

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física 'Gleb Wataghin'

Dissertação de Mestrado

Moléculas orgânicas sobre superfícies metálicas: Uma investigação teórica

Gustavo Brunetto

Orientador: Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Varlei Rodrigues (IFGW - UNICAMP)

Prof. Dr. Vitor Rafael Coluci (CESET - UNICAMP)

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

Julho de 2009

*Este exemplar corresponde
- a redação final da dissertação de Mestrado defendida por Gustavo Brunetto e aprovada pela Comissão Julgadora.
BZA. 28/08/2009*

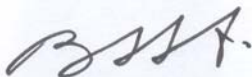
**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

B835m	Brunetto, Gustavo Moléculas orgânicas sobre superfícies metálicas : uma investigação teórica / Gustavo Brunetto. -- Campinas, SP : [s.n.], 2009. Orientador: Douglas Soares Galvão. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". 1. Nanotecnologia. 2. Simulação computacional. 3. Microscopia de tunelamento de elétrons. 4. Dinâmica molecular. 5. Polímeros. 6. Métodos bio-inspirados. I. Galvão, Douglas Soares. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título. (vsv/ifgw)
-------	---

- **Título em inglês:** Organic molecules on metallic surfaces: a theoretical investigation
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Nanotechnology
 - 2. Computational simulation
 - 3. Scanning tunneling microscopy
 - 4. Molecular dynamics
 - 5. Polymers
 - 6. Bio-inspired methods
- **Área de concentração:** Física
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Douglas Soares Galvão
 - Prof. Vitor Rafael Coluci
 - Prof. Varlei Rodrigues
- **Data da defesa:** 08-07-2009
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **GUSTAVO BRUNETTO – RA 016243** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 08 / 07 / 2009.

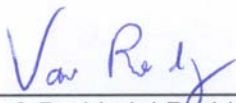
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Douglas Soares Galvão - Presidente da Comissão Julgadora
DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Vitor Rafael Coluci – FT – UNICAMP



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

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que permitiram a realização e a conclusão deste trabalho:

- aos dois companheiros de laboratório, por muito tempo, Fernando Sato e Bruno Martins, que me acompanharam desde a época de iniciação científica, sempre me apoiando e me ensinando muito;
- ao Prof. Dr. Douglas Galvão que também sempre deu apoio e abriu novas oportunidades, ajudando-me com toda a sua experiência, tendo muita paciência e sabendo esperar até que este trabalho fosse concluído;
- ao Prof. Varlei, por toda contribuição de forma positiva e enriquecedora que fez a este trabalho e à minha formação;
- aos meus pais, Edna e Carlos, que sempre me ajudaram e nos momentos mais difíceis, souberam me confortar e me fortalecer, fazendo com que eu tivesse força para superar as dificuldades;
- a CAPES e FAPESP pelo auxílio financeiro;
- a minha namorada, Patrícia, pelo grande incentivo e força durante todo o tempo;
- a todos que me ajudaram a concluir este trabalho.

Resumo

Recentemente, a primeira nanoroda molecular foi caracterizada a partir de experimentos com o microscópio de tunelamento eletrônico (STM). Foi demonstrado que a molécula de hidrocarboneto ($C_{44}H_{24}$) especificamente desenhada poderia rolar sobre a superfície de cobre ao longo da direção [110] da superfície. A molécula consiste em duas rodas baseadas no grupo *tritycene* as quais são conectadas por um eixo. Nós reportamos um estudo teórico da simulação desse processo. Usamos métodos *ab initio* (DMol³) e de dinâmica molecular clássica (UFF). Consideramos diferentes orientações cristalográficas ([111], [110], e [100]) para a superfície de cobre, a fim de determinar como estas diferentes orientações afetam o processo de rolamento molecular. Nossos resultados estão em boa acórdância com os dados experimentais disponíveis. As simulações mostraram que o mecanismo de rolamento só é possível para a direção [110]. Para as outras direções ([111] e [100]) a superfície é muito suave e não pode prover o torque necessário para o processo de rolamento. Para estes casos a molécula somente desliza (movimento de translação), sem rolar quando interage com a ponta do microscópio. Para a direção [110] a separação espacial entre as colunas de cobre é suficiente para travar a molécula e criar um torque. Além da superfície correta, a posição relativa da molécula sobre a superfície é muito importante. A molécula deve estar com seu eixo principal paralelo à direção [110]. Este efeito de comensurabilidade, entre a molécula e a superfície, é similar a difusão seletiva na superfície recentemente observada para outras classes de moléculas orgânicas. Os perfis experimentais observados para o empurramento, puxamento e rolamento também podem ser explicados em termos destas características geométricas entre a molécula e as diferentes direções cristalográficas do cobre.

Abstract

Recently, the first molecular nanowheel was characterized with scanning tunneling microscope experiments. It was demonstrated that a specifically designed hydrocarbon molecule ($C_{44}H_{24}$) could roll over a copper substrate along the [110] direction of a surface. The molecule consists in two wheels based on two triptycene groups which are connected by an axle. We report a theoretical study of the simulations of this process. We used ab initio (DMol³) and classical molecular dynamics methods (UFF). We have considered different crystallographic orientations ([111], [110], and [100]) for the copper surface, in order to determine how these different orientations affect the molecular rolling processes. Our results are in good agreement with the available experimentally data. The simulations showed that the rolling mechanism is only possible for the [110] direction. For the others directions ([111] and [100]) the surfaces are too smooth and cannot provide the necessary torque to the rolling process. For these cases the molecule just slides (translational movement), without rolling when interact with the STM tip. For the [110] direction the spatial separation among rows of copper atoms is enough to trap the molecule and to create a torque. Besides the correct surface the relative position of the molecule on the surface is very important. The molecule should be with its main axis in the parallel direction to [110]. This commensurability effect, between the molecule and the surface, is similar to the surface selective diffusion recently observed for other classes of organic molecules. The experimental observed pushing, pulling, and rolling profiles can also be explained in terms of these geometrical features between the molecule and the different Cu crystallographic directions.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Nanotecnologia	1
1.2	Microscópio de Tunelamento Eletrônico	4
1.3	Manipulação de Moléculas Orgânicas com STM	11
1.4	Sistemas Bio-Inspirados	15
2	Simulação de Sistemas Moleculares	17
2.1	Dinâmica Molecular	18
2.1.1	Simulação Clássica	18
2.1.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	20
2.1.3	Algoritmos de Integração Temporal	23
2.1.4	<i>Ensembles</i> Estatísticos	27
2.1.5	Otimização de Geometria	31
2.2	Campos de Força	31
2.2.1	Campo de Força Universal	34
3	A Primeira Roda Molecular	39
3.1	Rolamento de uma roda molecular em escala atômica	39
3.2	Simulação da molécula isolada	47

3.3	Interação da Molécula com a Superfície	53
3.4	Processo de Rolamento	63
3.5	Discussões e Conclusões	71
4	Design de Polímeros Condutores utilizando o bioinspirado Sistema de Formigas	75
4.1	Introdução	75
4.2	Sistema de Formigas	78
5	Conclusões e Perspectivas	92

Lista de Figuras

1.1	Representação da função de onda de um elétron que pode tunelar uma barreira de potencial quadrada de largura α . Figura adaptada da referência [1]. . . .	5
1.2	Representação simplificada de um STM. Em amarelo está representada a ponta do STM que durante os experimentos trabalha a uma distância de aproximadamente $10\text{\AA}$. A tensão de BIAS é aplicada entre a ponta e a superfície a fim de direcionar a corrente de tunelamento. Figura adaptada da referência [1].	6
1.3	Representação esquemática do STM ajustado para trabalhar em modo corrente constante. Figura adaptada da referência [2].	7
1.4	Esquema mostrando o modo de manipulação lateral. É criado um potencial repulsivo entre a ponta e o átomo adsorvido na superfície, de forma que com a aproximação da ponta, o átomo adsorvido salta entre sítios vizinhos da superfície, a fim de se afastar da ponta. Figura adaptada da referência [2]. .	10
1.5	Esquema mostrando o modo de manipulação vertical. Através de um pulso de voltagem o átomo adsorvido é transferido para a ponta, que é reposicionada sobre a superfície e um novo pulso de voltagem transfere o átomo para a nova posição desejada. Figura adaptada da referência [2].	11

1.6	Em A e em B temos a imagem de STM da molécula VL nas orientações não-rotacionada e rotacionada, respectivamente. Em C e em D a representação da molécula sobre a superfície, mostrando como os hidrogênios das “pernas” se encaixam na superfície de Cu(110), permitindo ou não a difusão da molécula. Figura retirada da referência [3].	14
2.1	Representação dos termos considerados para a descrição da interação interatômica utilizada no UFF.	36
3.1	Representação esquemática da molécula composta por duas rodas ligadas por um eixo de carbono, em destaque em vermelho. Na figura não estão representados os átomos de hidrogênio, porém estes foram considerados nos cálculos.	41
3.2	Imagem de STM de uma única molécula depositada sobre a superfície de Cobre(110)	41
3.3	Em [A] a representação da célula unitária do Cobre. Em [B] a direção de clivagem utilizada para se obter a superfície de Cobre($\bar{1}10$). Em [C] o resultado da clivagem, com as principais distâncias entre os átomos de cobre adjacentes, que compõem a célula unitária clivada e em [D] uma visão superior da superfície Cu(110), mostrando as principais distâncias entre os átomos de cobre e a direção cristalográfica $[110]$	43
3.4	Definição do ângulo ϕ formado entre o eixo principal da molécula e a direção $[110]$ da superfície de cobre. Nesta representação da molécula não estão sendo mostrados os hidrogênios.	44
3.5	Imagem de STM obtida após a deposição das moléculas sobre a superfície de cobre clivada na direção $[\bar{1}10]$. Figura retirada da referência [4].	44

3.6	Esquema da montagem realizada, mostrando a aproximação da ponta e qual é o movimento esperado da molécula, representada pelas setas em amarelo. .	45
3.7	Imagem de STM de duas moléculas depositadas sobre a superfície de Cobre(110). Estas são as direções que se encontra a maior parte das moléculas depositadas. Figura retirada da referência [4].	45
3.8	A coluna à esquerda mostra imagens de STM da molécula depositada sobre a superfície de Cobre(110). As setas em branco representam o sentido da manipulação realizada na molécula. À direita estão representados os sinais coletados durante as diversas manipulações efetuadas.[A] As curvas I e II mostram a corrente de feedback do STM para a translação da molécula. A curva III mostra o sinal coletado durante o rolamento da molécula. [B] Sinal da translação da molécula, na posição B . [C] Sinal coletado durante a translação da molécula na direção indicada pela seta branca na figura. Adaptado da referência [4]. .	46
3.9	Principais dimensões utilizadas para a caracterização da molécula. L representa o comprimento da molécula e D representa a distância entre duas pernas adjacentes que compõem cada roda. Em (<i>a</i>) e em (<i>b</i>) a molécula na configuração “torcida” nas visões lateral e frontal, respectivamente. Em (<i>c</i>) e em (<i>d</i>) a molécula na configuração “eclipsada” nas visões lateral e frontal, respectivamente.	48
3.10	Em [A] a representação dos últimos orbitais ocupados e em [B] dos primeiros orbitais não ocupados.	52

3.11	[A] Comportamento da energia total do sistema durante uma simulação efetuada a uma temperatura de $T=2K$, utilizando um <i>ensemble</i> Canônico (NVT), da molécula colocada inicialmente na configuração eclipsada sobre a superfície $Cu[\bar{1}10]$. [B] As mesmas condições de simulação, porém agora com a molécula na configuração alinhada.	55
3.12	Snapshots da dinâmica da molécula sobre a superfície de Cobre(110). Em [A] o instante inicial da simulação. Em [B] e [C] os instantes em que a molécula rotaciona uma das rodas em direção à superfície. Em [D] e [E] os instantes em que as duas rodas da molécula estão na mesma orientação. Em [F] o instante final e a configuração mais estável do sistema.	56
3.13	[A] Representação esquemática de como a molécula é rotacionada sobre as superfícies de cobre; a molécula é colocada sobre a superfície de cobre e então rotacionada segundo um eixo de rotação colocado no centro da molécula.[B] Potencial de interação entre a rotação molécula para as 3 superfícies de cobre utilizadas.	57
3.14	Gráfico mostra a superfície de energia de rotação da molécula sobre a superfície. Os círculos mostram as posições iniciais que a molécula foi colocada e as setas indicam para qual mínimo (A,B ou C) o sistema evoluiu após a otimização da geometria. O quadro especifica exatamente as orientações iniciais e finais para cada um dos casos.	59

3.15	Gráfico da energia de interação entre a molécula e a superfície. A curva contínua (vermelha) e a curva tracejada (verde) representam as energias referente à translação da molécula segundo uma direção paralela à orientação [110] do cobre, com a molécula posicionada na posição A e B , respectivamente. A curva pontilhada (azul) representa a energia de interação para a translação da molécula na posição A sobre a superfície Cu[110]. As curvas em amarelo e em roxo representam a translação sobre as superfícies de Cobre [111] e [100], respectivamente.	61
3.16	Direções das translações realizadas com a molécula a fim de determinar como a molécula interage com a superfície em diferentes direções de translação e diferentes orientações da molécula. As setas indicam o sentido da translação.	62
3.17	Vista traseira do sistema ponta-molécula-superfície utilizado em nossas simulações. A figura mostra a geometria da ponta utilizada. Observe que a ponta cobre utilizada se estende por todo o comprimento da molécula.	64
3.18	A) Snapshot de um dos primeiros instantes, onde a ponta se aproxima da molécula, B) momento exato do rolamento da molécula. A ponta impulsiona a parte superior da molécula e a parte inferior se encaixa entre duas fileiras de átomos de cobre na superfície, C) final do processo de rolamento, onde a molécula encontra-se transladada de $\sim 7\text{\AA}$ a frente da sua posição inicial, D) gráfico (adaptado da referência [4]) com o perfil do sinal coletado experimentalmente, destacando o momento do rolamento em que, possivelmente, o sinal foi coletado.	67

