad . \quad (10)$$

Nessas equações são utilizadas uma expansão até segunda ordem em Δt para a posição, a segunda lei de Newton para a aceleração e uma expressão de primeira ordem em Δt para a velocidade (que difere de uma série de Taylor pelo fato de o coeficiente multiplicativo de Δt ser a média entre as acelerações em dois passos consecutivos).

Dessa forma somos capazes de obter as grandezas de interesse através de cálculos simples, com boa precisão e baratos do ponto de vista computacional, o que é essencial quando lidamos com sistemas grandes.

Como a expressão da velocidade neste algoritmo possui apenas termos até primeira ordem em Δt nós temos um erro da ordem de Δt^2 na velocidade (apesar de o erro na posição ser de ordem maior em Δt).

As equações, quando resolvidas partindo-se da mecânica de Newton, nos levam ao ensemble NVE (microcanônico), em que mantemos constantes o número de partículas, o volume e a energia totais. Um problema que surge quando adotamos este ensemble é a dificuldade em se comparar os resultados com dados experimentais, uma vez que em laboratório não temos controle sobre a energia e sim sobre a temperatura do sistema. Assim, é desejável que tenhamos controle da temperatura do nosso sistema durante as simulações para sermos capazes de reproduzir processos de laboratório. Para tal, devemos lançar mão de alguma forma de termostato^{42,43,44}.

O termostato mais simples de ser utilizado é o escalamento de velocidades, no qual as velocidades são multiplicadas por um fator em intervalos fixos de tempo a fim de levar a temperatura do sistema para o valor desejado⁴². Além deste há outras opções, como os termostatos de Andersen e Berendsen⁴². Nesta dissertação o termostato utilizado foi o de Nosé^{42,43,44}. Ele consiste em acrescentar a presença de um banho térmico à hamiltoniana do sistema, acrescentando uma nova variável, s , ao problema. Assim, um sistema cuja hamiltoniana seja:

$$H_0 = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} + \Phi(q), \quad (11)$$

passa a ser tratado de acordo com a hamiltoniana:

$$H = H_0\left(q, \frac{p}{s}\right) + 3NkT \ln s + \frac{p_s^2}{2Q}, \quad (12)$$

onde s é a variável associada ao banho, N é o número de partículas do sistema, Q é um fator que mede a intensidade do acoplamento, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura desejada.

Pode-se mostrar que este modelo reproduz o ensemble canônico (NVT) em equilíbrio⁴⁴. Mas, para isso, deve ser tomado cuidado com a escolha do parâmetro Q , uma vez que valores muito altos fazem com que nosso sistema não reproduza um ensemble canônico, enquanto que valores muito baixos tornam o controle da temperatura pouco eficiente (por haver pouca transferência de energia entre o sistema e o banho). Assim, somos capazes de manter controle sobre a temperatura do sistema sem impedir que haja flutuações. Ou seja, ao utilizarmos um termostato somos capazes de manter controle sobre a temperatura de forma semelhante às condições de laboratório, chegando ao ensemble canônico, em que mantemos constantes o número de partículas, o volume e a temperatura do sistema, deixando que a energia total varie (devido ao

contato com um banho térmico), em contraste com o que ocorreria caso apenas resolvêssemos a equação de Newton, quando manteríamos a energia total constante (variando, portanto a temperatura) e obteríamos o ensemble microcanônico (NVE).

Capítulo 3

Análise e Resultados

Os resultados foram obtidos através de cálculos estáticos de MMC e de cálculos de DMC utilizando o UFF como implementado no *software* Accelrys Materials Studio 4.0⁴⁵. Os átomos de boro e de nitrogênio foram assumidos como possuindo hibridização sp^2 e efetuando ligações ressonantes. Os cálculos de MMC consistiram em obter a energia de uma configuração específica com geometria fixa e em cálculos de minimização de energia através de otimização de energia. Para as otimizações aplicamos o algoritmo *smart*⁴⁵, que combina o uso de diversos algoritmos comuns em cálculos de minimização (como o método do gradiente conjugado), com critérios de convergência de $2,0 \cdot 10^{-5}$ kcal/mol para a energia, de $1,0 \cdot 10^{-5}$ Å para a posição e de $1 \cdot 10^{-3}$ kcal/(mol.Å) para a força. Os cálculos de DMC consistiram em dinâmicas dentro do ensemble NVT (canônico), utilizando o termostato Nosé. Era do nosso interesse manter a temperatura do sistema constante para reproduzir as condições experimentais de formação das estruturas, já que, em laboratório a energia total do sistema pode variar (assim não podemos usar o ensemble NVE, ou microcanônico).

3.1 Nanorolos de BN

Os rolos de BN foram construídos a partir de uma monocamada de hBN (BN hexagonal) enrolada em forma de espiral Arquimediana truncada, que é definida pela seguinte equação:

$$r = a\phi + a_0,$$

onde a e a_0 são constantes não-nulas e r e ϕ são as coordenadas polares usuais. A constante a se relaciona à distância d entre dois planos sucessivos de hBN pela fórmula

$a=d/2\pi$, sendo $d=3,4\text{\AA}$. Esta forma espiral apresenta distância constante entre camadas sucessivas do rolo. Apesar de acreditarmos que, assim como no caso do carbono, nanorolos multicamada de BN sejam viáveis, nos restringimos ao estudo de nanorolos monocamada por questão de simplicidade e limitações de custo computacional.

Outro fator determinante na morfologia dos nanorolos é o ângulo com o qual enrolamos as folhas. O eixo de enrolamento é definido de acordo com a Figura 18 abaixo.

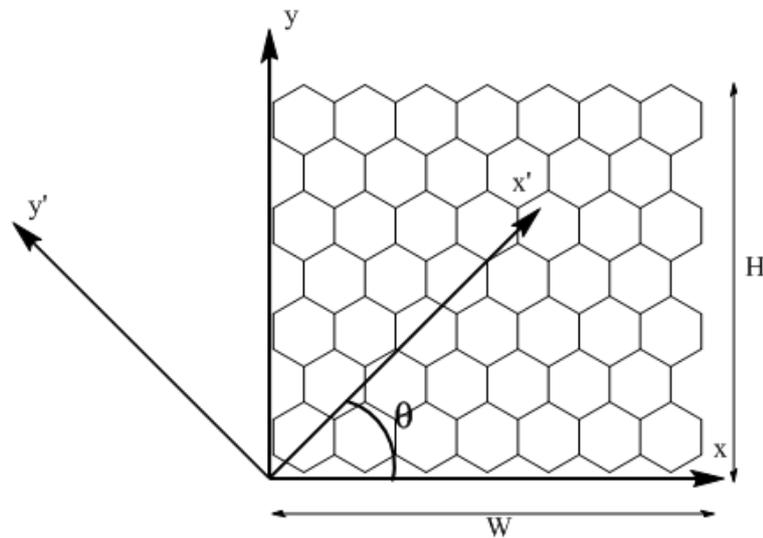


Figura 18: Folha aberta de hBN. A folha é enrolada em torno do eixo y' definido a partir do ângulo θ .

Em analogia à nomenclatura utilizada para nanotubos de carbono, dividimos os nanorolos em *armchair*, *zig-zag* e *quiral*, com base na terminação das estruturas. Se $\theta=0^\circ$ então temos um nanorolo zig-zag, se $\theta=90^\circ$ temos um nanorolo armchair e se $0^\circ < \theta < 90^\circ$ temos um nanorolo quiral.

Todas as folhas utilizadas são retangulares, de dimensões W e H como explicitado na Figura 18.

Dividimos, também, os nanorolos em dois subgrupos, que chamamos de α e de β . Os pertencentes ao grupo α eram enrolados simultaneamente pelas duas extremidades da folha, enquanto que os pertencentes ao grupo β eram enrolados a partir de uma das extremidades da folha ao passo que a outra era mantida plana. Isso é exemplificado na Figura 19 abaixo.

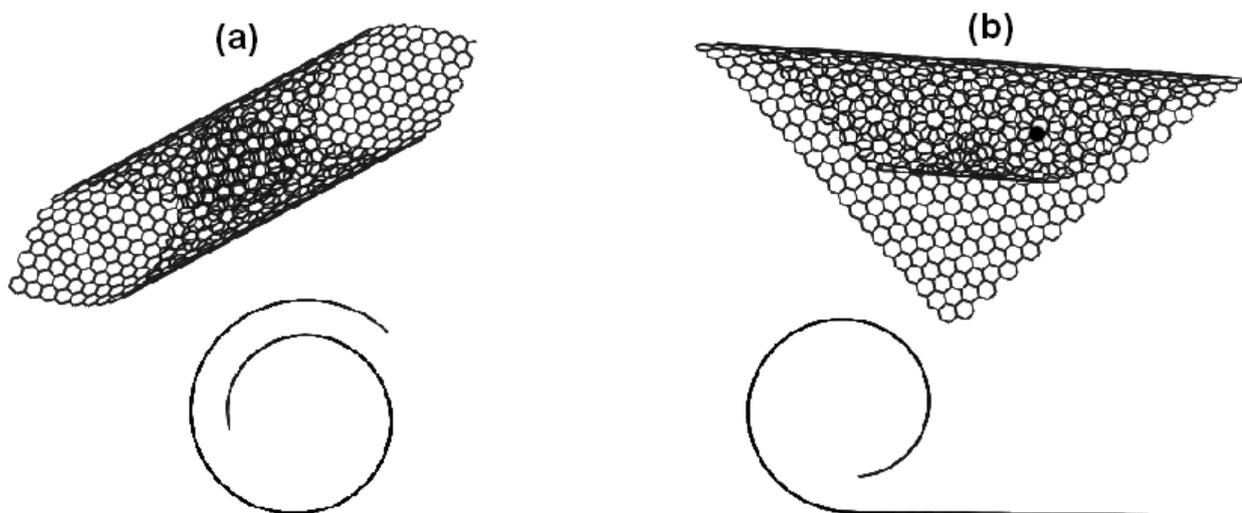


Figura 19: Visão superior e lateral de nanorolos com $\theta=45^\circ$ do tipo (a) α e (b) β .

Para os cálculos, os átomos de boro e de nitrogênio foram assumidos como tendo hibridização sp^2 com ligações duplas parciais e não foram utilizadas cargas explícitas, a estrutura sendo considerada neutra.

3.2 Influência do diâmetro interno

O primeiro passo do estudo foi analisar a dependência da estabilidade do nanorolo com o diâmetro interno da estrutura e buscar configurações estáveis (ou metaestáveis). O diâmetro interno foi definido como a distância entre o átomo mais interno da estrutura e o seu primeiro equivalente após um deslocamento de 180° sobre a

espiral. Todos os cálculos foram feitos através de energia de configuração das estruturas não otimizadas, a fim de preservar os diâmetros pré-estabelecidos.