3.19	Snapshot da interação da ponta de STM com a molécula sobre uma superfície que não há espaço suficiente para que ocorra o encaixe dos átomos da molécula entre as colunas de átomos de cobre. Neste caso a ponta apenas translada a molécula.	69
3.20	Snapshot do momento em que a ponta do STM passa sobre a molécula, provocando seu rolamento. Observe que uma das “pernas” da molécula consegue se encaixar no poço de potencial existente entre suas colunas de cobre, criando um ponto fixo, permitindo a aplicação de um torque pela ponta do STM. . .	69
3.21	Comportamento da energia total do sistema durante uma simulação efetuada a uma temperatura de $T=10K$, utilizando um <i>ensemble</i> canônico (NVT), da molécula colocada como se estivesse na metade de um rolamento completo em torno de seu eixo principal, sobre a superfície $Cu[1\bar{1}0]$	70
3.22	Sequência de snapshots mostrando a evolução temporal da molécula. Em [A] tem-se a molécula como se estivesse na metade do processo de rolamento. De [B] a [E] está representado a evolução do sistema, mostrando que a orientação final da molécula é a orientação A	71
4.1	Possíveis unidades monoméricas estruturais que compõem as ligas de polianilina.	77

4.2	Modo esquemático de como as formigas reais determinam percursos de menor distância. A) Possíveis caminhos que podem ser seguidos pelas formigas, um com maior e um outro com menor comprimento. B) formigas no ponto D de decisão; algumas formigas escolhem o caminho por H (maior), e outras, por C(menor). A escolha é aleatória; C) Como, em geral, as formigas se movem aproximadamente com velocidade constante, as formigas que escolheram o caminho menor, atingem o ponto oposto de decisão mais rápido do que aquelas que escolheram o caminho maior. A quantidade de feromônio (τ) se acumula numa taxa maior no caminho mais curto. As formigas tendem a escolher o caminho onde a quantidade do feromônio é mais forte, mas experimentam também pequenas variações, o que permite que rapidamente uma trilha de menor percurso se estabeleça. Adaptado da referência [5].	80
4.3	Disposição das cidades utilizadas como teste para o problema do Caixeiro Viajante [6].	81
4.4	As linhas mostram o menor caminho, encontrado pelas formigas, que passa pelas 51 cidades [6].	81
4.5	Polímero utilizado para o teste do algoritmo de formigas. Neste caso o anel (2) pode rotacionar em torno do eixo que o corta, determinando o ângulo α , medido em relação ao anel (1). Da mesma forma, o anel (3) pode girar em torno do mesmo eixo, determinando o ângulo β , agora medido em relação ao anel (2)	83

4.6	Representação da superfície de energia de formação para o polímero composto de três anéis de benzeno. Em A o instante inicial da simulação. As formigas estão representadas por círculos pretos. Em B um dos instantes finais da simulação. As linhas em branco representam as trilhas criadas pelas formigas durante a exploração do espaço de fase.	84
-----	---	----

Capítulo 1

Introdução

1.1 Nanotecnologia

A possibilidade de interagir com um único átomo tem desafiado os cientistas desde o começo do século 20, quando os componentes básicos da estrutura atômica foram descobertos. O desenvolvimento da mecânica quântica fornecia uma descrição teórica do comportamento dos átomos e elétrons. As investigações experimentais ganharam uma grande ferramenta a partir da invenção do microscópio de tunelamento eletrônico (STM) em 1982 [7]. Através deste equipamento tornou-se possível a visualização e a manipulação de átomos e moléculas adsorvidos em superfícies condutoras. O desenvolvimento do microscópio forneceu um avanço na manipulação de átomos e moléculas, permitindo a construção de estruturas em escala atômica.

Quando o experimento é realizado a baixas temperaturas, a capacidade de manipulação dos átomos e moléculas pequenas é ampliada. Com o aumento da capacidade de manipulação, torna-se possível a manipulação de moléculas grandes e a modificação seletiva de graus de liberdade internos destas moléculas [8]. Experimentos realizados com moléculas

mostraram diversos fenômenos físicos, eletrônicos e químicos interessantes. Estes e novos estudos permitem um melhor entendimento das propriedades eletrônicas e mecânicas de sistemas moleculares [9].

A habilidade de manipulação em escala atômica traz um grande avanço no desenvolvimento de novas áreas, como a construção de dispositivos eletrônicos em escala atômica, a manipulação de proteínas e outras moléculas biológicas [10] e até mesmo a fabricação de máquinas em escala atômica, com propriedades mecânicas desenhadas para cada determinada aplicação [11, 12, 13].

A capacidade em manipular moléculas tem aplicação no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e mecânicos. Porém o desenvolvimento destes dispositivos requer a existência de uma classe de moléculas que possibilite a construção dos dispositivos. Para a construção de dispositivos eletrônicos ou nano-máquinas com propriedades mecânicas, moléculas especiais precisam ser projetadas e sintetizadas. Neste ponto, novas técnicas de síntese química tem evoluído bastante, e estas novas técnicas tem sido utilizadas para a construção desta nova classe de moléculas [14].

Moléculas orgânicas adsorvidas em superfícies apresentam propriedades interessantes como, por exemplo, auto-organização [15, 16], propriedades óticas não lineares e retificação de corrente. Estas propriedades mostram-se promissoras para aplicações tecnológicas como dispositivos opto-eletrônicos [13], eletrônica molecular [12], nano-máquinas e bio-sensores em escala nanométrica [11].

As propriedades de adsorção de moléculas orgânicas complexas são muito pouco conhecidas. As características do processo de adsorção e o ordenamento de moléculas orgânicas complexas sobre superfícies dependem do material que compõem o substrato e também da orientação cristalográfica da superfície [15, 17, 18]. O processo de adsorção é determinado por um delicado balanço entre as interações molécula-substrato e molécula-molécula. As

principais interações envolvidas neste tipo de processo são interações não covalentes, como van der Waals [19, 20] e pontes de hidrogênio [21].

A interação entre os grupos funcionais localizados nas extremidades das moléculas causam uma interação seletiva, levando a auto-organização das moléculas em nano-estruturas bem ordenadas [16]. Determinadas superfícies, como por exemplo as de Au(110), geralmente sofrem reconstrução quando em contato com as moléculas orgânicas. Entretanto, o modo como as moléculas orgânicas reconstroem a superfície é diferente do modo como menores adsorbatos, como NO , CO e N_2 , por exemplo, a reconstroem [22]. A reconstrução por moléculas pequenas geralmente ocorre com a transferência de carga entre a molécula e o substrato. Já no caso das moléculas orgânicas, a reconstrução se dá principalmente através da atuação de forças covalentes [23].

A investigação de moléculas orgânicas sobre superfícies requer que o método escolhido não utilize grandes doses de radiação no momento da coleta de informações. Radiações de alta energia poderiam destruir as moléculas orgânicas, pois são muito frágeis [2]. O método que se mostrou mais apropriado para estudar este tipo de sistema é o STM. Outros métodos como o microscópio de varredura eletrônica (SEM), espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS), microscópio de infra-vermelho (FTIR) [2] utilizam radiações com energia suficiente para fragmentar moléculas orgânicas durante a medida. O STM é o método mais indicado por possuir a capacidade de fornecer informações de átomos e moléculas individualmente, por apresentar a habilidade de manipular átomos e moléculas com boa precisão. Na seção seguinte apresentaremos de maneira sucinta o modo de funcionamento de um STM e as suas principais características de manipulação.

1.2 Microscópio de Tunelamento Eletrônico

A habilidade do microscópio de tunelamento eletrônico (STM) de baixa temperatura em manipular átomos e construir nano-estruturas com precisão atômica pode ser estendida para a manipulação de moléculas orgânicas grandes e modificar seletivamente os seus graus de liberdade internos [2]. Experimentos realizados com esta classe de moléculas revelaram propriedades físicas e químicas interessantes. Estes novos resultados permitem uma compreensão maior sobre a eletrônica quântica do sistema molecular e fornece informações importantes sobre propriedades conformacionais e mecânicas destas moléculas complexas [17].

Desde a invenção do microscópio de tunelamento eletrônico (STM) em 1983 por Binnig e Rohrer [24] e do microscópio de força atômica [25] a duas décadas atrás, estes instrumentos têm se mostrado como os mais importantes na investigação do mundo nanométrico. Estes dispositivos têm sido usados para a fabricação e manipulação de estruturas desde 100nm até estruturas com dimensões atômicas. Vamos apresentar de maneira simples um modelo do funcionamento básico de um STM [26, 27].

Na técnica de uso do STM, o principal fenômeno quântico envolvido é o tunelamento de elétrons entre dois eletrodos (**I** e **III**) separados por uma fina barreira de potencial **II**, como mostrado na figura 1.1. A ideia é colocar uma ponta fina de metal muito próxima ($<10\text{\AA}$) de uma superfície condutora, como ilustrado na figura 1.2. Quando se cria uma diferença de potencial entre a ponta e a superfície metálica, através da aplicação de uma voltagem (denominada *bias*), elétrons podem tunelar através do espaço existente entre a ponta e a amostra e dessa forma produzir uma corrente, denominada corrente de tunelamento. Esta corrente, geralmente da ordem de 10pA a 10nA, apresenta uma dependência exponencial em função da distância entre a ponta e a superfície, de forma que pequenas variações nesta distância geram sensíveis mudanças no valor da corrente. Isto permite uma resolução em

nível atômico da superfície e/ou partícula sobre a superfície de interesse.

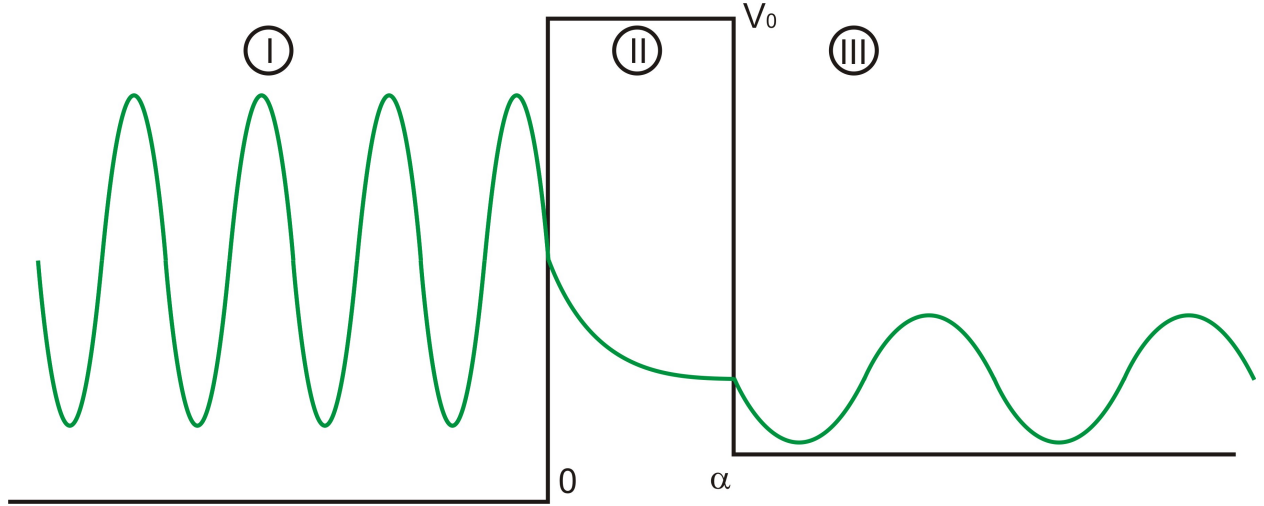


Figura 1.1: Representação da função de onda de um elétron que pode tunelar uma barreira de potencial quadrada de largura α . Figura adaptada da referência [1].

Durante a aquisição de uma imagem, a ponta percorre a superfície usando um elemento x - y piezelétrico. A utilização de um piezo permite que a ponta possa ser movimentada lateralmente com uma precisão da ordem de $0.01\text{\AA}$. Quando se ajusta o STM para se operar de forma que a corrente de tunelamento seja sempre constante, ocorre o ajuste da altura da ponta em relação à superfície, figura 1.3, a cada passo dado lateralmente, permitindo desta forma obter informações sobre a estrutura eletrônica da superfície e/ou partículas. Devido a este fato, os experimentos de STM utilizam superfícies condutoras, a fim de facilitar a aquisição de informações pela ponta. O sinal resultante do controle da altura da ponta é convertido em uma imagem. A partir das informações dos ajustes das alturas para cada posição da ponta é possível construir a topografia do sistema em estudo.

A rugosidade da superfície, medida pela ponta do STM, é definida como a diferença entre a maior e a menor distância entre a ponta e o substrato [1], a fim de se manter sempre um valor de corrente constante, pré-determinado. Devido à dependência exponencial da corrente

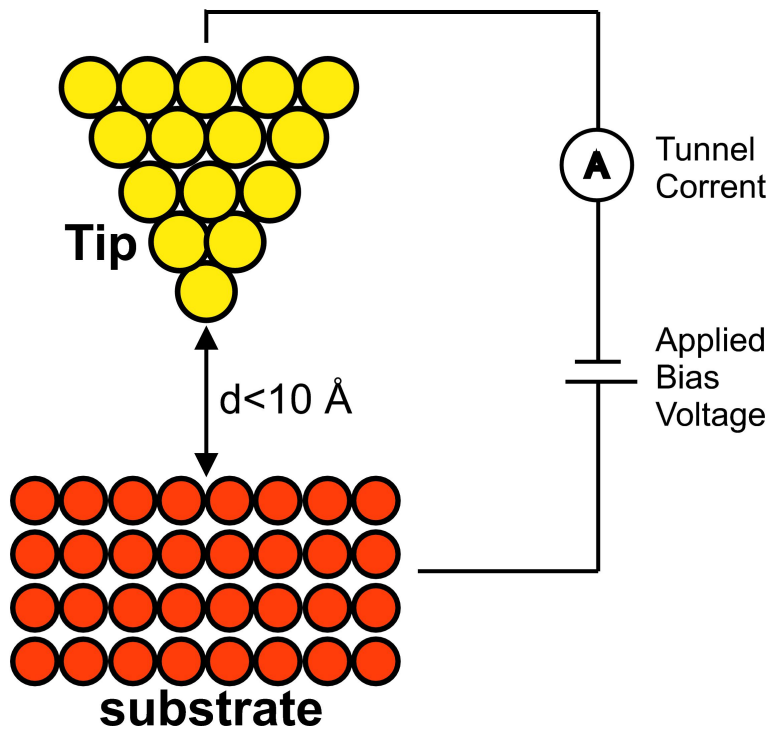


Figura 1.2: Representação simplificada de um STM. Em amarelo está representada a ponta do STM que durante os experimentos trabalha a uma distância de aproximadamente $10\text{\AA}$. A tensão de BIAS é aplicada entre a ponta e a superfície a fim de direcionar a corrente de tunelamento. Figura adaptada da referência [1].

de tunelamento com a distância entre a ponta e o substrato, este aparato permite uma alta resolução vertical da superfície. Combinado com a alta acuracidade de posicionamento da ponta paralelamente à superfície, imagens de superfícies com rugosidade da ordem de $0.01\text{\AA}$ podem ser obtidas [1]. Detalhes da superfície podem ser facilmente, e se a montagem experimental é estável o suficiente, pode-se obter imagens com resolução atômica.

Como uma primeira aproximação para a explicação do funcionamento do STM, utilizaremos o problema padrão de um elétron, com uma dada energia E , se aproximando de uma barreira quadrada de potencial finito V_0 ($E < V_0$), como mostrado na figura 1.1.

Para calcular a corrente de tunelamento, inicialmente precisamos calcular a probabilidade

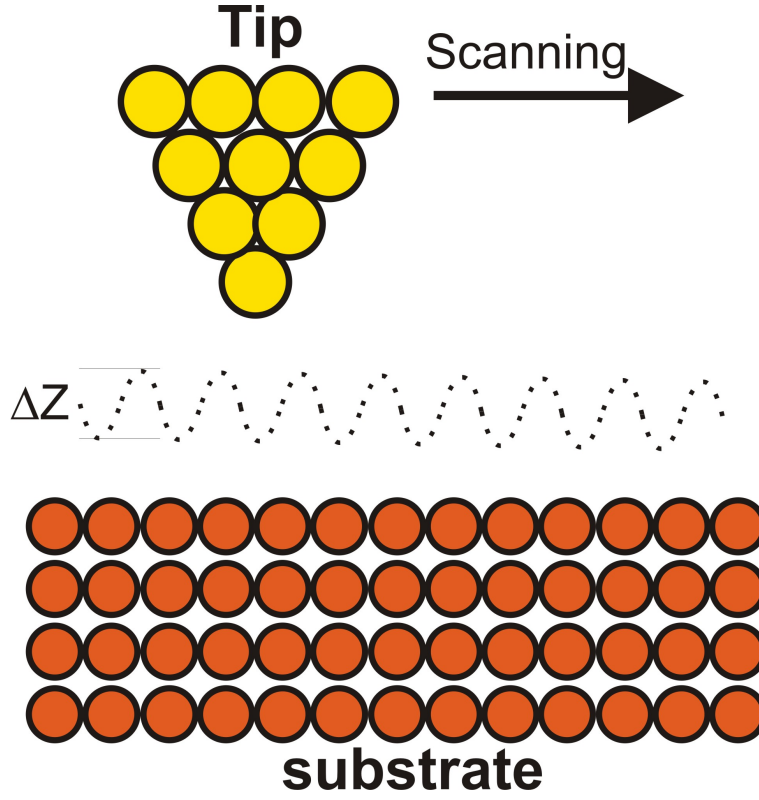


Figura 1.3: Representação esquemática do STM ajustado para trabalhar em modo corrente constante. Figura adaptada da referência [2].

do elétron tunelar a barreira de potencial. Para este cálculo utilizaremos a equação 1.1 de Schrödinger independente do tempo em uma dimensão.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (1.1)$$

Admitindo que a energia do elétron incidente seja menor do que a altura da barreira de potencial V_0 , a solução da função de onda pode ser escrita para cada uma das regiões **I**, **II** e **III**, indicadas na figura 1.1.

$$\Psi_1 = e^{ikx} + Re^{-ikx} \quad (1.2)$$

$$\Psi_2 = Ae^{\omega x} + Be^{\omega x} \quad (1.3)$$

$$\Psi_3 = Te^{iqx} \quad (1.4)$$

Onde as constantes k , ω e q relacionam a energia do elétron incidente com a energia de cada uma das regiões.

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (1.5)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (1.6)$$

$$q = \sqrt{\frac{2m(E - V_1)}{\hbar^2}} \quad (1.7)$$

Os coeficientes R, T, A, B são determinados a partir das condições iniciais e de contorno e da condição de que a função de onda e suas derivadas devem ser contínuas nas interfaces entre as regiões **I-II** e **II-III**.

Agora podemos tomar a definição da densidade de corrente (j), segundo a equação 1.8.

$$j = \frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) \quad (1.8)$$

A partir da definição da equação 1.8 podemos calcular a probabilidade de que o elétron passe pela barreira de potencial, através da razão entre a densidade de corrente incidente pela densidade de corrente que atravessa a barreira, como apresentado nas equações 1.9 e 1.10.

$$D = \frac{j_{III}}{j_I} \quad (1.9)$$

$$D = \frac{(2\omega)^2 k q}{\omega^2(k+q)^2 + (\omega^2 + q^2)(\omega^2 + k^2) \sinh(\omega\alpha)} \quad (1.10)$$

Quando o modelo é utilizado para descrever uma junção do STM, a altura da barreira é da ordem da função trabalho da superfície e a largura da barreira corresponde a distância entre a ponta e a amostra. Para barreiras da ordem de 4 eV de altura e 5Å de largura, que corresponde a valores geralmente encontrados na prática [28]. A partir dessas considerações é possível mostrar que o termo $\sinh$ da equação 1.10 predomina, então podemos aproximar a probabilidade de transição através da equação 1.11.

$$D \approx e^{-2\omega\alpha} \quad (1.11)$$

Analisando o coeficiente de transmissão $\mathbf{D}$, com as aproximações devidas, notamos que o fenômeno do tunelamento é muito sensível à largura e a altura da barreira de potencial.

Além da incrível habilidade do STM de coletar informações da estrutura eletrônica de átomos e moléculas sobre superfícies, é possível utilizá-lo para a manipulação, através da forte interação existente entre a ponta e átomos ou moléculas depositados sobre a superfície [29]. Através da manipulação do microscópio em diferentes regimes de tunelamento, isto é, ajustando-se a corrente e/ou voltagem de tunelamento, que determinam a distância entre a ponta e a superfície, é possível colocar o microscópio no modo onde há um aumento na interação (modo de manipulação) ou ajustá-lo para o modo de observação, onde a ponta não exerce influência significativa nos processos que ocorrem na superfície, como a difusão de uma molécula [2], por exemplo.

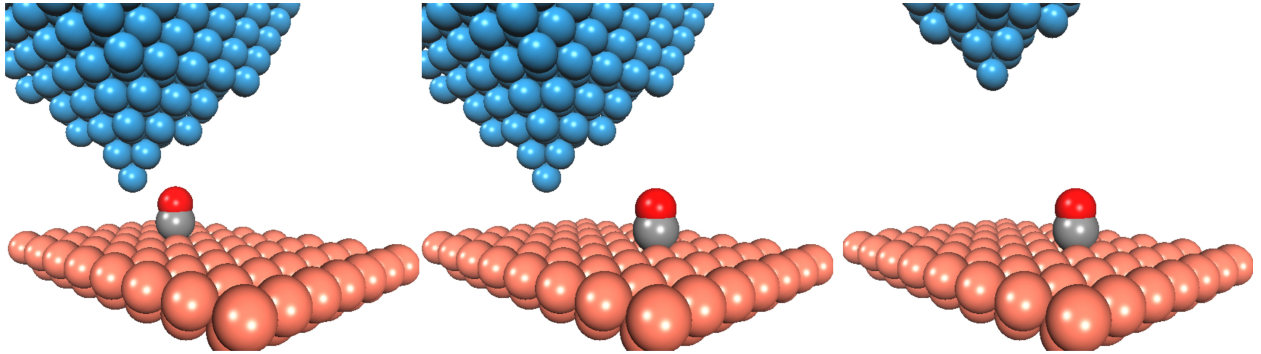


Figura 1.4: Esquema mostrando o modo de manipulação lateral. É criado um potencial repulsivo entre a ponta e o átomo adsorvido na superfície, de forma que com a aproximação da ponta, o átomo adsorvido salta entre sítios vizinhos da superfície, a fim de se afastar da ponta. Figura adaptada da referência [2].

O mecanismo envolvido na manipulação por STM de átomos e pequenas moléculas compreende basicamente dois modos de manipulação: a manipulação lateral e a manipulação vertical [2, 30]. No modo de manipulação lateral, a interação entre a ponta e a amostra é utilizada para move-la lateralmente sobre o substrato. Este modo pode ser obtido de duas maneiras: *(a)* através da criação de um fraco potencial atrativo entre o átomo adsorvido sobre a superfície e a ponta, então o átomo adsorvido salta entre sítios vizinhos de adsorção na superfície, seguindo a trajetória realizada pela ponta; ou *(b)* através da criação de um potencial de repulsão entre a ponta e o átomo adsorvido, de tal forma que, com a aproximação da ponta, o átomo salte entre sítios vizinhos da superfície, se afastando da ponta, como ilustrado na figura 1.4.

No modo de manipulação vertical, um pulso de voltagem é aplicado de forma a transferir o átomo adsorvido da superfície para a ponta. Com o átomo grudado na ponta, reposiciona-se a ponta para um novo local onde se deseja colocar o átomo. Um novo pulso de voltagem é aplicado, mas agora a fim de transferir o átomo que está grudado na ponta para a superfície, como ilustrado na figura 1.5.

Além da interação direta entre a ponta e a amostra, há outros dois efeitos que podem

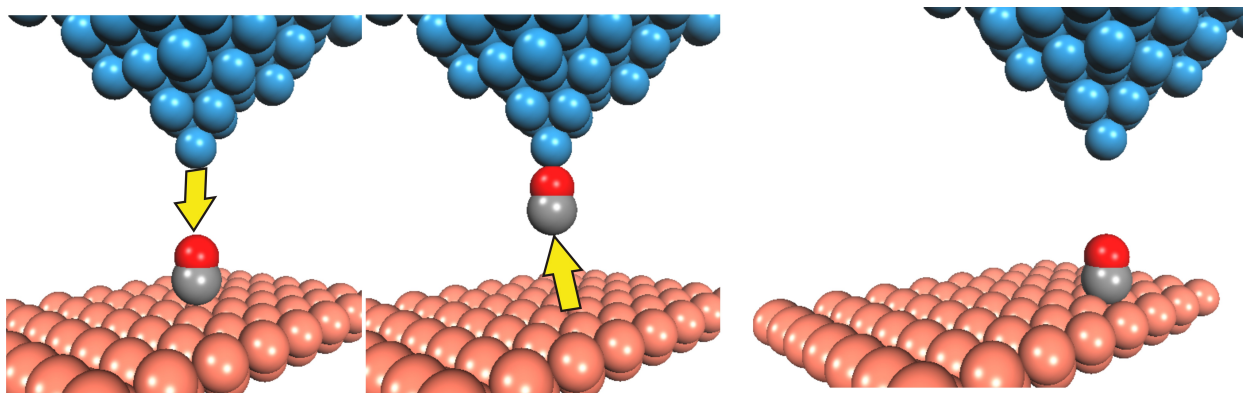


Figura 1.5: Esquema mostrando o modo de manipulação vertical. Através de um pulso de voltagem o átomo adsorvido é transferido para a ponta, que é reposicionada sobre a superfície e um novo pulso de voltagem transfere o átomo para a nova posição desejada. Figura adaptada da referência [2].

contribuir para a eficiência da manipulação. O efeito de campo pode ser importante, pois o campo elétrico na região entre a ponta e a amostra pode ser extremamente alto, da ordem de $10^9 Vm^{-1}$ [2, 31]. E também há a possibilidade de excitar os modos vibracionais da molécula adsorvida, através do tunelamento inelástico de elétrons. A excitação dos modos vibracionais da molécula adsorvida é similar a um aumento de temperatura da molécula localmente, o que pode levar a deslocamentos laterais e até mesmo ao desprendimento do átomo ou pequena molécula da superfície [32].

1.3 Manipulação de Moléculas Orgânicas com STM

Para descrever o estado de uma molécula orgânica grande, com comprimentos da ordem de $30 \text{ \AA}$, depositada sobre uma superfície sólida, não somente a posição da molécula deve ser determinada, mas também a sua orientação de adsorção e a sua conformação [17]. Moléculas orgânicas grandes, geralmente possuem uma estrutura complexa, com diversos graus de liberdade. Através do tunelamento inelástico de elétrons é possível modificar alguns graus

de liberdade internos da molécula. Entretanto, o perfil de energia para adsorbatos orgânicos é complexo, de tal maneira que os vários graus de liberdade estão acoplados.

Com relação ao grau de liberdade de translação, é possível manipular as moléculas orgânicas, através do STM. O protocolo utilizado para a manipulação é similar ao usado para o caso atômico ou molecular. Em alguns casos, envolvendo moléculas orgânicas grandes depositadas sobre superfícies metálicas, é possível se realizar a manipulação a temperatura ambiente, de maneira controlada [33]. A possibilidade de se realizar a manipulação a temperatura ambiente é atribuída ao fato de existir uma forte interação entre o substrato e a molécula, de forma que a interação é suficientemente forte para evitar difusões não desejadas, mas fraca o suficiente para permitir que a ponta desloque a molécula lateralmente. Investigações recentes sobre a difusão de moléculas orgânicas grandes sobre superfícies mostram que a entropia associada a diferentes orientações moleculares exerce um papel importante na determinação da difusão destes complexos adsorbatos. Em alguns casos a ausência de difusão molecular, a temperatura ambiente, pode ter uma razão entrópica ao invés de energética [3, 34]. O acoplamento entre os fônons da molécula e da superfície podem levar a uma excitação dos graus internos de liberdade e outros modos vibracionais ao invés do deslocamento da molécula sobre a superfície. Por outro lado, com a possibilidade de poder controlar as interações específicas entre a molécula e a ponta do STM, as manipulações permitem a escolha de um conjunto particular de parâmetros que resultem no deslocamento da molécula.