A grandeza que analisamos é o que definimos como ΔE , a diferença de energia por átomo entre a estrutura enrolada e a folha aberta equivalente, ou seja, primeiro construíamos a folha e calculávamos sua energia, daí a enrolávamos com um diâmetro definido e calculávamos a nova energia, da qual subtraíamos a primeira e então dividíamos o resultado pelo número total de átomos do sistema, obtendo ΔE . Assim, valores positivos de ΔE indicam estruturas instáveis ou metaestáveis, enquanto que valores negativos indicam regiões de estabilidade.

A estabilidade foi analisada a partir de quatro estruturas com razões de aspecto bastante distintas, folhas com dimensões 30x120, 120x120, 120x150 e 150x120 (HxW), em Ângstroms. As folhas foram enroladas sempre com $\theta=0^\circ$ e os rolos formados foram do tipo α .

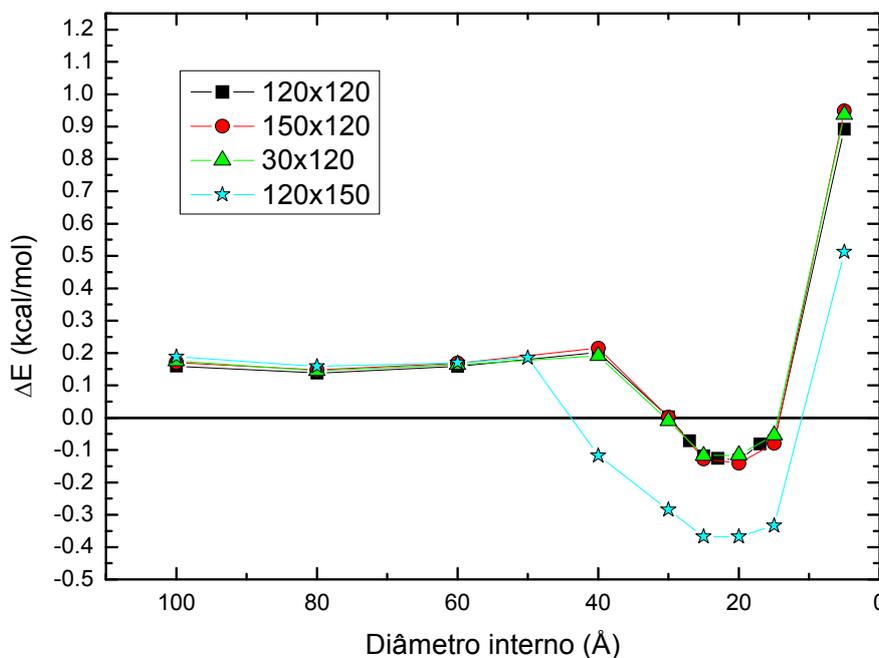


Figura 20: Variação da estabilidade do rolo com seu diâmetro interno.

O gráfico de ΔE em função do diâmetro interno (Figura 20) deixa claro que existem, de fato, regiões em que o nanorolo é mais estável do que a folha aberta equivalente. Ao começarmos a dobrar a folha nota-se aumento na energia total do sistema, como esperado pelo aumento da energia elástica, entretanto, a partir de um valor crítico do diâmetro interno (que notamos variar para valores diferentes de W), a estrutura enrolada se torna mais estável do que o plano, atingindo estabilidade máxima para diâmetro próximo a 20\AA e voltando a ser instável para valores muito pequenos de diâmetro interno. Esse fenômeno contra-intuitivo pode ser entendido ao analisarmos em separado o comportamento dos termos elástico e de van der Waals da energia do sistema (Figura 21).

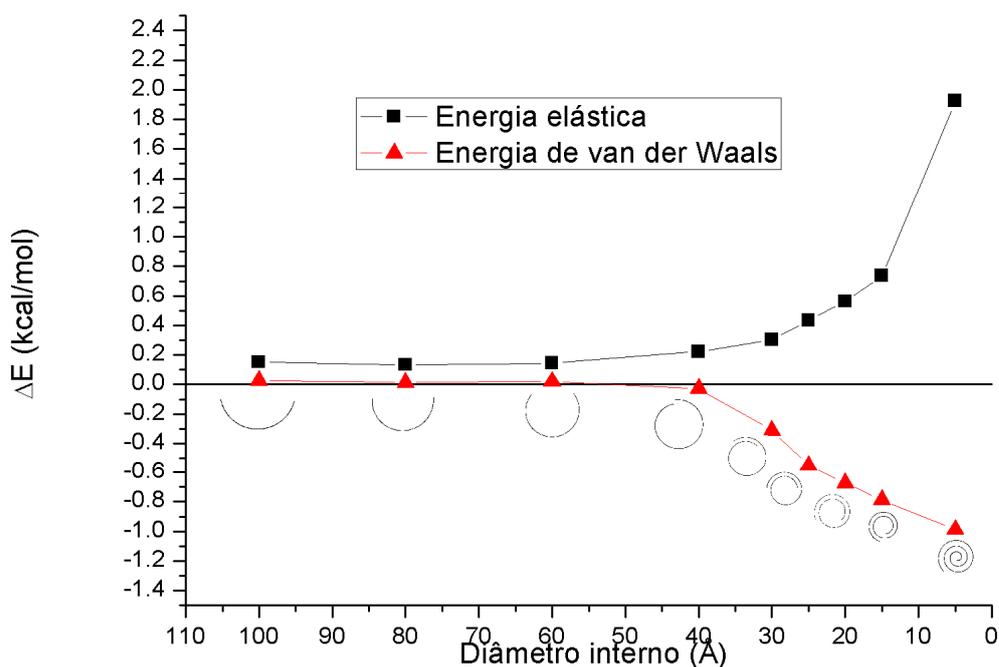


Figura 21: Gráfico da evolução das energias de van der Waals e elástica em função do diâmetro interno do nanorolo. Junto a cada ponto é mostrada a visão lateral do rolo.

Observando o comportamento dos dois termos da energia, vemos que, enquanto a energia elástica cresce de forma próxima à de uma exponencial desde diâmetros grandes, a energia de van der Waals permanece praticamente constante até atingirmos um diâmetro crítico, quando ela começa a decrescer de forma quase linear. Essa mudança no comportamento da energia de van der Waals é o que possibilita a estabilidade para o nanorolo, entretanto, para valores muito pequenos do diâmetro o termo elástico da energia se torna dominante e diverge.

Notamos que o decréscimo da energia de van der Waals se inicia a partir do ponto em que as extremidades opostas da folha se aproximam e começam a se superpor. É a interação entre estas camadas superpostas que impede que a folha se desenrole, gerando nanorolos (globalmente) estáveis.

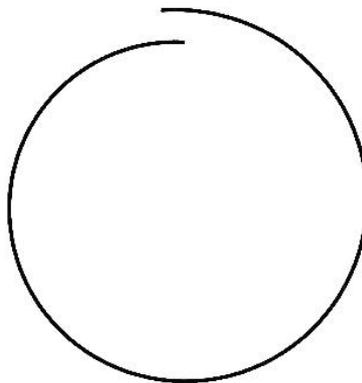


Figura 22: Visão lateral da geometria do nanorolo com diâmetro interno próximo ao valor crítico em que a energia de van der Waals começa a decrescer.

3.3 Influência das dimensões da folha

Quando analisamos o comportamento de ΔE em função do diâmetro interno para folhas com dimensões diferentes (Figura 20) notamos que nos três primeiros casos, folhas 120x120, 150x120 e 30x120, o comportamento é totalmente equivalente, com um diâmetro crítico de aproximadamente 30Å (para o qual $\Delta E \sim 0$), uma barreira de

estabilidade de $\sim 0,4$ kcal/mol (por átomo) e um diâmetro de estabilidade de ~ 20 Å. Entretanto, no caso da folha de 120×150 , notamos um comportamento qualitativamente equivalente, mas com valores diferentes para o diâmetro crítico, ~ 55 Å, e para a barreira de estabilidade, $\sim 0,55$ kcal/mol. Apesar de o valor do mínimo do poço estar aproximadamente na região entre 25 e 20 Å, notamos a grande diferença de profundidade e de extensão do poço (Figura 24). Isso nos indica que a dimensão relevante para a estabilidade seja W , enquanto que grandes variações de H são possíveis sem afetar o comportamento do sistema.

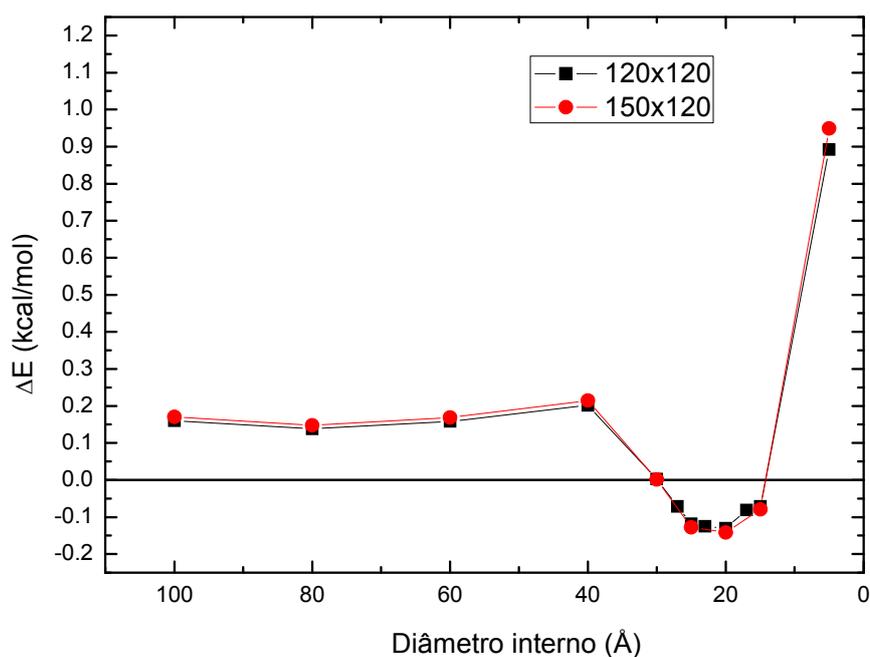


Figura 23: Comparação entre o comportamento de ΔE para duas folhas com valores diferentes de

H.