Através da observação da intensidade da corrente de tunelamento durante manipulações laterais de moléculas adsorvidas, foi verificado indícios de que existem mudanças conformacionais moleculares [35]. Alguns tipos de moléculas orgânicas possuem grupos que funcionam como “pernas”. Estes grupos possuem uma certa mobilidade com relação ao platô principal da molécula. Foi observado [36], através de uma comparação entre a intensidade da corrente

medida e cálculos de mecânica molecular, que as “pernas” sofrem uma rotação de um certo ângulo durante a manipulação lateral. Também foi observado [37] que manipulações laterais exercidas sobre a molécula de C_{60} sobre um substrato de Si(100) resultavam em sinais que indicam que o efeito da ponta causa um movimento de rolamento da molécula sobre a superfície.

Um outro exemplo de manipulação de moléculas orgânicas depositadas sobre superfícies é a molécula conhecida como *violet Landers* (VL) [38]. Diversas moléculas VL foram depositadas, a temperatura ambiente, sobre uma superfície de Cu(110). Após a deposição, foi observado que a maior parte das moléculas estavam orientadas ao longo da direção da direção [110] do substrato [3]. A superfície foi, resfriada e as manipulações foram efetuadas a uma temperatura de 180K. Através da manipulação com a ponta do STM é possível rotacionar as moléculas. Foi observado que somente duas orientações de adsorção são possíveis. Uma das orientações o platô (parte planar da estrutura molecular) principal da molécula forma um ângulo de 0° com a direção de empacotamento do substrato, enquanto que na outra direção o platô principal da molécula forma um ângulo de 70° , conforme a figura 1.3 **A** e **B**, respectivamente. Foi observado que as moléculas VL na posição rotacionada (1.3-B) possuem um coeficiente de difusão $D = (4.8 \pm 0.5) \times 10^{-17} cm^2 s^{-1}$, enquanto que as moléculas na posição não rotacionada (1.3-A) possuem um coeficiente de difusão $D = (5.0 \pm 0.5) \times 10^{-19} cm^2 s^{-1}$ [3], ou seja, as moléculas na orientação rotacionada possuem um coeficiente de difusão duas ordens de grandeza maior que o coeficiente de difusão das VL não rotacionadas.

Isto mostra que as moléculas na posição rotacionada possuem um coeficiente de difusão maior que as moléculas na posição não-rotacionada, por um fator de duas ordens de grandeza. O processo é totalmente reversível, e o processo de difusão das moléculas rotacionadas quase cessa quando a molécula é reposicionada de volta para a posição não-rotacionada (**A**). Cálculos de dinâmica molecular [3] mostraram que este efeito é devido a uma diferença de comen-

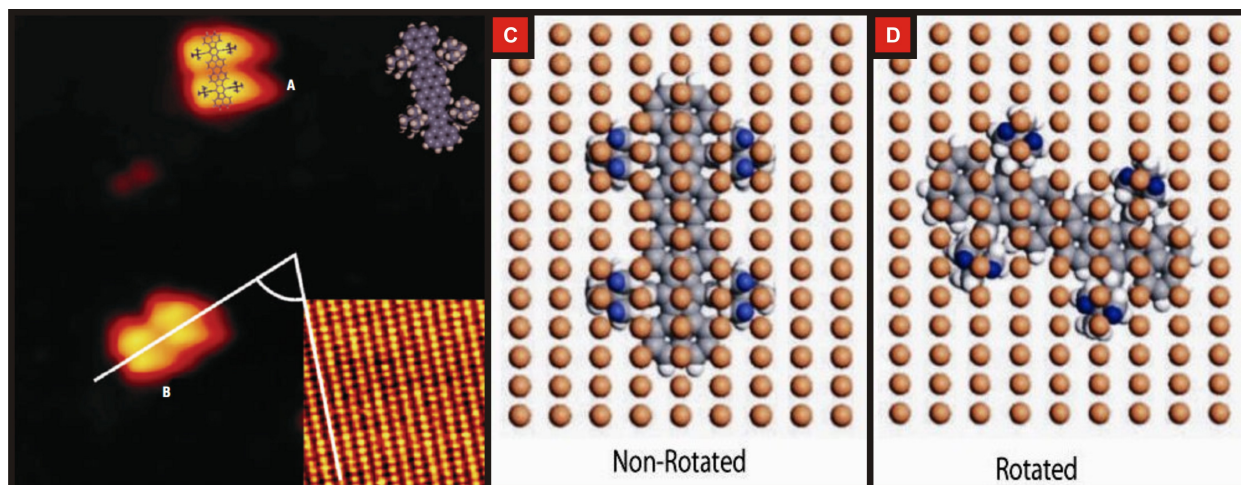


Figura 1.6: Em **A** e em **B** temos a imagem de STM da molécula VL nas orientações não-rotacionada e rotacionada, respectivamente. Em **C** e em **D** a representação da molécula sobre a superfície, mostrando como os hidrogênios das “pernas” se encaixam na superfície de Cu(110), permitindo ou não a difusão da molécula. Figura retirada da referência [3].

surabilidade das dimensões da molécula com a corrugação do substrato. Para a geometria de adsorção paralela à direção de empacotamento da superfície, os átomos de hidrogênio localizados no final das “pernas” da VL se encaixam na superfície (1.3-C) de forma a travar a molécula sobre a superfície, impedindo o processo de difusão. Quando a molécula encontra-se rotacionada, os átomos de hidrogênio das pernas não se encaixam na superfície de modo a travar o movimento da molécula, mas sim ficam dispostos de tal forma a reproduzirem o efeito de se encaixarem num trilho, permitindo o processo de difusão pela molécula [3]. A forte dependência do coeficiente de difusão com a orientação da molécula sobre a superfície é um dos exemplos de acoplamento entre diferentes graus de liberdade na dinâmica de grandes moléculas orgânicas adsorvidas em superfícies sólidas. As possibilidades de explorar e entender estes e outros fenômenos em escala atômica foram ampliadas com o desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas de STM, aliadas ao avanço das técnicas de simulação, que juntas ampliam os horizontes do entendimento e aplicações em nanotecnologia.

1.4 Sistemas Bio-Inspirados

Durante o desenvolvimento deste trabalho também houve a continuidade do trabalho iniciando durante a Iniciação Científica. O trabalho tinha como principal objetivo a criação de um algoritmo bio-inspirado, para a obtenção de boas soluções para o problema do design de polímeros condutores. O algoritmo foi inspirado no modo como formigas reais resolvem problemas complexos, como por exemplo, determinar o menor caminho entre uma fonte de comida e o formigueiro.

As formigas reais são capazes de encontrar o menor caminho entre uma fonte de comida e o formigueiro, sem utilizar habilidades visuais. Elas também são capazes de se adaptar a mudanças surgidas no ambiente, como por exemplo, encontrar um novo caminho assim que o antigo se torne inacessível devido a presença de algum obstáculo. As formigas se guiam basicamente através de trilhas de uma substância química, denominada feromônio, que elas depositam na trilha enquanto andam, e cada formiga escolhe probabilisticamente o caminho com maior quantidade de feromônio para seguir. Este comportamento elementar das formigas reais pode ser utilizado para explicar como elas são capazes de encontrar o menor caminho que reconecta o antigo caminho repentinamente bloqueado por um obstáculo. No momento em que o obstáculo é colocado impedindo a passagem das formigas pela trilha de feromônio original. As primeiras formigas que se deparam com o obstáculo e não podem seguir a trilha original são obrigadas a escolher entre ir para a esquerda ou direita, com igual probabilidade. O mesmo ocorre para as formigas que estão do lado oposto do obstáculo. Neste momento, pode-se dizer que na média metade das formigas segue para a esquerda e metade delas para a direita. As formigas que escolheram o menor caminho contornando o obstáculo irão mais rapidamente restabelecer a trilha interrompida, quando comparado com as formigas que escolheram o maior caminho contornando a trilha. Desta forma, o caminho

mais curto irá receber uma quantidade maior de feromônio por unidade de tempo. Em pouco tempo um número maior de formigas irão escolher o caminho com maior quantidade de feromônio (menor caminho). Devido a este processo autocatalítico (*positive feedback*), todas as formigas irão rapidamente escolher o menor caminho.

Baseados na maneira como as formigas reais encontram boas soluções para seus problemas, foi desenvolvido um algoritmo para a solução do problema de se determinar a concentração de monômeros em uma liga polimérica, a fim de que a mistura final possua propriedades eletrônicas pré-definidas. O programa cria agentes virtuais que percorrem o espaço de fase das possíveis soluções para o problema. De acordo com a qualidade das soluções encontradas pelos agentes virtuais, uma quantidade de feromônio é depositado neste espaço de fase. Após alguns passos, é possível se determinar qual a concentração de cada um dos monômeros que rendem uma liga polimérica com características metálicas.

Capítulo 2

Simulação de Sistemas Moleculares

Este capítulo descreve a metodologia utilizada para a realização das simulações de sistemas moleculares estudados. Na tese o principal método utilizado foi o método clássico (mecânica e dinâmica molecular clássica), os quais descreveremos com detalhes. Em algumas etapas do estudo métodos quânticos foram empregados e maiores detalhes sobre estes métodos podem ser obtidos a partir das referências [39, 40].

A simulação “real” de sistemas atômicos requer a aplicação das leis da mecânica quântica para descrever a evolução temporal e as propriedades do sistema. Entretanto, descrever o sistema utilizando um formalismo totalmente baseado na mecânica quântica torna o custo computacional muito alto. Desta forma, a simulação de sistemas grandes com milhares de átomos torna-se uma tarefa impraticável, atualmente.

A dinâmica molecular clássica permite o estudo da dinâmica de macromoléculas, incluindo sistemas biológicos, tal como proteínas, ácidos nucleicos (DNA, RNA), membranas. Os eventos dinâmicos podem ter um papel chave no controle de processos que afetam as propriedades funcionais das biomoléculas.

Existem alguns casos onde as propriedades que se deseja extrair do sistema simulado

dependem apenas das posições nucleares dos átomos que o compõem. Para estes casos, foi desenvolvido um formalismo que descreve parte das interações eletrônicas existentes através de parâmetros extraídos de maneira empírica. A hipótese utilizada é que os núcleos dos átomos se movimentam sobre uma superfície de energia potencial criada devido à presença dos elétrons. Esta aproximação, em muitos casos, é capaz de descrever com boa concordância com resultados experimentais o comportamento do sistema. Estes métodos são conhecidos como Mecânica e Dinâmica molecular e a superfície de potencial denominada Campo de Força. Apresentaremos em maior detalhe estes formalismos utilizados.

2.1 Dinâmica Molecular

2.1.1 Simulação Clássica

Dinâmica Molecular (DM) é uma técnica de simulação com a qual se estudam os movimentos em um sistema de partículas. Os elementos essenciais para a realização da dinâmica são o conhecimento do potencial de interação entre as partículas e as equações de movimento que governam a dinâmica dessas partículas.

Sistemas atômicos são governados pelas leis da mecânica quântica. A equação que descreve o comportamento de sistemas não relativísticos é a equação de Schrödinger dependente do tempo 2.1. Porém, a solução desta equação é muito custosa computacionalmente. A simulação de um sistema composto por centenas de átomos poderia levar um tempo muito longo [41].

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

A fim de contornar este problema, e permitir a simulação desses sistemas grandes, foi

desenvolvido um método, denominado dinâmica molecular clássica em que a idéia a ser seguida é a resolução das leis da mecânica clássica. Para sistemas não dissipativos podemos partir da resolução das equações de Newton (2.2), ao invés da resolução da equação de Schrödinger.

$$\vec{F}_i = m_i \cdot \vec{a}_i = m_i \cdot \frac{d\vec{v}_i}{dt} = m_i \cdot \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.2)$$

$$\vec{a} = -\frac{\vec{\nabla}U}{m} = \frac{d\vec{v}}{dt} \quad (2.3)$$

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} \quad (2.4)$$

Deve-se calcular as novas posições, velocidades e acelerações de cada átomo i em um sistema constituído por N átomos. Nesta representação cada átomo possui uma massa m_i , com uma aceleração $\vec{a}_i$, dada pela equação 2.3, e velocidade $\vec{v}_i$, dada pela equação 2.4. A força que atua sobre cada átomo é devido à interação com os outros átomos que compõem o sistema. Dado um conjunto de posições e velocidades iniciais, a subsequente evolução temporal é, em princípio, completamente determinada. Na prática podem ocorrer desvios entre simulações com as mesmas condições iniciais realizadas em computadores diferentes, devido a um possível comportamento caótico do sistema [42]. A presença de erros numéricos, intrínsecos para as simulações, podem evoluir a tal ponto de modificar a trajetória calculada da trajetória real.

Calcula-se a trajetória em um espaço de fase com dimensão $6N$ ($3N$ posições e $3N$ momentos). Uma maneira de obter um conjunto de configurações distribuída de acordo com alguma função de distribuição estatística ou um *ensemble*.

No *ensemble* microcanônico (NVE) a correspondente densidade de probabilidade no es-

paço de fase onde a energia total é uma constante E [41] é dada pela equação 2.5.

$$\delta(H(\Gamma) - E) \quad (2.5)$$

Onde $H(\Gamma)$ é a Hamiltoniana do sistema, com Γ representando o conjunto de posições e momentos. δ é a função de Dirac, selecionando somente os estados que possuem uma energia específica E .

No *ensemble* canônico (NVT) a temperatura T é constante e a densidade de probabilidade é dada pela função de Boltzmann [41], segundo a equação 2.6.

$$e^{-H(\Gamma)/k_B T} \quad (2.6)$$

De acordo com a física estatística, as quantidade físicas são representadas através de médias sobre as configurações distribuídas de acordo com o *ensemble* escolhido. A trajetória obtida através da dinâmica molecular provê tal conjunto de configurações. Portanto, uma medida de uma quantidade física, por simulação é simplesmente obtida como uma média aritmética dos vários valores instantaneamente assumidos por tal quantidade durante a simulação.

2.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

É bem estabelecido que os sistemas atômicos são governados pelas leis da mecânica quântica ao invés das leis da mecânica clássica. Quais são as considerações que devem ser feitas para que se possa utilizar as equações de Newton (clássicas) e não a equações de Schrödinger (quântica)? Para que se possa utilizar as equações clássicas do movimento para descrever um sistema atômico, deve-se atentar ao comprimento de onda térmico de de Broglie [43], definido segundo a equação 2.7:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_bT}} \quad (2.7)$$

onde M é a massa atômica e T a temperatura. A aproximação clássica é justificada quando $\Lambda \ll a$, onde a é a distância média entre os vizinhos mais próximos. Neste limite a superposição de funções de onda de átomos vizinhos é muito pequena, o que reduz os efeitos puramente quânticos de correlação eletrônica entre átomos. Para massas suficientemente grandes e temperaturas suficientemente altas, o comprimento de onda de de Broglie assume valores cada vez menores e torna a aproximação clássica válida.

Existe também uma outra consideração que se deve levar em conta no momento de substituir a descrição do sistema atômico pela equação de Schrödinger pelas equações de Newton. Trata-se da aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação leva em conta que nos sistemas de interesse a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron ($m_p/m_e = 1840$), e portanto, pode-se considerar que o movimento dos núcleos é muito mais lento que o movimento dos elétrons. Pode-se admitir que os elétrons movem-se sob a ação de potenciais atrativos de núcleos aproximadamente estáticos. Então podemos separar este problema entre a parte eletrônica e a parte nuclear [44].

A solução para o problema pode ser obtida através da resolução da equação de autovalor para um dado Hamiltoniano H :

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.8)$$

Aplicando a aproximação de Born - Oppenheimer [45] podemos separar a função de onda Ψ na parte eletrônica e na parte nuclear, como mostrado nas equações 2.9 e 2.10, definidas respectivamente pelos Hamiltonianos eletrônicos (H_e) e nuclear (H_n).

$$H_e |\phi_e\rangle = E_e |\phi_e\rangle \quad (2.9)$$

$$H_n |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \quad (2.10)$$

A forma funcional mais simples de um Hamiltoniano total de um sistema molecular arbitrário constituído de $\mathbf{M}$ núcleos e $\mathbf{N}$ elétrons, é construída como a soma dos termos cinéticos e potenciais dependentes da distância entre elétrons ($r_{i,j} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$), distâncias entre núcleos ($R_{A,B} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$) e distâncias entre elétrons e núcleos ($r_{i,A} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$) [44], de acordo com a equação 2.11.

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.11)$$

Na equação do Hamiltoniano total, escrita em unidades atômicas ($m_e = \hbar = e = 1$), podemos identificar, nesta ordem, os operadores cinéticos para coordenadas eletrônicas e nucleares e os três termos de interações eletrostáticas: interação elétrons-núcleo, elétrons-elétron e núcleo-núcleo. Seguindo a prescrição da aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano eletrônico assume a forma descrita na equação 2.12

$$H_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.12)$$

A descrição do movimento eletrônico ainda continua dependente das coordenadas nucleares, devido ao termo de interação elétron-núcleo. Esta consiste em uma dependência paramétrica, representada na equação 2.14, das funções de onda e das energias eletrônicas com as posições nucleares, as quais são aproximadamente fixas.

$$\phi_e = \phi_e \left(\vec{r}_i, \vec{R}_A \right) \quad (2.13)$$

$$E_e = E_e \left(\vec{r}_i, \vec{R}_A \right) \quad (2.14)$$

Portanto, diferentes arranjos espaciais dos núcleos implicam em diferentes distribuições de elétrons. Por outro lado, deve-se também levar em consideração que a distribuição eletrônica possui a capacidade de influenciar a lenta dinâmica nuclear através de interações atrativas.

A partir da aproximação de Born-Oppenheimer, para a dinâmica nuclear há influência eletrônica, e esta influência pode ser tomada como sendo o valor médio sobre o Hamiltoniano eletrônico. Este termo médio, somado à repulsão nuclear compõe o Hamiltoniano nuclear [44], descrito pela equação 2.15.

$$H_n = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_e \left(\vec{R}_A \right) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.15)$$

Desta forma o problema pode ser descrito através de duas equações, uma para a parte nuclear (2.15) e outra para a parte eletrônica (2.12). A equação que descreve a parte eletrônica apresenta o maior custo computacional no momento da simulação. A idéia é trocar a interação descrita por esta equação por uma expressão analítica, com parâmetros empíricos [46]. A equação que descreve a parte nuclear pode, então, ser substituída pela equação de Newton (2.2).

2.1.3 Algoritmos de Integração Temporal

O método que permite evoluir temporalmente o sistema em estudo são os algoritmos de integração temporal. Estes algoritmos são responsáveis por integrar a equação de movimento

das partículas que compõem o sistema e permitem determinar suas trajetórias.

O principal algoritmo utilizado para integrar as equações de movimento (2.2) é baseado no método das diferenças finitas [41]. Dadas as posições, velocidades e algumas outras informações moleculares, como por exemplo o tipo de interação (através do campo de força) e a massa do átomo, em um dado tempo t , é possível se obter as posições, velocidades e outras informações sobre a dinâmica da molécula em um instante de tempo $t + \Delta t$ posterior, com um grau suficiente de acuracidade. As equações são resolvidas basicamente passo-a-passo. A escolha do passo temporal Δt dependerá do método de resolução, mas em todos os casos deverá ser significativamente menor que os tempos típicos levados pela molécula para viajar o seu próprio comprimento.

O método é aproximado e existem erros associados a ele. Pode-se distinguir entre os erros de truncamento, relacionado com a acuracidade do método das diferenças finitas em relação à real solução. O método das diferenças finitas é baseado na expansão de Taylor, truncada em alguma ordem. Este tipo de erro não depende da implementação do método, ele é intrínseco do algoritmo [41]. Há também os erros de arredondamento, relacionado com a implementação do algoritmo, como por exemplo, o número finito de dígitos usados nas operações aritméticas do computador.

Ambos os erros podem ser reduzidos através do decréscimo do valor de Δt . Para Δt grande, os erros de truncamento são dominantes, e decrescem rapidamente com a diminuição de Δt . Um dos mais utilizados algoritmos, o algoritmo de Verlet [47], possui um erro de truncamento proporcional a Δt^4 , para cada passo da integração temporal. Já os erros de arredondamento são menos sensíveis quanto à diminuição de Δt . Uma maneira de diminuir o erro de arredondamento é através da utilização da precisão 64-bits, que corresponde a dupla precisão nos números utilizados [41].

Algoritmo de Verlet

A integração das equações de movimento no processo de dinâmica molecular é realizada numericamente ou por expressões analíticas. Dentre as técnicas de integração, uma das mais utilizadas é o algoritmo de Verlet [47]. A idéia principal é escrever duas expansões de Taylor até a terceira ordem para a posição $\vec{r}(t)$, uma adiantada no tempo (2.16) e a outra atrasada no tempo (2.17) onde $\vec{v}(t)$ e $\vec{a}(t)$ representam a primeira e a segunda derivada do espaço com relação ao tempo, respectivamente.

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\vec{r}'''(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.16)$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\vec{r}'''(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.17)$$

A soma das equações 2.16 e 2.17 resulta na equação 2.18, que representa a forma básica do algoritmo de Verlet.

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.18)$$

Esta equação tem por principal objetivo integrar a equação de Newton, de forma que $\vec{a}(t)$ é dada pela força dividida pela massa, com a força sendo uma função da posição $\vec{r}(t)$, dada pela equação 2.19.

$$\vec{a}(t) = -\frac{1}{m}\nabla V(\vec{r}(t)) \quad (2.19)$$

Como pode ser observado na equação 2.18, o erro do algoritmo, quando expandido em termos de Δt , devido ao truncamento da série é da ordem de Δt^4 . Este algoritmo apresenta fácil implementação, acuracidade e estabilidade. Por estes fatos é bastante utilizado nos

programas de dinâmica molecular.

Porém, esta versão do algoritmo de Verlet não fornece, explicitamente as velocidades. Embora as velocidades não sejam necessárias para calcular a trajetória, são úteis para se calcular a energia cinética do sistema, cujo conhecimento é necessário para testar a conservação de energia total ($E = K + V$) do sistema. A verificação da energia total do sistema é importante, a fim de determinar se a dinâmica molecular está evoluindo corretamente. Pode-se computar as velocidades, através da subtração das equações 2.16 e 2.17, resultando na expressão 2.20 para as velocidades.

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.20)$$

O erro associado ao cálculo da velocidade, segundo este algoritmo, é da ordem de Δt^2 ao invés de Δt^4 [41]. Esta dificuldade foi superada através do desenvolvimento de variantes do algoritmo de Verlet. Estas variantes fornecem trajetória idênticas às fornecidas pelo algoritmo original, diferindo apenas em quais variáveis são armazenadas na memória e em diferentes frequências de armazenamento.

Uma das variantes do algoritmo de Verlet, que possuem uma melhor implementação, é chamada de *Velocity Verlet* [48]. Neste algoritmo as posições, velocidades e acelerações no tempo $(t + \Delta t)$ são obtidas a partir das mesmas quantidades no tempo t , segundo as equações 2.21, 2.22, 2.23, 2.24.

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 \quad (2.21)$$

$$\vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t \quad (2.22)$$

$$\vec{a}(t + \Delta t) = -\frac{1}{m}\nabla V(\vec{r}(t + \Delta t)) \quad (2.23)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t \quad (2.24)$$

Esta nova variante do método de Verlet, o *Velocity Verlet* requer apenas 9N alocações de memória para salvar 3N posições, 3N velocidades e 3N acelerações. O algoritmo é reversível no tempo e, se as forças utilizadas forem conservativas, é garantida a conservação do momento linear. O método também mostrou excelente propriedade na conservação da energia mesmo para simulações com grandes Δt [41].

2.1.4 *Ensembles* Estatísticos

A integração das equações de movimento de Newton permite explorar uma superfície de energia constante do sistema. Entretanto, alguns fenômenos podem ocorrer quando o sistema é submetido a pressões externas e/ou trocas de calor com o ambiente externo. Nessas condições, a energia total do sistema não é conservada, então formas estendidas de dinâmica molecular são necessárias. Existem diversos métodos para se controlar a temperatura e pressão do sistema. Dependendo de quais variáveis de estado são mantidas fixas, energia (E), volume (V), número de partículas (N), pressão (P), temperatura (T), diferentes *ensembles* estatísticos podem ser utilizados [41]. Diversas propriedades, que envolvem a média temporal das variáveis de estado, podem ser calculadas. Neste trabalho foram utilizados os **ensembles** NVE (microcanônico) e NVT (canônico), que serão brevemente comentados.

Ensemble microcanônico - NVE

No **ensemble** microcanônico, a energia (E), o volume (V) e o número de partículas (N), são mantidos fixos durante toda a simulação. As equações de Newton são resolvidas sem nenhum controle sobre a temperatura e pressão do sistema. Neste caso, o sistema é isolado por uma caixa com paredes adiabáticas, conservando a energia total do sistema. Este método não é recomendado para a equilibração do sistema, pois não há fluxo de energia, através do controle da temperatura [49].

Ensemble canônico - NVT

No **ensemble** canônico, a temperatura (T), o volume (V) e o número de partículas (N) são mantidos constantes durante toda a simulação. As velocidades e posições determinam a energia cinética e potencial do sistema. No início da simulação, as velocidades são atribuídas aos átomos que compõem o sistema através da distribuição de Maxwell-Boltzmann, dada pela equação 2.25, que expressa a probabilidade $f(v)$ que o átomo com massa m tenha uma velocidade v quando a temperatura do sistema é determinada em T [49].

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) 4\pi v^2 \quad (2.25)$$

A partir da determinação da velocidade v para cada um dos átomos, as componentes v_x , v_y e v_z são atribuídas segundo a distribuição gaussiana (2.26).

$$g(v_i)dv_i = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mv_i^2}{2k_B T} \right) dv_i \quad (2.26)$$

A temperatura tem relação direta com a energia cinética média do sistema, segundo o princípio da equipartição da energia. O princípio enuncia que cada grau de liberdade (seja nos momentos ou coordenadas), que aparecem com um fator ao quadrado na Hamiltoniana,

contribui com uma quantidade igual a $\frac{k_B T}{2}$. O termo do momento $\vec{p}_i$, dado pela equação 2.27, aparece na Hamiltoniana ao quadrado, contribuindo para o cálculo da energia.

$$\left\langle \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \langle K \rangle = \frac{N_f k_B T}{2} \quad (2.27)$$

O termo a esquerda da equação 2.27 é conhecido como energia cinética média do sistema, N_f representa o número de graus de liberdade apresentados pelo sistema e T a temperatura termodinâmica. Em um sistema sem restrições, composto por N átomos, $N_f = 3N$, pois cada um dos átomos possui uma velocidade com três componentes (v_x, v_y, v_z) .

É útil definir a temperatura instantânea do sistema em função da energia cinética, segundo a equação 2.28. A média das temperaturas instantâneas T_{inst} fornece a temperatura termodinâmica T [49].

$$T_{inst} = \frac{2K}{N_f k_B} \quad (2.28)$$

A temperatura é calculada a partir da energia cinética total do sistema e do número de graus de liberdade, segundo a equação 2.29, onde os seis graus de liberdade são subtraídos, pois a translação e a rotação do centro de massa são ignorados [41].

$$\frac{(3N - 6)k_B T}{2} = \sum_i^N \frac{m_i v_i^2}{2} \quad (2.29)$$

O controle da temperatura se dá através da utilização de termostatos. Apresentaremos de maneira sucinta, os termostatos *reescalonamento de velocidades* [49] e *Berendsen* [50], utilizados neste trabalho.

Termostato Reescalonamento de Velocidades

O método do termostato *Velocity Scale* para controlar a temperatura consiste em escalar drasticamente as velocidades, a fim que o sistema atinja rapidamente a temperatura desejada. As velocidades são reescaladas de acordo com a equação 2.30. Desta forma as velocidades são reescaladas de maneira drástica sempre que a temperatura do sistema apresentar-se muito acima ou muito abaixo da temperatura escolhida. Não é recomendado utilizar este termostato para gerar ensembles termodinâmicos reais, pois ele não é capaz de descrever as flutuações que eventualmente acontecem em um sistema real. Sua utilização é recomendada para trazer um sistema para perto da situação de equilíbrio, e a partir deste ponto, um termostato mais apropriado deve ser utilizado [49].

$$\left(\frac{v_{new}}{v_{old}}\right)^2 = \frac{T_{determinada}}{T_{sistema}} \quad (2.30)$$

Termostato Berendsen

Após o sistema atingir o equilíbrio, uma das maneiras de descrever a troca de energia entre o sistema e um reservatório térmico é através do método de Berendsen [50], o qual as velocidades são multiplicadas por um fator λ , dado pela expressão 2.31.

$$\lambda = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T - T_0}{T}\right)\right] \quad (2.31)$$

Na expressão 2.31 Δt representa o passo de integração temporal, τ é o tempo de relaxação (que varia geralmente entre 0.1 e 0.4 ps), T_0 é a temperatura desejada e T é a temperatura instantânea do sistema.