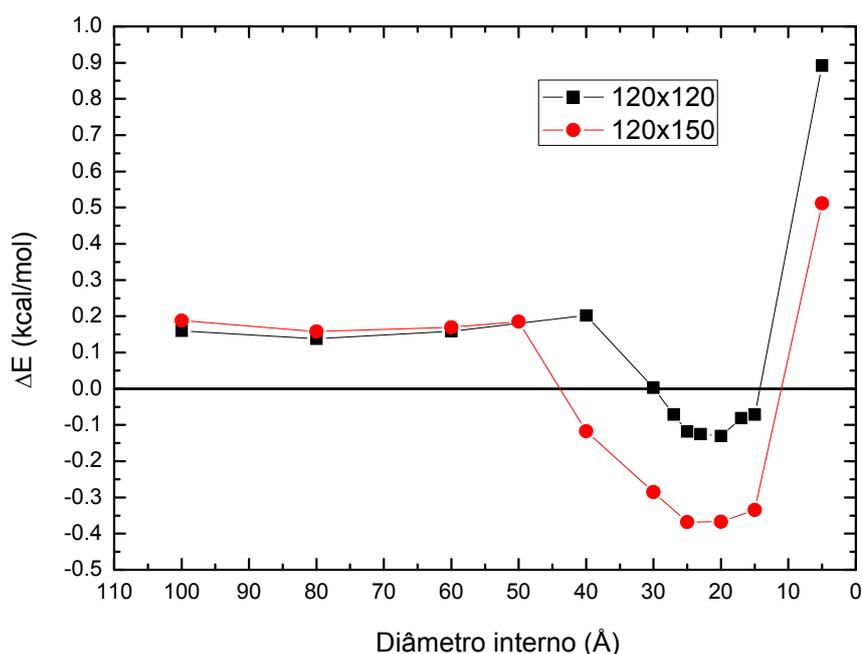


Figura 24: Comparação entre o comportamento de ΔE para duas folhas com valores diferentes de W .

Este comportamento pode ser explicado pelo fato que, como exposto na seção anterior, a estabilidade do sistema é advinda da interação de van der Waals entre camadas superpostas. Assim, a estrutura atinge o diâmetro crítico para valores mais altos pelo fato de, por ser mais extensa na direção do enrolamento, começar a ocorrer superposição para valores maiores de diâmetro. Além disso, a profundidade do poço é maior pelo fato de que, ao atingir o diâmetro de máxima estabilidade, há maior número de camadas superpostas (Figura 25), assim há maior diminuição do termo de energia de van der Waals.

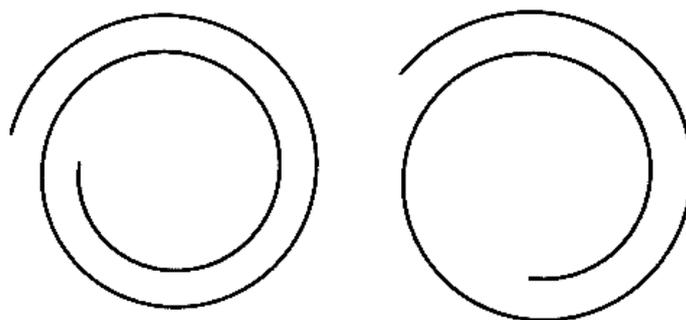


Figura 25: Visão lateral de nanorolos do tipo α formados com $\theta=0^\circ$ e diâmetro interno de 20\AA , à esquerda a partir de uma folha de $120\text{\AA}\times 150\text{\AA}$, à direita a partir de uma folha de $120\text{\AA}\times 120\text{\AA}$.

O aumento na dimensão H da folha não acarreta mudança na estabilidade pelo fato de isso alterar apenas o comprimento do rolo.

Para estudarmos com maior profundidade a influência das dimensões H e W na estabilidade dos nanorolos gerados, geramos rolos a partir de folhas de diversas dimensões diferentes e otimizamos a estrutura para analisar a sua estabilidade, quando na geometria mais estável. Todas as folhas foram enroladas com $\theta=0^\circ$ e com diâmetro interno de 20\AA (que podia variar durante a otimização). Adicionalmente, geramos as estruturas equivalentes de carbono para fazermos um estudo comparativo.

O primeiro fato a ser notado é que, ao otimizarmos a geometria do rolo, surge um achatamento na região em que a espiral é truncada, o que mostra que espirais finitas apresentam efeitos de borda lateral (Figura 26).

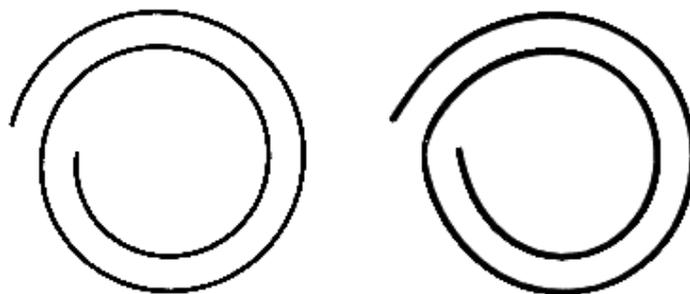


Figura 26: Comparação entre a estrutura antes da otimização, à esquerda, e depois da otimização, à direita.

Quando observamos a dependência da estabilidade na coordenada H (Figura 27), notamos que há dependência nesta variável para valores muito pequenos de H, quando os nanorolos se aproximam de nanofitas⁴⁶, entretanto, logo a estabilidade apresenta saturação e se torna independente do comprimento do rolo.

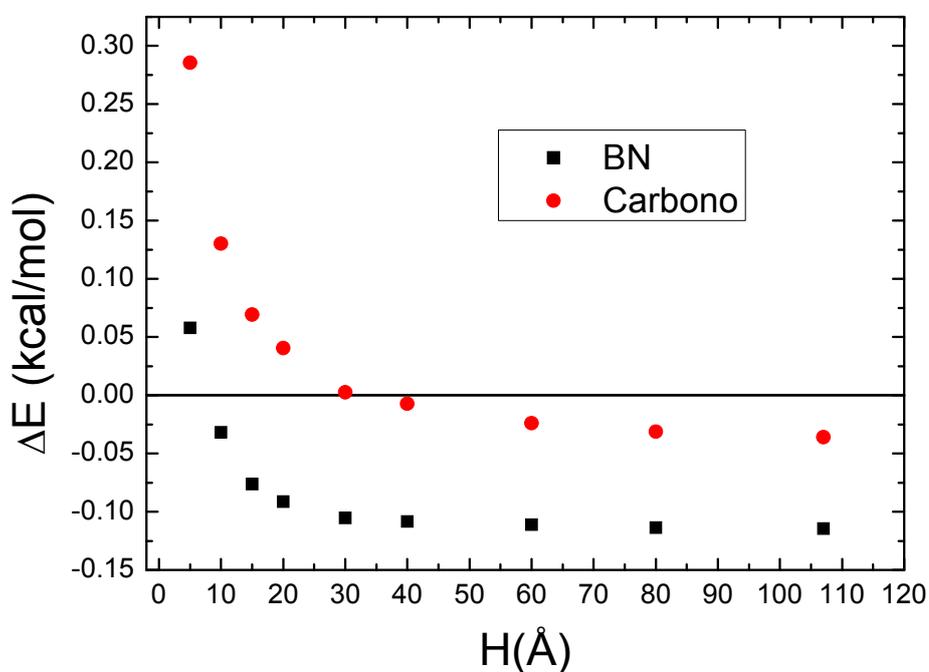


Figura 27: Variação da estabilidade para nanorolos de BN e de carbono gerados a partir de uma folha com $W=107\text{\AA}$.

Quando voltamos nossa atenção para a dimensão W (Figura 28), notamos um comportamento diferente, com aumento na estabilidade mesmo para valores grandes de W . Isso só vem a reforçar a teoria já exposta de que quanto mais longa for a folha na direção do enrolamento, maior será o número de camadas superpostas e, portanto, mais dominante será a interação der van der Waals intercamadas.

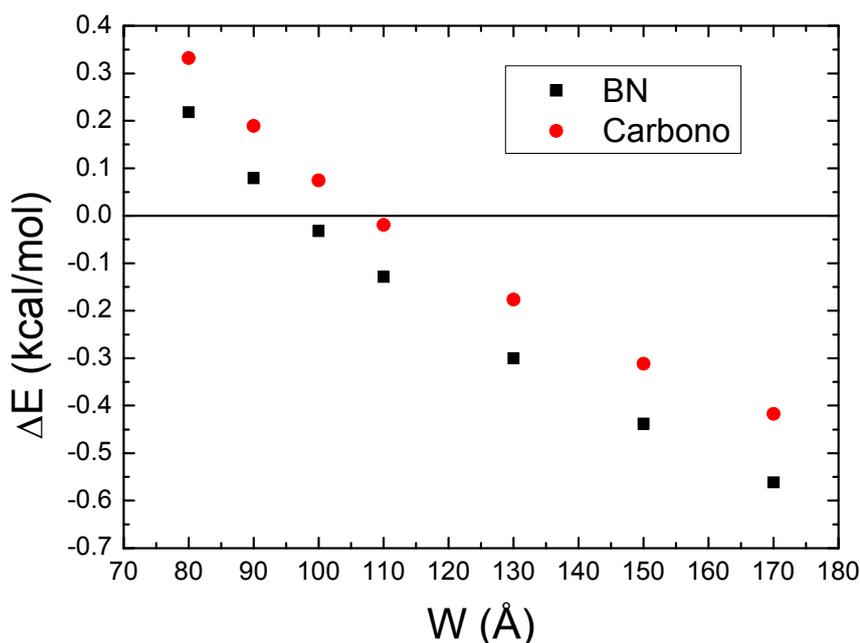


Figura 28: Variação da estabilidade para nanorolos de BN e de carbono gerados a partir de uma folha com $H=30\text{Å}$.

Comparando a estabilidade das estruturas equivalentes, ou seja, de mesmas dimensões e com mesma geometria, de carbono e de BN (Figura 27 e Figura 28), notamos que, além das curvas de energia apresentarem comportamento totalmente análogo nos dois casos, independentemente das dimensões da folha inicial os nanorolos de BN são mais estáveis, apresentando uma diferença sistemática na barreira de potencial de $\sim 0,1\text{kcal/mol}$ (por átomo) com relação ao equivalente de carbono. Disso notamos que é energeticamente menos favorável curvarmos uma folha de grafeno do

que uma folha de BN, o que pode ser atribuído ao fato de as ligações C-C serem puramente covalentes, e, portanto, altamente direcionais, enquanto que as ligações B-N apresentam um caráter parcialmente iônico. Este caráter pode, também, introduzir diferenças na interação de van der Waals, conseqüente da interação π das estruturas.