2.1.5 Otimização de Geometria

A Mecânica Molecular (MM) é um tratamento estático, que objetiva principalmente a otimização da geometria de um sistema. As interações entre os átomos que compõem tal sistema são descritas de maneira aproximada, através de potenciais atômicos. A MM [51] tem um papel muito importante na busca da geometria molecular de sistemas com muitos átomos, por sua simplicidade comparada aos métodos quânticos, e pela qualidade da solução obtida. Como característica do método clássico de MM não se tem informação da parte eletrônica, como nos métodos quânticos. Uma referência no uso da MM são os sistemas biológicos de proteínas [52], atualmente um dos limites na simulação atomística de sistemas orgânicos, podendo envolver milhões de átomos. A referência ao termo clássico se deve ao tipo do método utilizado para se descrever as interações entre os átomos.

No momento de executar a simulação a fim de determinar a configuração mais estável para o sistema considerado, é importante atentar alguns pontos. No momento da escolha do método de otimização, duas considerações devem ser feitas: o tamanho da estrutura que está sendo otimizada e o seu atual estado de otimização. Os métodos do **gradiente conjugado** [53] e ***steepest descent*** [54] podem ser utilizados em modelos de qualquer tamanho, porém o método de **Newton-Raphson** [55] não deve ser aplicado a sistemas muito grandes, devido à sua necessidade de guardar muitas informações em disco.

2.2 Campos de Força

Na simulação o principal ingrediente é o modelo que será escolhido para descrever o sistema físico desejado. No caso da dinâmica molecular esta quantidade é a escolha do potencial, uma função $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ das posições dos núcleos atômicos, que representa a energia potencial do sistema quando os átomos estão dispostos numa determinada configuração. Esta

função é translacionalmente e rotacionalmente invariante, e é geralmente construída com base nas posições relativas dos átomos.

O campo de força descreve, aproximadamente, a superfície de energia potencial pela qual os núcleos atômicos se movem. Os campos de força apresentam parâmetros em sua construção analítica, extraídos de maneira empírica [56]. A determinação dos parâmetros geralmente é feita objetivando a descrição de um específico sistema, de tal forma que a escolha do campo de força depende do tipo de estrutura que está sendo investigada.

Na dinâmica molecular os átomos interagem entre si, e estas interações geram forças que agem sobre os átomos, que se movem segundo a ação destas forças instantaneamente. Enquanto os átomos se movem, suas posições relativas se alteram, e consecutivamente as forças também são alteradas. A simulação torna-se realística, isto é, reproduz o comportamento do sistema real, somente se a intensidade destas forças interatômicas forem similares aquelas sentidas pelos átomos reais quando arrançados em uma mesma configuração. Para sistemas conservativos as forças são obtidas a partir do gradiente da função de energia potencial, de acordo com a equação 2.32, dependente das posições das partículas. O realismo da simulação, portanto, depende da capacidade do potencial escolhido em reproduzir o comportamento real do material sobre as condições as quais a simulação está sendo executada.

As forças são então obtidas a partir do gradiente do potencial com respeito ao deslocamento atômico, segundo a equação 2.32.

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.32)$$

A obtenção da força a partir da equação 2.32, implica na presença de uma lei da conservação da energia total, dada pela equação 2.33.

$$E = K + V \quad (2.33)$$

A escolha mais simples para V é escrevê-lo como uma soma de interação entre pares [41] conforme mostra a equação 2.34.

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_i v_1(r_i) + \sum_{j>i} v_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(r_{ijk}) + \dots \quad (2.34)$$

Onde a somatória $j > i$ tem o propósito de não se somar duas vezes as interações entre os mesmos pares de átomos. O primeiro termo na equação 2.34, representa o efeito de um campo externo ao sistema. O modelo mais simples de potencial de interação entre átomos é expressado através da relação de Lennard-Jones 12-6 (2.35) [49].

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r}{\sigma} \right)^{-12} - \left(\frac{r}{\sigma} \right)^{-6} \right] \quad (2.35)$$

Os parâmetros ϵ e σ devem ser escolhidos devidamente para cada caso a fim de que a função descreva corretamente a interação entre os átomos do sistema. O potencial apresenta um termo atrativo de longo alcance da forma $-1/r^6$, um vale negativo de profundidade ϵ , representando a coesão do sistema. Este termo de atração é originado pelas forças de dispersão de van der Waals, originada devido a interação dipolo-dipolo. Um comportamento extremamente repulsivo é descrito para distâncias menores que $r \approx \sigma$. Este termo $(1/r^{12})$, modela a repulsão entre átomos quando eles são trazidos muito próximos. A origem física desta repulsão está relacionada com o princípio de Pauli, ou seja, quando as nuvens eletrônicas dos átomos começam a se sobrepor, a energia do sistema cresce abruptamente. O expoente 12 foi escolhido exclusivamente com bases práticas.

2.2.1 Campo de Força Universal

Com a aproximação de Born-Oppenheimer a evolução temporal das posições nucleares passa a ser efetuada através das equações de Newton (2.2). O efeito da energia de interação eletrônica, correspondente a parte mais custosa computacionalmente, é substituído por uma expressão analítica com coeficientes ajustáveis para cada situação. Este modo de representar a interação entre os átomos devido ao potencial eletrônico é denominada Campo de Força. O campo de força é uma aspecto fundamental em DM e MM.

O campo de força deve conter informações presentes na expressão do Hamiltoniano Nuclear (equação 2.15). Esta informação é introduzida através de parâmetros livres que podem ser ajustados de duas maneiras: cálculos de primeiros princípios ou através de resultados experimentais. O potencial deve ser desenhado com um limite de aplicabilidade bem determinado. Dentro desse limite, o potencial deve ser capaz de reproduzir a situação real para qual foi ajustado, mesmo em condições diversas daquelas onde os parâmetros foram obtidos.

Uma das maneira de escrever o potencial de interação entre os átomos é através de uma expansão em termos de muitos corpos [41], equação 2.36. Para a aplicabilidade desta equação, há a necessidade de se truncar a série. O fato de truncar a série não deve alterar de maneira significativa a descrição da interação entre os átomos, pois um número finito de termos pode descrever de maneira satisfatória as principais interações. No caso do Potencial utilizado no Campo de Força Universal (UFF) [56, 49], há em geral termos de até quarta ordem.

$$V = \sum_i v_i + \sum_i \sum_{j>i} v_{ij} + \sum_i \sum_j \sum_k v_{ijk} + \cdots \quad (2.36)$$

Em uma otimização de geometria, é necessário que o campo de força esteja ajustado ao tipo de sistema que se deseja tratar. Se o campo de força não for capaz de descrever

bem o sistema em questão, geometrias muito divergentes da real podem ser obtidas. Por isso deve-se atentar para qual conjunto de átomos o campo de força está apto a descrever, e sempre que possível, deve-se realizar comparações de geometria com outros métodos que utilizam menos parâmetros empíricos (ex.: método semi-empírico, *ab initio*).

O campo de força utilizado neste trabalho é composto por termos harmônicos para átomos ligados e termos de van der Waals e de Coulomb para átomos não ligados. Os termos para átomos ligados são aproximados por termos de interação massa-mola, do tipo $k \cdot x^2$, onde x pode ser uma função entre as distâncias atômicas ou uma função do ângulo da ligação entre 3 átomos.

Ao se descrever um sistema via campo de força, a informação sobre a força do sistema é um dado importante. A força do sistema é obtida via força central, pela derivada da expressão espacial do potencial, de acordo com a equação 2.32. O sistema deve ser conservativo, uma vez que o potencial central impõe a conservação do momento angular total do sistema [57].

No UFF, utilizado na maior parte das simulações realizadas no presente estudo, a expressão para a energia é composta da soma de 6 termos; o termo de ligação (E_R), o termo de ângulo (E_θ), o termo de torção (E_ϕ), o termo de inversão (E_ω), o termo de van der Waals (E_{vdw}) e o termo eletrostático (E_{el}). A expressão para a energia, equação 2.37 é dada pela soma de todos os termos citados [56].

$$E = E_R + E_\theta + E_\phi + E_\omega + E_{vdw} + E_{el} \quad (2.37)$$

A figura 2.2.1, mostra a representação de cada um dos termos que compõem a energia utilizada pelo campo de força universal nas simulações.

A expressão 2.37 mostra como é composta a energia total no UFF [56, 58], implementado no pacote computacional Cerius2 [59] e Materials Studio 4.2 [49]. As expressões que

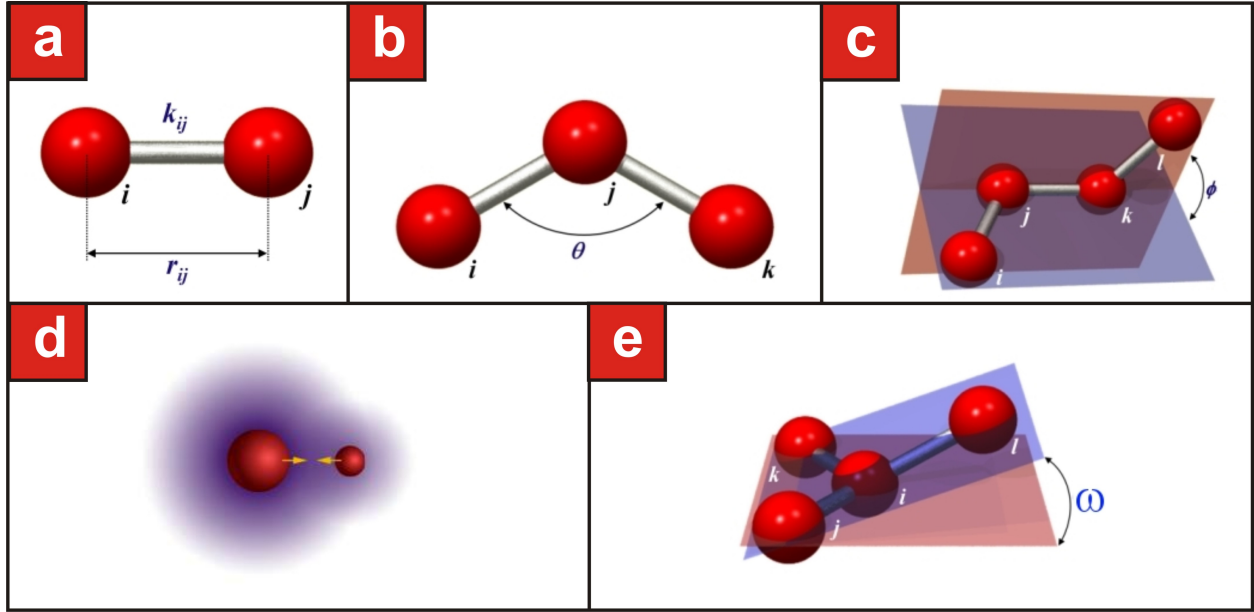


Figura 2.1: Representação dos termos considerados para a descrição da interação inter-atômica utilizada no UFF.

descrevem os 6 termos para a energia estão representadas na equação 2.43.

$$E_r = \sum_{N_B} \frac{1}{2} k_{ij} (r - r_{ij})^2 \quad (2.38)$$

$$E_\theta = \sum_{N_A} k_{ijk} [C_0^A + C_1^A \cos(\theta) + C_2^A \cos(2\theta)] \quad (2.39)$$

$$E_\phi = \sum_{NT} \frac{1}{2} V_\phi [1 - \cos(n\phi_0) \cdot \cos(n\phi)] \quad (2.40)$$

$$E_\omega = \sum_{NI} V_\omega [C_0^I + C_1^I \cos(\omega) + C_2^I \cos(2\omega)] \quad (2.41)$$

$$E_{vdw} = \sum_{nb} D_{ij} \left[-2 \left(\frac{x_{ij}}{x} \right)^6 + \left(\frac{x_{ij}}{x} \right)^{12} \right] \quad (2.42)$$

$$E_{el} = \sum_{nb} \frac{Q_i \cdot Q_j}{\epsilon \cdot x} \quad (2.43)$$

Onde as constantes utilizadas são:

- k_{ij} , k_{ijk} , V_ϕ , V_ω são as constantes de força de ligação, angular, torção e inversão, respectivamente;
- r , r_{ij} são as distâncias da configuração atual e de equilíbrio entre dois átomos ij ligados;
- θ é o ângulo formado pela ligação entre 3 átomos ijk consecutivos;
- ϕ e ϕ_0 são os ângulos de torção da configuração atual e de equilíbrio entre quatro átomos $ijkl$ consecutivos e ligados;
- ω é o ângulo de inversão do átomo i em relação ao plano formado pelos átomos jkl ligados a ele;
- C_0^A , C_1^A , C_2^A são os coeficientes de Fourier do termo angular;
- C_0^I , C_1^I , C_2^I são os coeficientes de Fourier do termo de inversão;
- n é a periodicidade do potencial de torção;
- x e x_{ij} são as distâncias calculadas e de equilíbrio entre dois átomos não ligados i e j ;
- D_{ij} é a profundidade do potencial de Lennard-Jones;
- Q_i e ϵ são a carga parcial do átomo i e a constante dielétrica do meio, respectivamente;

Um sistema molecular encontra-se em equilíbrio quando o somatório das forças que atuam em cada átomo tende a zero. A cada passo do processo de otimização em MM, há um pequeno deslocamento de cada átomo, em geral na direção do ponto de equilíbrio, devido à ação do potencial. Em um sistema composto por muitos átomos, o processo de encontrar uma geometria de equilíbrio, com a menor energia possível, pode ser um tanto quanto trabalhoso,

devido às inúmeras possibilidades de arranjar os átomos. Um método muito utilizado para auxiliar a busca por uma configuração de mínima energia é o método do gradiente conjugado [51]. Os métodos de minimização utilizam a expressão da energia potencial, valor da força calculada, deslocamentos máximos como critérios de convergência no processo de otimização de geometria. Geralmente um sistema é considerado estável, isto é, em uma configuração de menor energia, quando a diferença de energia entre dois passos sucessivos do processo de minimização é menor que 10^{-4} kcal/mol, a somatória das forças do sistema abaixo de $5 \cdot 10^{-3}$ kcal/mol/Å e o deslocamento máximo abaixo de $5 \cdot 10^{-5}$ Å [49].

Capítulo 3

A Primeira Roda Molecular

Neste capítulo apresentaremos os resultados das simulações realizadas na investigação das propriedades estruturais e dinâmicas da primeira roda molecular. Detalharemos os métodos computacionais utilizados para a caracterização e descrição da molécula isolada e sobre superfícies de cobre. As otimizações de geometria da molécula isolada foram efetuadas utilizando-se métodos clássicos e quânticos, a fim de verificar se os métodos utilizados nos permitem descrever a molécula com uma boa geometria, quando comparada com dados experimentais da geometria real. Já quando tratamos o sistema composto pela roda depositada sobre uma superfície de cobre apenas cálculos clássicos foram efetuados.

3.1 Rolamento de uma roda molecular em escala atômica

Máquinas são compostas essencialmente por um conjunto de componentes funcionais que transformam energia em trabalho e calor. A miniaturização das máquinas é geralmente necessária por conveniência ou performance, por exemplo, para construir dispositivos computacionais ou memórias com maior capacidade, através do agrupamento ou integração de

moléculas em escala nanométrica [60]. Neste trabalho estamos interessados em investigar um outro tipo de máquina: moléculas capazes de realizar movimentos, trabalho ou produzir um outro tipo útil de função.

Para se projetar uma máquina é necessário se ter um detalhado entendimento dos movimentos relativos à cada componente mecânicos. No caso molecular não é diferente. Atualmente, a única ferramenta disponível para se observar e manipular tais máquinas em escala nanométrica é o STM [2] (*Scanning Tunneling Microscope*). Com a ponta de um STM é possível se obter deslocamentos laterais e mudanças conformacionais das moléculas que se deseja manipular [29].

Há algumas evidências experimentais [61, 62, 14] de que seja possível se obter, em escala nanométrica, um rolamento cujo eixo de rotação esteja perpendicular ao eixo do plano do substrato em que a molécula está depositada [4], ou seja, um movimento semelhante a uma roda macroscópica. Desta forma não é possível acoplar estas rodas a uma plataforma permitindo o movimento da máquina molecular. Há um grande interesse em investigar e compreender este tipo de movimento, devido à sua ampla possibilidade de aplicação.

Existem casos em que se observou o efeito de rotação em moléculas [63, 64, 61], porém em todos os casos as moléculas estavam “achataadas” sobre a superfície, isto é, com o eixo de rotação paralelo ao eixo do plano contém a superfície.

Ajustando a distância entre a ponta do STM e a superfície, e com um movimento lateral da ponta, moléculas grandes podem ser deslocadas de uma maneira controlada para uma nova posição pré-determinada sobre a superfície [65]. Mantendo-se a corrente de tunelamento constante durante a seqüência de manipulação, a variação do sinal que controla a altura da ponta fornece informação do movimento molecular sobre a superfície. Usando esta técnica os únicos estudos efetuados foram de rotações randômicas termicamente induzidas em rodas moleculares com comportamento supramolecular, dispostas segundo uma configuração onde

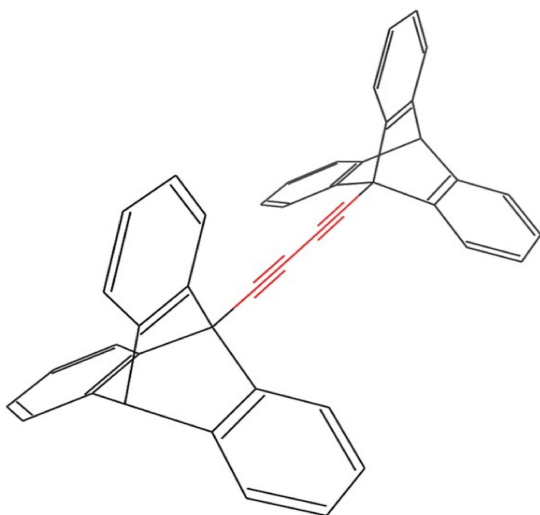


Figura 3.1: Representação esquemática da molécula composta por duas rodas ligadas por um eixo de carbono, em destaque em vermelho. Na figura não estão representados os átomos de hidrogênio, porém estes foram considerados nos cálculos.

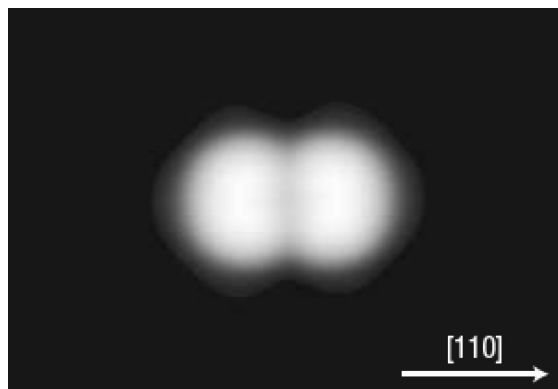


Figura 3.2: Imagem de STM de uma única molécula depositada sobre a superfície de Cobre(110).
 . Figura retirada da referência [4].

todas as moléculas ao redor eram iguais [64], ou rotação controlada de uma molécula acoplada ao longo de ilhas moleculares, através da manipulação do STM [63].

A única evidência experimental do rolamento de uma molécula, com o eixo de rotação perpendicular ao eixo do plano do substrato, foi realizada com uma molécula simples equipada com duas rodas [4, 66], compostas pelo grupo *Triptíceno*, com 0.8 nm de diâmetro cada, conectadas por um eixo de carbono (figura 3.1). Utilizando uma ponta de STM foi possível manipular a molécula depositada sobre a superfície de cobre (figura 3.2), de forma que esta sofresse uma rotação de 120° em torno de seu eixo principal, retornando para uma configuração semelhante à inicial, caracterizando parte de uma rotação. Dados obtidos com o STM durante a manipulação foram interpretados como sendo uma assinatura deste tipo de movimento. Estes sinais mostram evidências de uma mudança conformacional [67] que ocorre durante o rolamento.

Quando o STM é colocado no modo de manipulação com altura constante, a distância entre a ponta e o substrato é sempre mantido a um valor fixo. Desta forma grandes forças podem ser aplicadas sobre a molécula, induzindo mudanças conformacionais intramoleculares. Para máquinas moleculares mecânicas, importantes mudanças conformacionais são o controle de rotação de rodas ou engrenagens relativas a outras partes fixas da maquinaria. A grandes alturas da ponta, mudanças conformacionais da molécula podem ser induzidas e a pequenas alturas, translações laterais. A diferença da altura da ponta reflete em diferentes intensidades de forças aplicadas sobre a molécula.

Neste modo de manipulação a intensidade da corrente do STM fornece uma detalhada informação dos movimentos mecânicos internos da molécula, gerando uma estrutura fina, que pode superpor o sinal periódico da manipulação [36]. A variação do sinal de retorno durante a manipulação é ainda a única maneira de caracterizar experimentalmente como uma nanomáquina, composta de apenas uma molécula, trabalha.

A escolha da superfície sobre a qual a molécula é depositada é de fundamental importância para que se possa observar o movimento de rotação. O motivo de se clivar o Cobre na direção $[\bar{1}10]$ se deve ao fato de que para esta orientação os átomos de cobre formam colunas na direção $[110]$ com maior espaçamento entre elas, quando comparado com os espaçamentos de outras superfícies de cobre clivadas nas direções $[100]$ e $[111]$, por exemplo. A figura 3.3-A, mostra a célula unitária do Cobre, com as principais distâncias entre os átomos. Na figura 3.3-B é mostrado o plano que define a direção de clivagem para se obter a superfície de Cobre($\bar{1}10$). Na figura 3.3-C, o resultado da clivagem, mostrando a distância entre os átomos adjacentes que compõem a superfície, complementado pela figura 3.3-D, onde é mostrado uma visão superior da superfície Cu(110), evidenciando as distâncias entre átomos de cobre adjacentes e a direção cristalográfica $[110]$.

É importante neste momento definir a orientação da molécula sobre a superfície. Esta

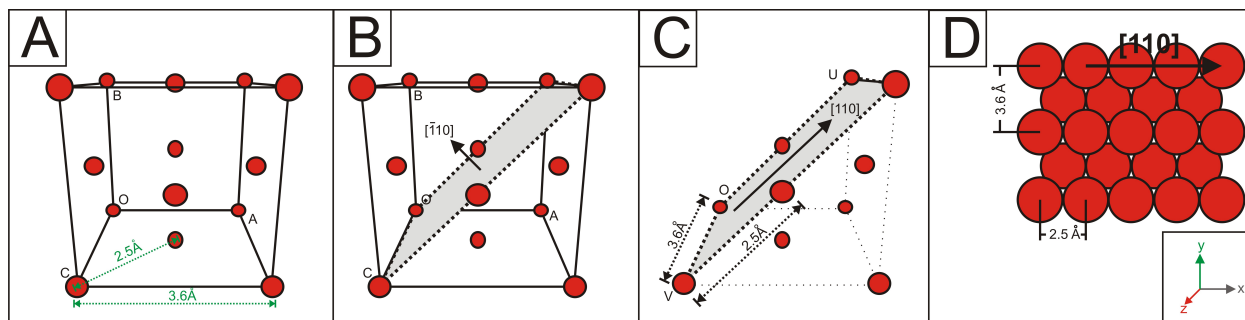


Figura 3.3: Em [A] a representação da célula unitária do Cobre. Em [B] a direção de clivagem utilizada para se obter a superfície de Cobre($\bar{1}10$). Em [C] o resultado da clivagem, com as principais distâncias entre os átomos de cobre adjacentes, que compõem a célula unitária clivada e em [D] uma visão superior da superfície Cu(110), mostrando as principais distâncias entre os átomos de cobre e a direção cristalográfica $[110]$.

orientação é definida a partir do ângulo ϕ formado entre o eixo principal da molécula e a direção $[110]$ da superfície, como mostrado na figura 3.4.

Após a deposição das moléculas sobre a superfície de Cobre($\bar{1}10$) (figura 3.5), a maior parte das moléculas foram encontradas principalmente em duas orientações, figura 3.7, ou seja, as moléculas se orientam preferencialmente nas posições **A** e **B**.

As diferentes orientações preferidas pela molécula adsorvida sobre a superfície de cobre clivada na direção $[\bar{1}10]$ foram definidas como **A** para um ângulo $\phi = 0^\circ$, **B** para $\phi = 90^\circ$. É importante definir a orientação da molécula sobre a superfície pois esta se mostrou um fator de grande influência na obtenção do movimento de rotação desejado. Os resultados experimentais para as orientações **A** e **B** das imagens de STM obtidas mostram que as moléculas são simétricas, com uma altura aparente de $(3.0 \pm 0.2) \text{ \AA}$. Para a orientação **A** as imagens de STM são constituídas por dois lóbulos (figura 3.2) com uma distância entre eles de $(8.7 \pm 0.3) \text{ \AA}$, correspondente à distância intramolecular entre duas rodas de uma mesma molécula [4].

Manipulações laterais da molécula na posição **A** sobre a superfície geram sinais periódicos, como apresentados na figura 3.8A (curvas I e II). Estes sinais do tipo dente-de-serra estão

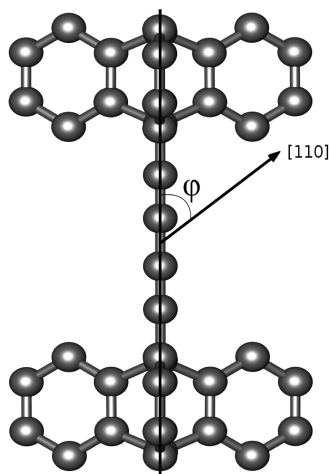


Figura 3.4: Definição do ângulo ϕ formado entre o eixo principal da molécula e a direção $[110]$ da superfície de cobre. Nesta representação da molécula não estão sendo mostrados os hidrogênios.

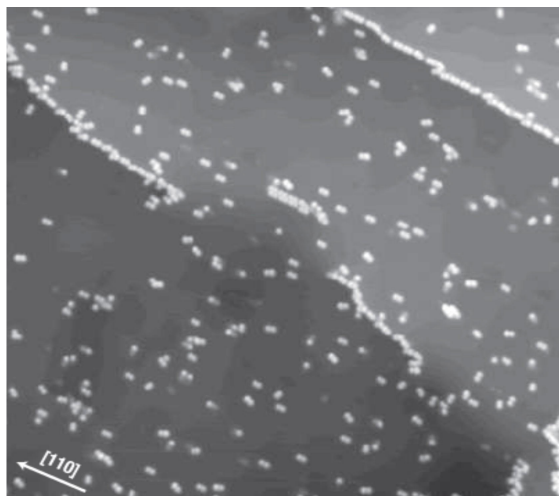


Figura 3.5: Imagem de STM obtida após a deposição das moléculas sobre a superfície de cobre clivada na direção $[110]$. Figura retirada da referência [4].

relacionados com o ato de empurrar e puxar a molécula segundo a direção indicada na figura 3.8-A. A distância de $3.6\text{\AA}$ corresponde ao parâmetro de rede do cobre para esta direção. Então a periodicidade de $3.6\text{\AA}$ apresentados no sinal sugerem que a molécula está saltando entre os sítios de adsorção adjacentes existentes na superfície, pois nesta direção a distância entre átomos de cobres vizinhos é de aproximadamente $3.6\text{\AA}$, como mostrado na figura reffig:clivagem-cobre-C.

Entretanto, estes não são os únicos padrões de sinais observados durante as manipulações para a orientação **A**. O sinal III da figura 3.8A, foi interpretado como sendo o sinal de rolamento da molécula. O sinal apresenta uma largura de aproximadamente $7.0\text{\AA}$, o que corresponde ao movimento lateral de uma das rodas após uma rotação de 120° ao redor do eixo principal da molécula. Este sinal não foi interpretado como sendo saltos da molécula entre sítios adjacentes pois não apresenta o padrão característico do movimento puramente de translação. Este sinal apresenta uma intensidade máxima ao centro decaindo nas extrem-

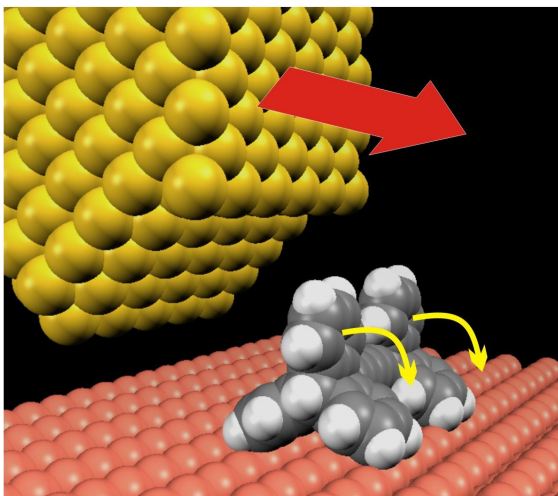


Figura 3.6: Esquema da montagem realizada, mostrando a aproximação da ponta e qual é o movimento esperado da molécula, representada pelas setas em amarelo.