3.4 Influência da quiralidade e estabilidade a condições ambientes

Para a análise da dependência da estabilidade com a quiralidade do rolo e para averiguar sua estabilidade a temperatura ambiente, calculamos a dinâmica do sistema dentro do ensemble NVT a 300K para quiralidades diferentes. As estruturas estudadas foram geradas a partir de folhas de dimensões 100x100, os nanorolos foram divididos em dois grupos, o primeiro com diâmetros maiores do que o diâmetro crítico a partir do qual surge superposição das camadas, o segundo com diâmetros menores do que este valor. Para cada grupo foram gerados rolos com $\theta=0^\circ$ (zig-zag), $\theta=45^\circ$ (quiral) e $\theta=90^\circ$ (armchair), todos do tipo α . As dinâmicas duraram 150ps, tempo suficiente para as estruturas se aproximarem da geometria estável.

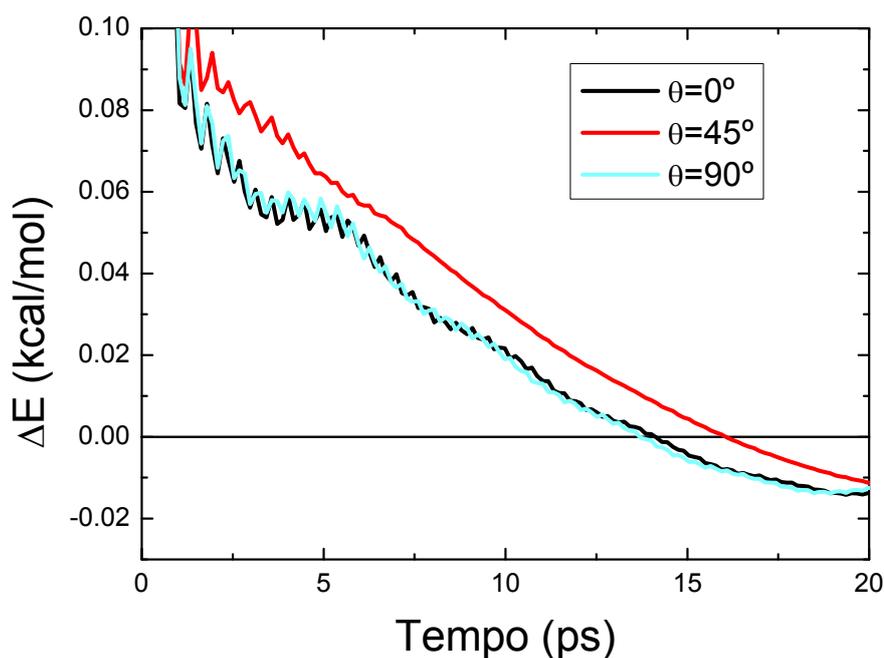


Figura 29: Passos iniciais da evolução das estruturas com diâmetros maiores do que o valor crítico.

Quando permitimos que estruturas fora da região de estabilidade evoluam livremente no tempo, não é observada qualquer diferença no comportamento em função da quiralidade (Figura 29), todas as estruturas rapidamente se abrindo e tendendo ao plano inicial na escala de picossegundos (Figura 30). Quando observamos a dinâmica por um tempo mais longo é notável o amortecimento das oscilações em torno da estrutura planar (Figura 31).

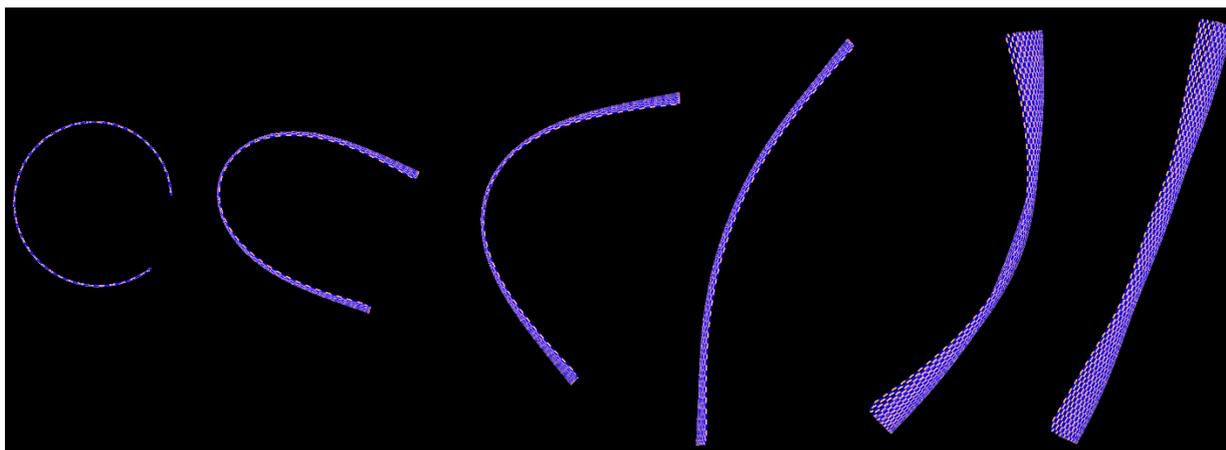


Figura 30: Passos da evolução temporal de um nanorolo com diâmetro interno fora da região de estabilidade. Átomos de boro estão em rosa e átomos de nitrogênio em azul.

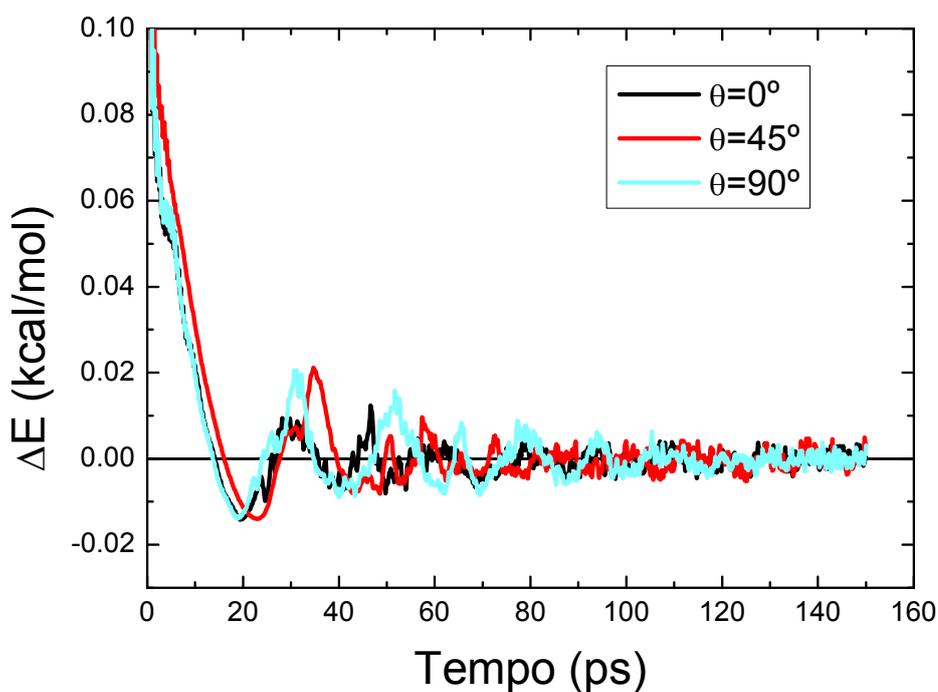


Figura 31: Evolução das estruturas com diâmetros maiores do que o valor crítico.

A influência da quiralidade se torna relevante quando observamos o comportamento de estruturas com o raio na região de estabilidade (Figura 32 e Figura 33). Logo nos primeiros passos da dinâmica já é notável a diferença no comportamento de cada estrutura. Enquanto que os nanorolos armchair ($\theta=90^\circ$) e zig-zag ($\theta=0^\circ$)

mostram pequenas oscilações em torno de seu diâmetro de equilíbrio, o rolo quiral ($\theta=45^\circ$) evolui lentamente para uma estrutura mais estável, mudando sua geometria (Figura 34).

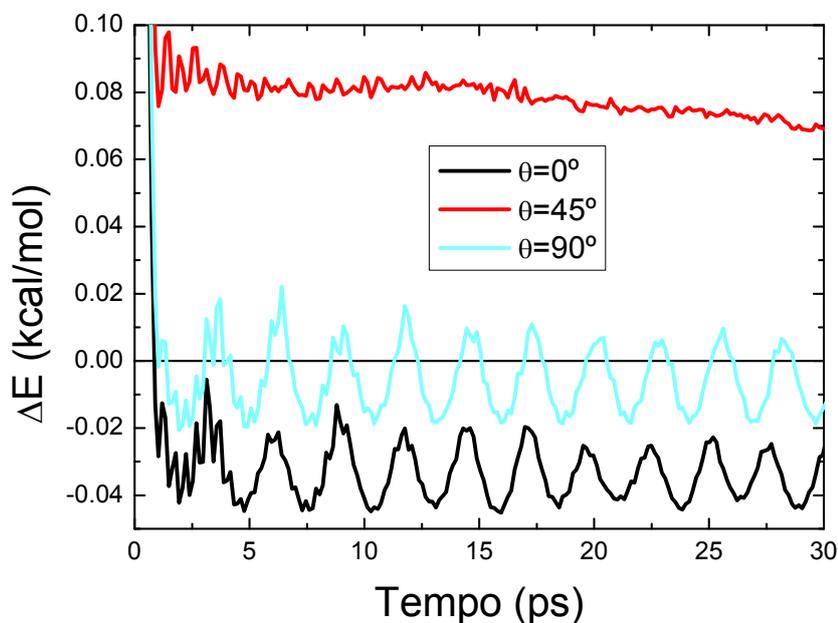


Figura 32: Passos iniciais da evolução das estruturas com diâmetros correspondentes à região de estabilidade.

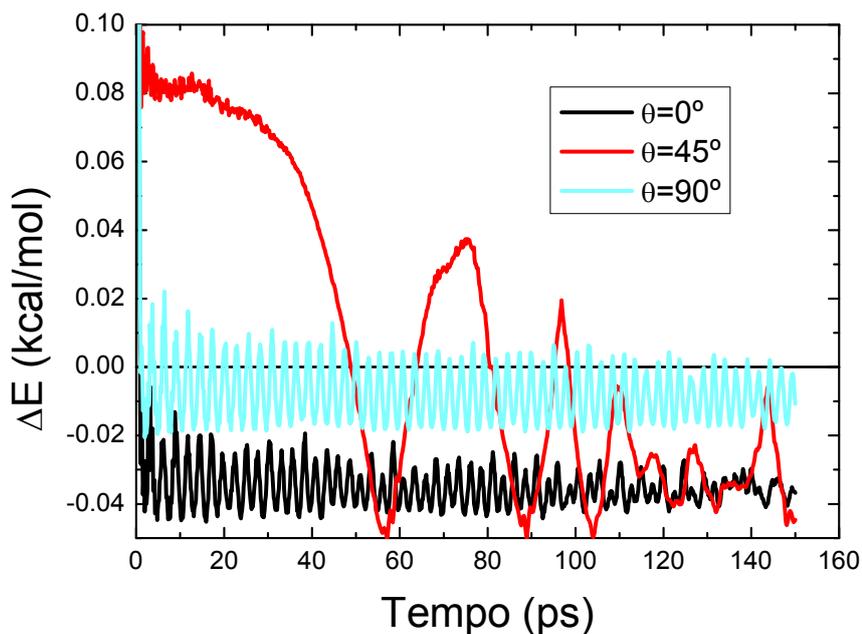


Figura 33: Evolução das estruturas com diâmetros correspondentes à região de estabilidade.

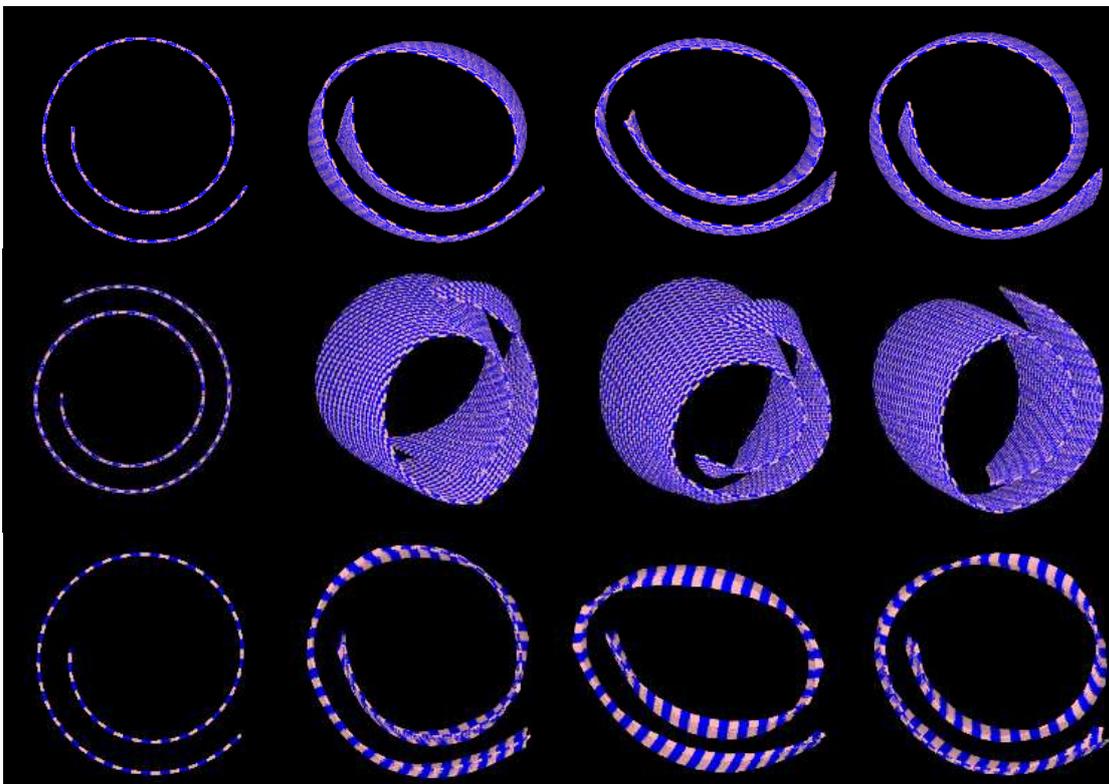


Figura 34: Visão lateral da evolução da geometria para rolos zig-zag na primeira linha, quiral na segunda e armchair na terceira. As imagens partem da configuração inicial e mostram a geometria a cada 50ps de simulação. Átomos de boro são mostrados em rosa e átomos de nitrogênio em azul.

Para tempos mais longos, notamos que os rolos armchair e zig-zag continuam com pequenas oscilações em seu diâmetro, sem mudar sua geometria, enquanto que o rolo quiral já se deforma em direção a um rolo zig-zag.

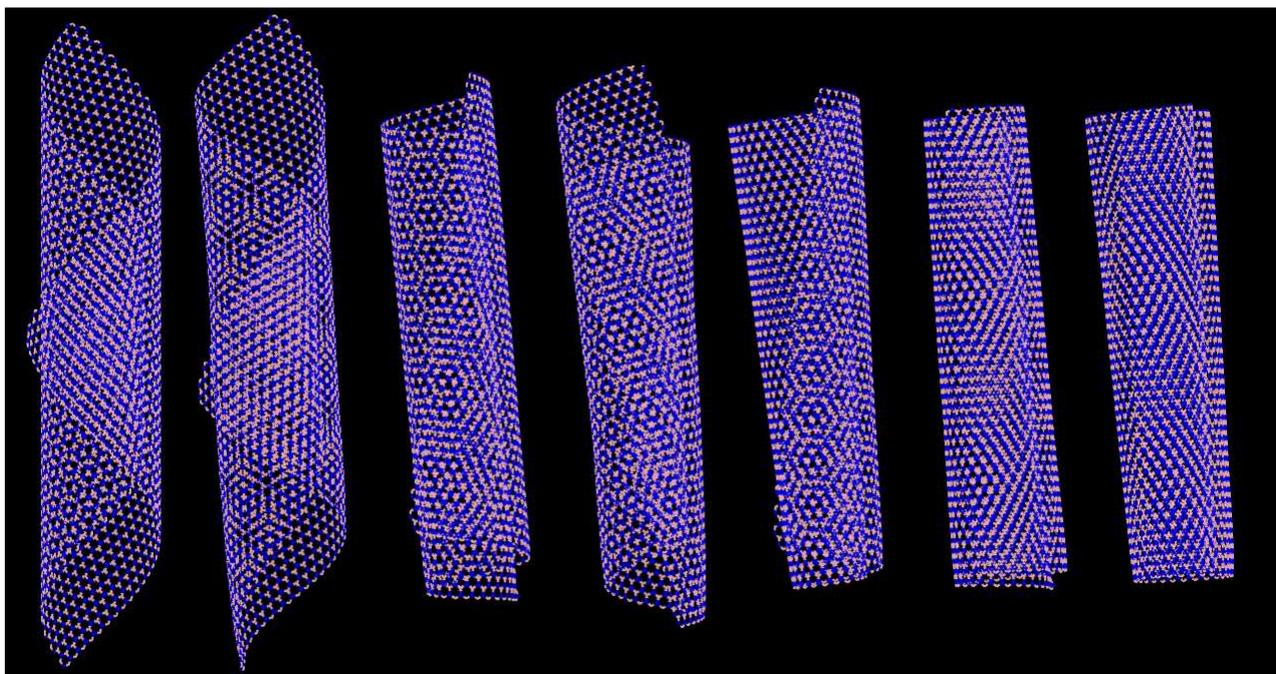


Figura 35: Evolução do nanorolo quiral vista de cima. As imagens representam a configuração a cada 25ps de simulação.

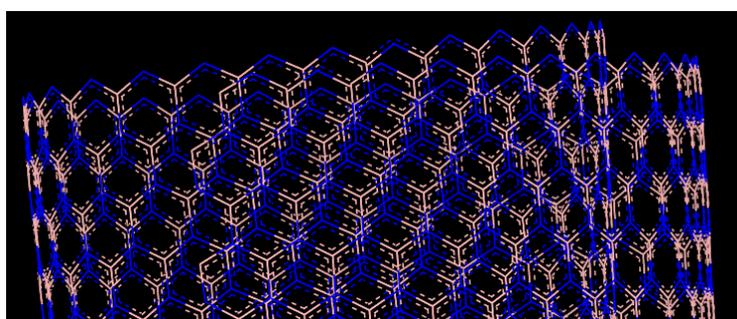


Figura 36: Destaque para a extremidade do nanorolo quiral após 150ps de evolução. É possível notar que houve conversão para a forma zig-zag.

Notamos que, no caso em que há formação do rolo, a morfologia zig-zag se mostra consideravelmente mais estável, sendo armchair apenas uma morfologia metaestável e quiral uma morfologia instável. Assim, a 300K é de se esperar que seja encontrada maior abundância de rolos zig-zag, apesar de rolos armchair também serem esperados, entretanto, é improvável que sejam encontrados rolos quirais sob as

condições estudadas. Para altas temperaturas é de se esperar que seja possível a conversão térmica entre rolos zig-zag e armchair.

3.5 Rota de enrolamento

Previamente, dividimos os nanorolos em dois tipos, α e β (Figura 19). Claramente essa diferenciação é possível apenas durante o processo de formação do rolo, uma que, quando terminado o processo, não haverá regiões planas. A questão que abordamos é qual seria o caminho mais provável para os rolos se formarem, se a partir de uma estrutura do tipo α , ou se a partir de uma estrutura do tipo β . Para tal, calculamos a dinâmica de estruturas geradas a partir de uma folha de dimensões 45x145, enrolada com $\theta=0^\circ$, tanto do tipo α quanto do tipo β , a 5K. Como apenas o estágio inicial da formação nos interessava, nos limitamos a 30ps de simulação.

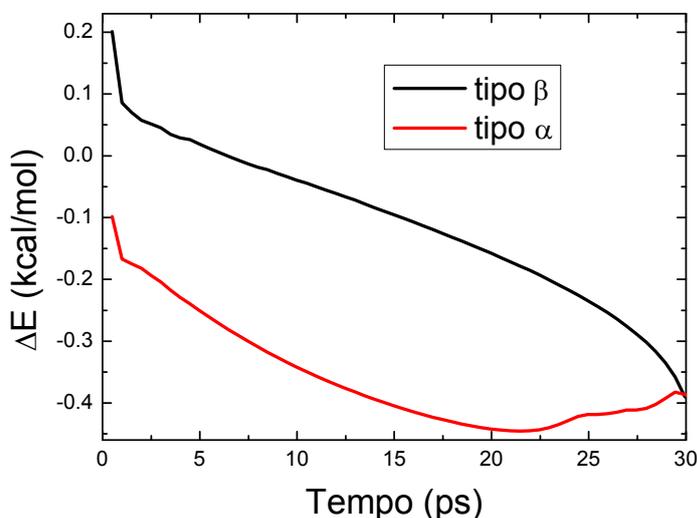


Figura 37: Evolução do ΔE total.

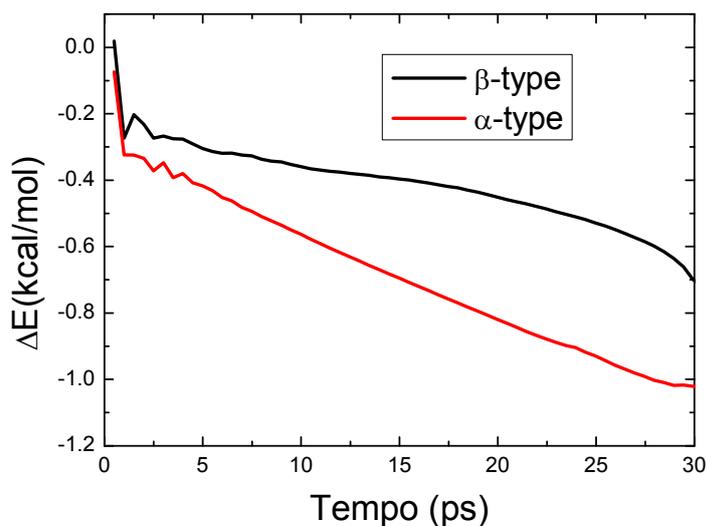


Figura 38: Evolução do ΔE de van der Waals

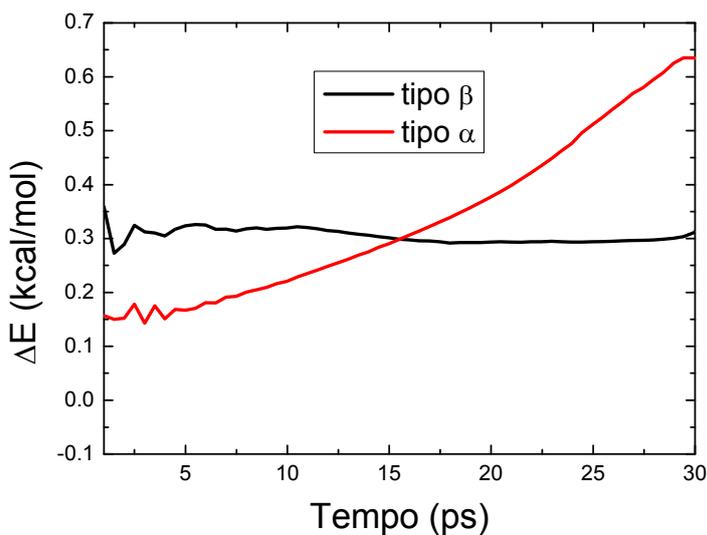


Figura 39: Evolução do ΔE elástico.

As estruturas do tipo α apresentam energia menor durante todo o processo de formação (Figura 37), o que indica que é este o caminho mais provável para a formação dos nanorolos. Por haver contato inicial entre as duas extremidades da folha, a interação de van der Waals é mais intensa e este termo da energia decresce mais rápido (Figura 38). Já a energia elástica apresenta rápido aumento (Figura 39), em consequência da

diminuição rápida do diâmetro interno, entretanto, este aumento é dominado pela diminuição maior apresentada pela energia de van der Waals.

Já as estruturas do tipo β apresentam uma dinâmica um pouco mais particular. Como apresentam uma região plana, sua geometria inicial é menos favorecida do ponto de vista mecânico pela distribuição pouco uniforme da tensão (Figura 39). Ao começar o processo de formação, surge deformação (Figura 40) da região plana enquanto que a região já enrolada se acomoda, gerando maior distribuição da tensão e fazendo com que haja pequena variação da energia elástica ao longo do processo (Figura 39). Como o processo de formação se apresenta mais lento para estruturas do tipo β , a parte plana tendo que se deformar para que surja interação entre as extremidades opostas da folha, a diminuição da energia de van der Waals se dá de forma mais lenta (Figura 38). Assim, apesar de não apresentar aumento considerável na energia elástica ao longo do enrolamento, o fato de a energia de van der Waals cair de forma lenta faz com que o processo de formação de um nanorolo a partir de uma estrutura do tipo β seja menos favorável energeticamente do que a formação a partir de uma estrutura do tipo α (Figura 37).

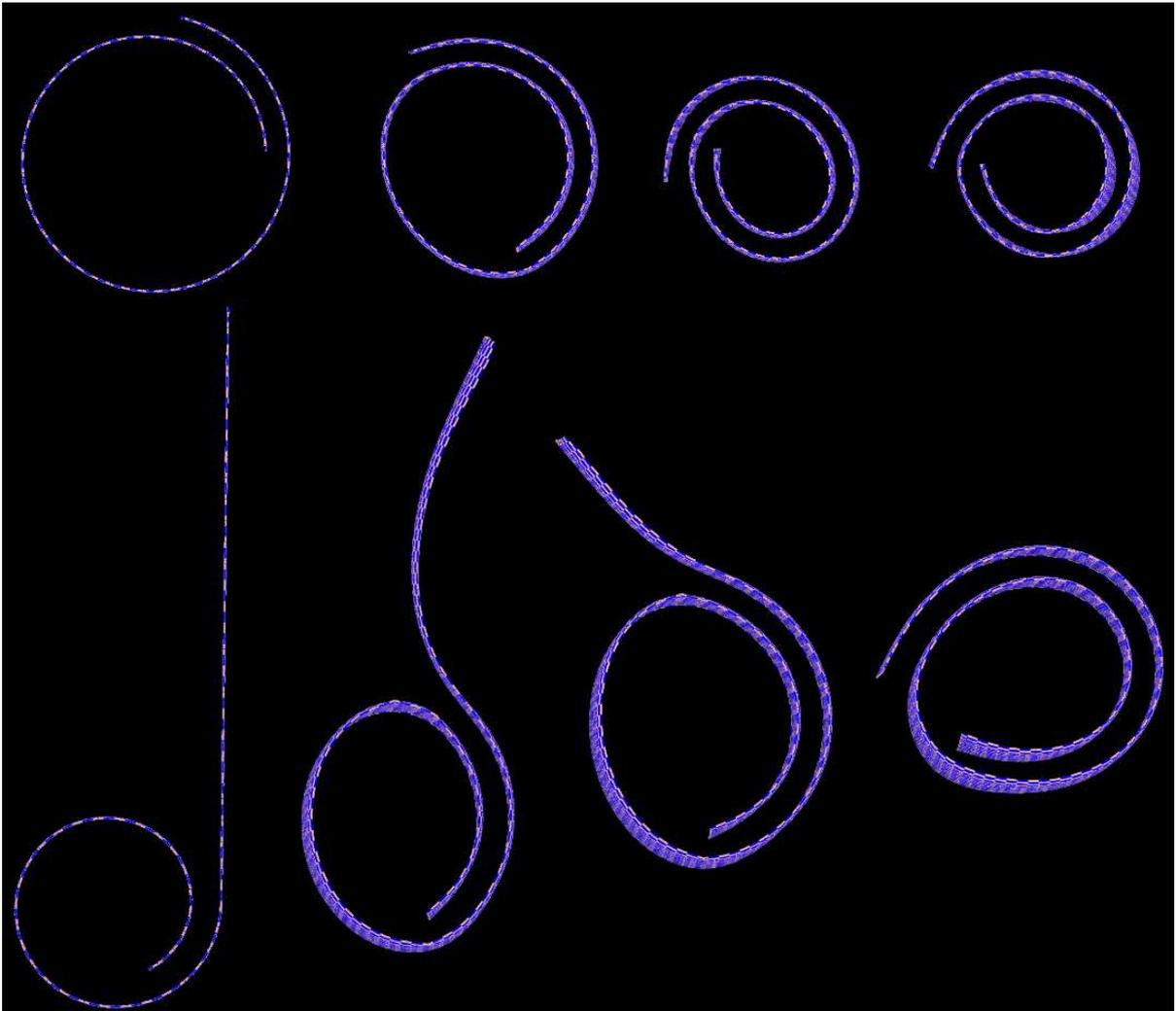


Figura 40: Passos da formação de nanorolos a partir de estruturas do tipo α acima e β abaixo.

3.6 Morfologia cônica

Em seu trabalho de 2003, Viculis et al¹⁶ publicou uma imagem de um nanorolo de carbono (Figura 41) em que notamos claramente uma geometria cônica do rolo, ao contrário das estruturas tubulares com as quais estamos lidando.

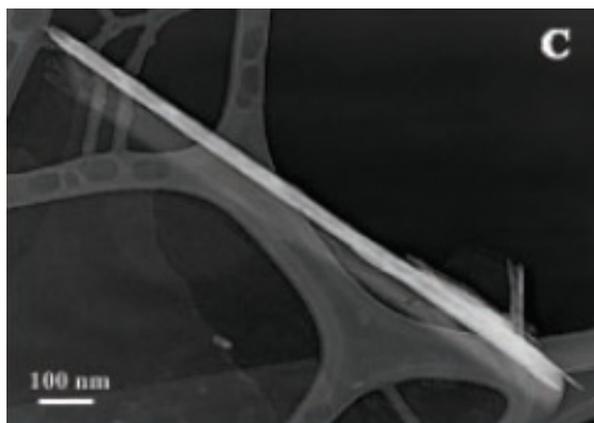


Figura 41: Nanorolo de carbono observado em laboratório.¹⁶

A fim de nos aprofundarmos nesta questão, realizamos várias dinâmicas a 5K com estruturas contendo da ordem de 20mil átomos enroladas com várias quiralidades diferentes. Observando a evolução destas estruturas, notamos que, dependendo da quiralidade da estrutura inicial era possível observar a geometria cônica como uma etapa intermediária da sua evolução, entretanto, essa geometria evoluía para uma geometria tubular e então um cone era novamente observado, mas com sua extremidade localizada no outro lado da estrutura. Isso se repetia, com a estrutura alternando entre a geometria cônica e tubular, ao passo que, a cada vez que o cone se formava ele era menos pronunciado, apresentando amortecimento na oscilação e indicando tendência assintótica à geometria tubular (Figura 42).

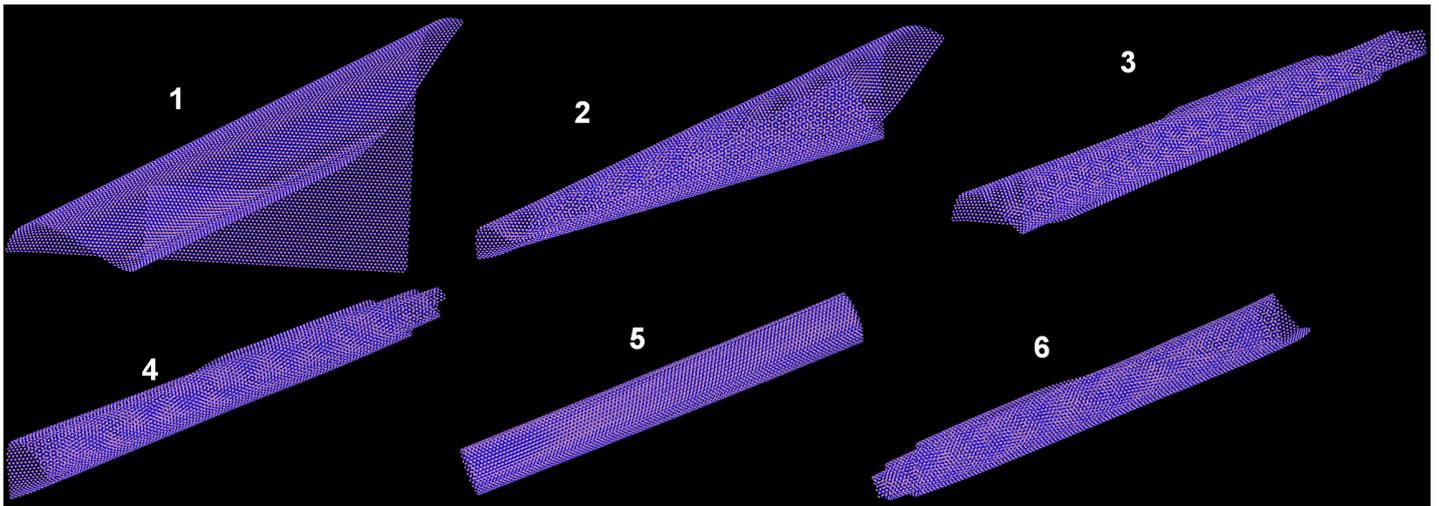


Figura 42: Passos da formação de um nanorolo passando pela geometria cônica.

Esta observação nos sugere a metaestabilidade ou a instabilidade da geometria cônica. Para averiguarmos tal possibilidade, congelamos a dinâmica em um momento em que o cone se apresentava claro e realizamos uma otimização de geometria, obtendo, como resultado, uma geometria tubular(Figura 43), confirmando que, sob as condições estudadas, a morfologia cônica não é a mais estável.

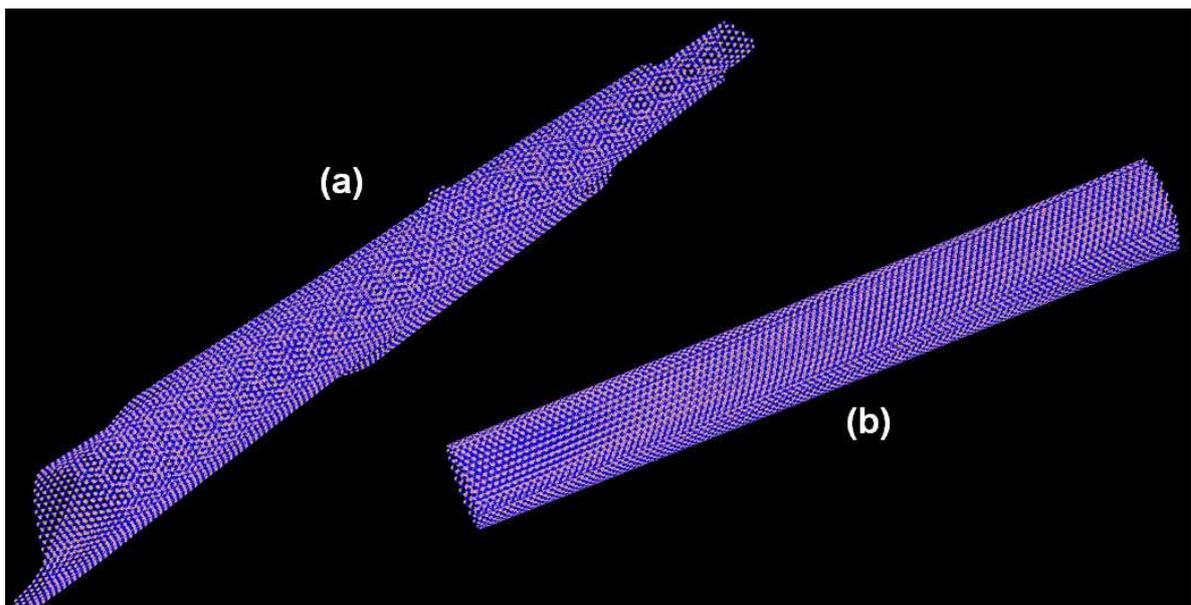


Figura 43: Estruras (a) antes e (b) depois da otimização de geometria.

Acreditamos que a geometria cônica seja encontrada experimentalmente por se tratar de estruturas com número muito grande de átomos, mais de dez vezes maiores que as por nós simuladas, o que pode, no caso de ela ser uma morfologia de fato metaestável, gerar grande aumento na profundidade do poço e evitar que a estrutura saia da configuração metaestável. Além disso, todas as estruturas por nós estudadas eram geradas a partir de monocamadas retangulares, o que não necessariamente é verdade em um ambiente experimental, podendo alterar os perfis de energia encontrados. Assim, é possível que, no caso por nós estudado a morfologia cônica seja metaestável ou até mesmo instável, enquanto que, quando se tratando de rolos multicamadas, de dimensões não-retangulares e podendo haver diferença no tamanho de cada folha, a morfologia cônica seja a de maior estabilidade para o sistema.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

4.1 Conclusões

Os cálculos feitos mostram que os nanorolos de nitreto de boro, de forma análoga aos de carbono, podem ser mais estáveis do que o plano correspondente. Esta estabilidade se reflete diretamente no diâmetro interno do nanorolo, uma vez que deve haver um delicado balanço entre a energia elástica que o plano adquire ao ser enrolado e a energia de van der Waals que decresce em função da interação entre camadas superpostas. Para valores muito grandes do diâmetro interno não há superposição alguma/suficiente de camadas do rolo para que haja o decréscimo necessário na energia de van der Waals a fim de atingir-se a estabilidade, enquanto que para valores muito pequenos do diâmetro interno, apesar de haver grande superposição entre camadas do rolo a energia elástica torna-se dominante e impede que haja estabilidade. Assim, encontramos um poço de potencial, cuja forma é dependente das dimensões da folha, que caracteriza um diâmetro de estabilidade máxima, em torno do qual o nanorolo pode atingir estabilidade mecânica superior à do plano correspondente.

Com relação às dimensões da folha a ser enrolada, notamos que para valores pequenos ambas as dimensões são relevantes na estabilidade, entretanto, logo que atingimos valores maiores (em torno de 40\AA para o caso analisado) a dimensão que se traduz no comprimento do nanorolo (H se $\theta=0^\circ$) deixa de ser relevante, enquanto que a outra dimensão, que se traduz no número de camadas superpostas do nanorolo (W se $\theta=0^\circ$), se mostra relevante mesmo para valores grandes. Isso sugere que sejamos capazes de encontrar nanorolos de comprimentos longos e que os casos por nós estudados, de nanorolos com comprimentos da ordem de nanômetros, são perfeitamente

extensíveis para os nanorolos com microns de comprimento sintetizados em laboratório. Além disso, o maior número de camadas superpostas aumenta a estabilidade do rolo porque esta estabilidade vem da interação de van der Waals entre tais camadas, que se torna determinante nesse caso.

Os nanorolos formados de nitreto de boro se mostraram mais estáveis do que seus equivalentes formados por carbono. Atribuímos isso ao fato de a ligação B-N apresentar caráter parcialmente iônico e isso se refletir em interações de van der Waals mais fortes. Também podemos atribuir isso à maior direcionalidade das ligações de carbono, devida exatamente ao seu caráter puramente covalente, que torna energeticamente mais custoso retirar a estrutura do plano.

O ângulo θ de enrolamento da folha, ou seja, a quiralidade do nanorolo, é outro fator relevante na estabilidade da estrutura final. Vimos que as estruturas mais estáveis a temperatura ambiente são as que apresentam morfologia zig-zag ($\theta=0^\circ$), enquanto que as estruturas armchair ($\theta=90^\circ$) se mostram metaestáveis. Já a estrutura quiral ($\theta=45^\circ$ no caso analisado) tende a evoluir para a estrutura zig-zag. A diferença de energia por átomo entre um nanorolo zig-zag e um nanorolo armchair é de aproximadamente 0,03kcal/mol.

Quando analisamos o caminho de enrolamento da folha, partindo das morfologias α , quando a folha é simultaneamente dobrada por ambas as extremidades, e β , quando a folha é dobrada a partir de uma das extremidades e a outra é mantida plana, notamos que dobrar a folha a partir de suas duas extremidades é menos custoso energeticamente do que manter uma das extremidades inicialmente plana. Isso porque a energia de van der Waals cai muito mais rapidamente na dinâmica de estruturas tipo α , apesar de elas apresentarem energia elástica maior.

Por último, mostramos que a morfologia cônica observada em laboratório (Figura 41), para o caso de uma folha retangular não é globalmente estável e um passo da dinâmica de formação se partimos de uma estrutura quiral. Acreditamos que esta morfologia tenha sido observada em laboratório pelo fato de os rolos gerados em laboratório serem formados a partir de folhas sobre cujas dimensões não há controle. Assim, são formados a partir de diferentes números de camadas, com dimensões não necessariamente retangulares e com camadas que pode apresentar dimensões diferentes entre si. Tendo isto em mente, é perfeitamente aceitável que os perfis de energia apresentados nesses casos sejam bastante distintos dos presentes nos casos por nós estudados.

4.2 Perspectivas

Nanorolos de carbono já foram sugeridos como possíveis nanoatuadores¹⁹ e como possíveis materiais para armazenamento de hidrogênio⁴⁷. Mostramos aqui que os nanorolos de nitreto de boro apresentam as mesmas características mecânicas favoráveis apresentadas pelos nanorolos de carbono, além de serem mais estáveis. Assim, acreditamos que essas estruturas também sejam bons candidatos para estas e outras possíveis aplicações em nanotecnologia.

Até o momento haviam sido previstas e encontradas nanoestruturas das mais diversas formas de nitreto de boro equivalentes às de carbono, como nanotubos, fulerenos e monocamadas hexagonais. Aqui apresentamos a previsão de mais uma destas estruturas análogas, que ainda não havia sido discutida na literatura. Esperamos que isso incentive grupos experimentais a buscar sua síntese.

Levando-se em conta os grandes avanços na síntese de nanorolos de carbono feitos por Xie *et al*²² e as rotas para a produção de monocamadas de nitreto de boro

desenvolvidas por Meyer *et al*³² e por Jin *et al*³³ acreditamos que o desenvolvimento de uma rota para a síntese de nanorolos de nitreto de boro esteja próximo. Possivelmente a substituição da monocamada de grafeno por uma monocamada de nitreto de boro no método de Xie *et al* pode ser um caminho para a obtenção de tais novas estruturas.

Lista de Figuras

Figura 1: Algumas estruturas de carbono. No sentido horário, grafeno, grafite, C60 e nanotubos de carbono.....	3
Figura 2: À esquerda imagem de microscopia eletrônica e, à direita, o modelo estrutural proposto por Bacon.....	4
Figura 3: Modelo proposto para a formação de estruturas híbridas com tubos concêntricos e rolos externos.....	5
Figura 4: (a) nanorolo; (b) nanotubo multicamada; (c) um defeito separando as duas morfologias em um tubo.....	5
Figura 5: Esquema do método proposto por Viculis <i>et al.</i>	6
Figura 6: Esquema do método proposto por Savoskin <i>et al.</i>	7
Figura 7 - Distribuição de elétrons no átomo de carbono.....	9
Figura 8 - Distribuição de elétrons no átomo de carbono com hibridização sp^2	9
Figura 9 - Distribuição eletrônica para os átomos de boro e de nitrogênio.....	9
Figura 10 - Distribuição eletrônica para os átomos de boro e de nitrogênio com hibridização sp^2	10
Figura 11 – Diferenças no empilhamento do BN e do grafite.....	11
Figura 12: À esquerda um nanotubo de carbono, à direita um nanotubo de BN, com átomos de boro em azul e átomos de nitrogênio em rosa.....	12
Figura 13 - Estruturas fechadas de BN.....	13
Figura 14 – Interação de estiramento de ligações.....	19
Figura 15 – Interação de distorção dos ângulos de ligação.....	21
Figura 16 - Interação de torção do ângulo diedral.....	22
Figura 17 - Interação de inversão.....	23

Figura 18: Folha aberta de hBN. A folha é enrolada em torno do eixo y' definido a partir do ângulo θ	31
Figura 19: Visão superior e lateral de nanorolos com $\theta=45^\circ$ do tipo (a) α e (b) β	32
Figura 20: Variação da estabilidade do rolo com seu diâmetro interno.....	33
Figura 22: Visão lateral do geometria do nanorolo com diâmetro interno próximo ao valor crítico em que a energia de van der Waals começa a decrescer.....	35
Figura 23: Comparação entre o comportamento de ΔE para duas folhas com valores diferentes de H	36
Figura 24: Comparação entre o comportamento de ΔE para duas folhas com valores diferentes de W	37
Figura 25: Visão lateral de nanorolos do tipo α formados com $\theta=0^\circ$ e diâmetro interno de 20\AA , à esquerda a partir de uma folha de $120\text{\AA}\times 150\text{\AA}$, à direita a partir de uma folha de $120\text{\AA}\times 120\text{\AA}$	38
Figura 26: Comparação entre a estrutura antes da otimização, à esquerda, e depois da otimização, à direita.....	39
Figura 27: Variação da estabilidade para nanorolos de BN e de carbono gerados a partir de uma folha com $W=107\text{\AA}$	39
Figura 28: Variação da estabilidade para nanorolos de BN e de carbono gerados a partir de uma folha com $H=30\text{\AA}$	40
Figura 29: Passos iniciais da evolução das estruturas com diâmetros maiores do que o valor crítico.....	42
Figura 30: Passos da evolução temporal de um nanorolo com diâmetro interno fora da região de estabilidade. Átomos de boro estão em rosa e átomos de nitrogênio em azul.	43
Figura 31: Evolução das estruturas com diâmetros maiores do que o valor crítico.....	43

Figura 32: Passos iniciais da evolução das estruturas com diâmetros correspondentes à região de estabilidade.	44
Figura 33: Evolução das estruturas com diâmetros correspondentes à região de estabilidade.	44
Figura 34: Visão lateral da evolução da geometria para rolos zig-zag na primeira linha, quiral na segunda e armchair na terceira. As imagens partem da configuração inicial e mostram a geometria a cada 50ps de simulação. Átomos de boro são mostrados em rosa e átomos de nitrogênio em azul.	45
Figura 35: Evolução do nanorolo quiral vista de cima. As imagens representam a configuração a cada 25ps de simulação.	46
Figura 36: Destaque para a extremidade do nanorolo quiral após 150ps de evolução. É possível notar que houve conversão para a forma zig-zag.	46
Figura 37: Evolução do ΔE total.	47
Figura 38: Evolução do ΔE de van der Waals.	48
Figura 39: Evolução do ΔE elástico.	48
Figura 40: Passos da formação de nanorolos a partir de estruturas do tipo α acima e β abaixo.	50
Figura 41: Nanorolo de carbono observado em laboratório.	51
Figura 42: Passos da formação de um nanorolo passando pela geometria cônica.	52
Figura 43: Estruras (a) antes e (b) depois da otimização de geometria.	52

Referências

-
- ¹ Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E., 1985, *Nature*, **318**, 6042, 162.
- ² Klein D. J., Schmalz T. G., Hite G. E., Seitz W. A., 1986, *JACS*, **108**, 6, 1301.
- ³ Disch R. L., Schulman J. M., 1986, *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 5-6, 465.
- ⁴ Haddon R. C., Brus L. E., Raghavachari K., 1986, *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 5-6, 459.
- ⁵ Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R., 1990, *Nature*, **347**, 354.
- ⁶ Iijima S., 1991, *Nature*, **354**, 7, 56.
- ⁷ Hamada N., Sawada S., Oshiyama A., 1992, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 10, 1579.
- ⁸ Baughman R. H., Zakhidov A. A., de Heer W. A., 2002, *Science*, **297**, 787.
- ⁹ de Heer W. A., 2004, *MRS Bulletin*, 281.
- ¹⁰ Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Gregorieva, and A. A. Firsov, 2004, *Science*, **306**, 666.
- ¹¹ Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K., 2009, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 1.
- ¹² Bacon R., 1960, *J. Appl. Phys.*, **31**, 283.
- ¹³ Zhang X. F., Zhang X. B., Van Tendeloo G., Amelinckx S., Op de Beeck M., 1993, *J Cryst Growth*, **130**, 3-4, 368.
- ¹⁴ Amelinckx S., Bernaerts D., Zhang X. B., Van Tendeloo G., Van Landuyt J., 1995, *Science*, **267**, 1334.
- ¹⁵ Tomaněk D., 2002, *Phys. B*, **323**, 86.
- ¹⁶ Viculis L. M., Mack J. J., Kaner R. B., 2003, *Science*, **299**, 1361.
- ¹⁷ Shioyama H., Akita T., 2003, *Carbon*, **41** 179.
- ¹⁸ Braga S. F., Coluci V. R., Legoas S. B., Giro R., Galvão D. S., Baughman R. H., 2004, *Nanoletters*, **4**, 5, 881.
- ¹⁹ Rurali R., Coluci V. R., Galvão D.S., 2006, *Phys. Rev. B*, **74**, 085414.
- ²⁰ Kohn W., 1999, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 5, 1253.
- ²¹ Savoskin M. V., Mochalin V. N., Yaroshenko A. P., Lazareva N. I., Konstantinova V. E., Barsukov I. V., Prokofiev I. V., 2007, *Carbon*, **45**, 2797.
- ²² Xie X., Ju L., Feng X., Sun Y., Zhou R., Liu K., Fan S., Li Q., Jiang K., 2009, *Nanoletters*, **9**, 7, 2565.
- ²³ Boulanger L., Andriot B., Cauchetier M., Willaime F., 1995, *Chem. Phys. Lett.*, **234**, 227.

-
- ²⁴ Zunger A., Katzir A., Halperin A., 1975, Phys. Rev. B, **13**, 5560.
- ²⁵ Rubio A., Corkill J. L., Cohen M. L., 1994, Phys. Rev. B, **49**, 7, 5081.
- ²⁶ Blase X., Rubio A., Louie S. G., Cohen M. L., 1994, Europhys. Lett., **28**, 5, 335.
- ²⁷ Chopra N. G., Luyken R. J., Cherrey K., Crespi V. H., Cohen M. L., Louie S. G., Zettl A., 1995, Science, **269**, 966.
- ²⁸ Goldberg D., Bando Y., Tang C., Zhi C., 2007, Adv. Mater., **19**, 2413.
- ²⁹ Jia J. F., Wu H. S., Jiao H., 2006, Phys. B, **381**, 90.
- ³⁰ Chen C. W., Lee M. H., Clark S. J., 2004, Nanotechnology, **15**, 1837.
- ³¹ Bar-Sadan M., Kaplan-Ashiri I., Tenne R., 2007, Eur. Phys. J. Special Topics, **149**, 71.
- ³² Meyer J. C., Chuvilin A., Algara-Siller G., Biskupek J., Kaiser U., 2009, Nanoletters, **9**, 7, 2683.
- ³³ Jin C., Lin F., Suenaga K., Iijima S., 2009, Phys. Rev. Lett., **102**, 195505.
- ³⁴ Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloë F., *Quantum Mechanics*, volume I, 2nd edition, John Wiley & Sons, p512.
- ³⁵ Sakurai J. J., *Modern Quantum Mechanics Revised Edition*, Addison-Wesley Publishing Company, p474.
- ³⁶ Kocbach L., Lubbad S., 2009, arXiv:0908.1540v1.
- ³⁷ Rappé A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., Goddard III W. A., Skiff W. M., 1992, J. Am. Chem. Soc., **114**, 25.
- ³⁸ Phillips J. C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E, Villa E., Chipot C., Skeel R. D., Kalé L., Schulten K., 2005, Journal of Computational Chemistry, **26**, 16, 1781.
- ³⁹ Yoke Khin Yap, 2009, *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures*, Springer.
- ⁴⁰ Verlet L., 1967, Phys. Rev., **159**, 98.
- ⁴¹ Verlet L., 1967, Phys. Rev., **165**, 201.
- ⁴² Hünenberger P. H., 2005, Adv. Polimer. Sci., **173**, 105.
- ⁴³ Hoover Wm. G., *Molecular Dynamics*, Springer-Verlag.
- ⁴⁴ Evans D. J., Holian, B. L., 1985, J. Chem. Phys., **83**, 8, 4069.
- ⁴⁵ Accelrys, *Materials Studio Release Notes, Release 4.1*, Accelrys Software, Inc.: San Diego, 2006.
- ⁴⁶ Pan Z. W., Dai Z. R., Wang Z. L., 2001, Science, **291**, 5510.
- ⁴⁷ Coluci V. R., Braga S. F., Baughman R. H., Galvão D. S., 2007, Phys Rev. B, **75**, 125404.