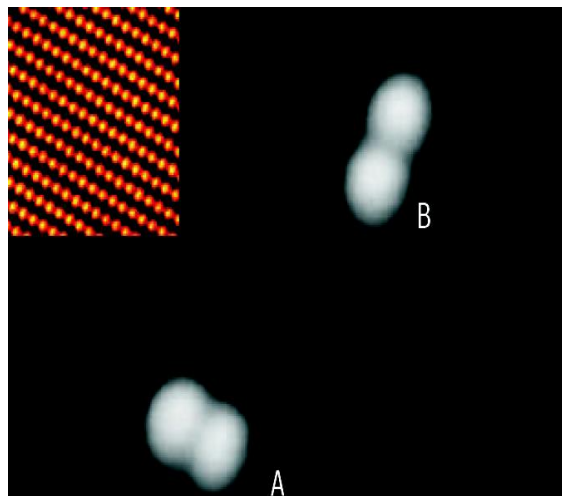


Figura 3.7: Imagem de STM de duas moléculas depositadas sobre a superfície de Cobre(110). Estas são as direções que se encontra a maior parte das moléculas depositadas. Figura retirada da referência [4].

idades. A variação da altura da ponta (Δz) é medida com base na variação da distância inicial medida a partir da extremidade da ponta até a superfície. O movimento de rolamento é sempre obtido para grandes distâncias da ponta à superfície ($\Delta z \leq 4\text{\AA}$), considerando que a altura inicial da ponta é de $7\text{\AA}$. Para se obter o efeito de empurrar ou puxar a molécula, a ponta deve ser posicionada mais próximo da superfície ($\Delta z \geq 4\text{\AA}$).

Quando se efetua uma manipulação lateral, mas agora com a molécula na orientação **B** sobre a superfície Cu(110), o sinal obtido mostra claramente um movimento de translação com uma periodicidade de $2.5\text{\AA}$ (figura 3.8B). Por comparação, as moléculas na posição **A**, quando submetidas a uma manipulação perpendicular ao eixo principal (figura 3.8C), apresenta um sinal que indica apenas translação. Nos dois casos não se observou sinais que caracterizam o rolamento. Para investigar o papel do substrato no processo de rolamento, as mesmas manipulações foram efetuadas sobre Cu(100). Os perfis dos sinais obtidos para

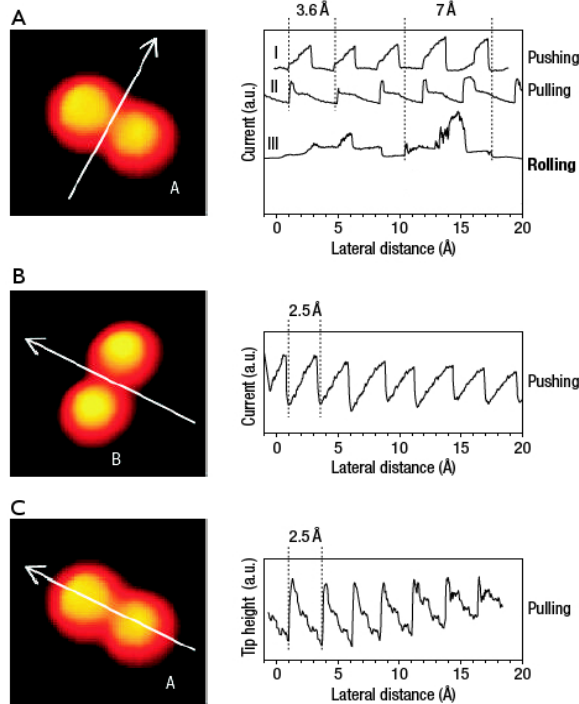


Figura 3.8: A coluna à esquerda mostra imagens de STM da molécula depositada sobre a superfície de Cobre(110). As setas em branco representam o sentido da manipulação realizada na molécula. À direita estão representados os sinais coletados durante as diversas manipulações efetuadas. [A] As curvas I e II mostram a corrente de feedback do STM para a translação da molécula. A curva III mostra o sinal coletado durante o rolamento da molécula. [B] Sinal da translação da molécula, na posição B. [C] Sinal coletado durante a translação da molécula na direção indicada pela seta branca na figura. Adaptado da referência [4].

os movimentos de translação são muito semelhantes aos obtidos para a superfície Cu(110). Porém, para a superfície Cu(100), não se observaram em nenhum momento sinais que evidenciam o movimento de rolamento. Com base nestes resultados experimentais, pode-se inferir que o movimento de rolamento só pode ser obtido quando a molécula é posicionada na orientação A, sobre o Cobre(110) e manipulada com a ponta do STM segundo uma direção perpendicular ao seu eixo principal. Há também o fato de que as dimensões da molécula são comensuráveis com os parâmetros de rede do Cobre[110], o que permite um “encaixe” da

molécula sobre a superfície.

Agora, com base nos resultados experimentais, vamos, através de técnicas de simulação, estudar a molécula utilizada como roda e investigar com maiores detalhes os mecanismos que permitem observar a rotação em escala molecular.

3.2 Simulação da molécula isolada

A fim de determinar as principais características e propriedades da molécula denominada “roda” ($C_{44}H_{24}$), o primeiro passo é a determinação de sua geometria na fase gasosa. Através da otimização da geometria busca-se determinar as posições atômicas que fornecem a menor energia total, rendendo à estrutura otimizada, a menor força interna resultante. Para se determinar a geometria da molécula, foram utilizados métodos clássicos (UFF [56] e COMPASS [68, 69]), semi-empíricos (AM1 [70] e PM3 [71, 72]) e quânticos (LDA [73] e GGA [74, 75]). Em seguida foram construídas superfícies de cobre, clivadas em diversas direções, sobre a qual colocamos a molécula, a fim de estudar como a roda se comporta quando interage com a superfície. Finalmente, foi simulada uma ponta de STM, a fim de se obter uma configuração da simulação mais próxima do experimento, e manipulando a molécula depositada sobre a superfície.

A caracterização da geometria resultante do processo de otimização se baseia na comparação entre as principais dimensões da molécula, definidas como sendo a distância média entre as duas rodas, denominado comprimento **L**, e a distância entre a extremidade mais afastada do eixo de dois benzenos consecutivos na mesma roda, denominado comprimento **D**, como representado na figura 3.9-c e 3.9-d. Os valores medidos de **L** e **D** para diferentes métodos utilizados estão na tabela 3.1. A comparação entre as geometrias resultantes dos diferentes métodos permite avaliar a qualidade do resultado obtido pelo método clássico em

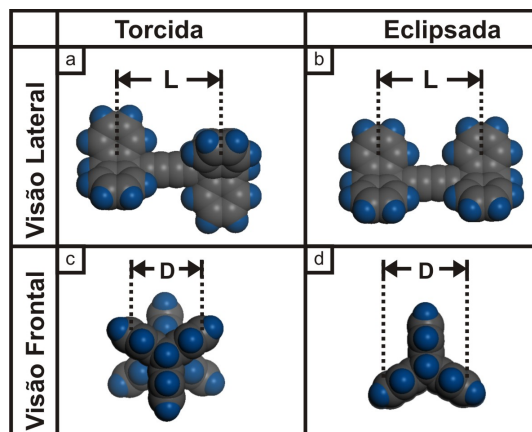


Figura 3.9: Principais dimensões utilizadas para a caracterização da molécula. **L** representa o comprimento da molécula e **D** representa a distância entre duas pernas adjacentes que compõem cada roda. Em (a) e em (b) a molécula na configuração “torcida” nas visões lateral e frontal, respectivamente. Em (c) e em (d) a molécula na configuração “eclipsada” nas visões lateral e frontal, respectivamente.

comparação com a geometria obtida pelos métodos semi-empírico e quântico.

Há um grau de liberdade interno na molécula, correspondente à posição relativa entre as duas rodas que a compõe. É necessário investigar qual posição relativa entre as rodas fornece uma geometria mais estável. A partir de diversos cálculos de otimização de geometria, foi observado que existem duas posições relativas entre as rodas para as quais a molécula apresenta uma geometria estável. A geometria mais estável, denominada “torcida” na qual as rodas estão rotacionadas segundo um ângulo de 60° uma em relação à outra, como mostrado na figura 3.9-a e c. A segunda configuração denominada como “eclipsada” apresenta as rodas simétricas, como mostrado na figura 3.9-b e d. Os valores de energia total da estrutura para as configurações torcida e eclipsada foram comparados. Definindo-se $\Delta E = E_{eclipsada} - E_{torcida}$, os valores para as diferenças de energia obtidos a partir de diferentes metodologias foram colocados na tabela 3.2. A partir de uma inspeção nos valores obtidos, pode-se verificar que a configuração “eclipsada” apresenta uma menor estabilidade em relação a configuração “torcida”.

Tabela 3.1: Comparação entre as principais dimensões obtidas através da otimização da geometria da roda molecular, através de métodos clássicos, semi-empíricos e quânticos. Todos os valores medidos estão em Angstroms (Å).

Geometria	Método	L (± 0.01)Å	D (± 0.01)Å
Eclipsada	UFF - sem carga	9.52	6.61
	UFF - carga Qeq [76]	9.54	6.61
	COMPASS	9.23	6.59
	AM1	9.30	6.58
	PM3	9.33	6.56
	DFT - LDA-PWC (DMol ³)	9.28	6.55
	DFT - GGA-PBE (DMol ³)	9.40	6.61
	DFT - GGA-PBE vdW (ORCA)	9.42	6.64
Torcida	UFF - sem carga	9.51	6.61
	UFF - carga Qeq [76]	9.52	6.61
	COMPASS	9.24	6.59
	AM1	9.28	6.57
	PM3	9.28	6.55
	DFT - LDA-PWC (DMol ³)	9.27	6.55
	DFT - GGA-PBE (DMol ³)	9.38	6.61
	DFT - GGA-PBE vdW (ORCA)	9.43	6.64

Tabela 3.2: Valores da diferença de energia entre as configurações da molécula eclipsada e torcida.

Método	ΔEnergia (kcal/mol)
UFF - sem carga	0.335
UFF - carga Qeq [76]	0.854
COMPASS	1.494
AM1	0.101
PM3	0.051
LDA	0.124
GGA	0.108

Em princípio temos que os métodos quânticos de primeiros princípios são os mais acurados e precisos dentre os métodos de simulação computacional. Sempre que possível realizamos a comparação entre os métodos clássicos e semi-empíricos com métodos quânticos de primeiros princípios. Através dos resultados obtidos pode-se observar que o método clássico UFF pode descrever muito bem a geometria desta molécula isolada, quando comparado com a geometria obtida por métodos quânticos (semi-empírico e *ab initio*). Este resultado permite estender a aplicação do método clássico UFF para estudar as propriedades mecânicas da molécula sobre a superfície de cobre, mas sempre atentando às limitações apresentadas pelos métodos clássicos.

As otimizações de geometria utilizando-se os campos de força clássicos UFF e COMPASS foram efetuadas no módulo FORCITE, disponível no pacote Materials Studio 4.2 [49]. Já os cálculos utilizando o formalismo semi-empírico (AM1 e PM3) e *ab initio* DFT LDA e GGA foram efetuados nos módulos VAMP e DMol³, respectivamente, disponível também no pacote do Materials Studio 4.2 e no software ORCA 2.6 [77]. O método de cálculo DFT LDA-PW vdW utilizado, corresponde a um módulo do pacote de simulação ORCA, onde é feita uma correção empírica correspondente à ação de van der Waals. Com a introdução da correção de van der Waals na otimização de geometria, podemos observar que as dimensões obtidas com o método UFF se aproximam das dimensões obtidas com o método *ab initio*.

Para os cálculos de otimização de geometria com o UFF, foram utilizadas as seguintes precisões numéricas para energia, máxima força em cada átomo, e máximo deslocamento em cada átomo iguais a 2.0×10^{-5} kcal/mol, 0.001 kcal/mol/Å e 1.0×10^{-5} Å, respectivamente. A condição de convergência só é satisfeita quando todos os parâmetros das precisões são alcançados, atingindo valores iguais ou menores aos ajustados. O programa *Forcite*, utilizado para simular os casos utilizando a metodologia clássica, possui excelente algoritmo de otimização que é adaptativo para cada situação do gradiente da superfície do potencial na

busca pelo mínimo de energia/força. Ele faz uso dos métodos *Steepest Descent*, *Conjugate Gradients* e *Newton-Raphson*. Para os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 foram utilizados o Hamiltoniano NDDO, a força máxima de 0.1 kcal/mol/Å, passo máximo de 0.2Å, e uma tolerância de $5 \cdot 10^{-7}$ para a convergência do SCF. Para o cálculo de DFT os parâmetros de convergência utilizados foram 10^{-5} Ha para a energia, 0.002 Ha/Å para a força máxima, um deslocamento máximo de 0.005Å, uma tolerância de $1 \cdot 10^{-6}$ para o SCF e expansão de cargas até octupolos.

Comparando os resultados obtidos para a geometria da molécula isolada, pode-se ver observar que o método clássico (UFF) foi capaz de descrever a geometria da molécula quando comparado com a geometria obtida através do método *ab initio* (DFT-LDA). Os valores obtidos apresentam pequena variação com relação às distâncias consideradas mesmo para diferentes métodos de cálculo. A variação é da ordem de 3.2% para o comprimento **L** e da ordem de 1.4% para o comprimento **D** entre os diferentes métodos calculados. Os valores calculados para o comprimento **L** da molécula estão muito próximos dos valores obtidos experimentalmente, que são de (8.7 ± 0.3) Å. A diferença obtida entre os valores calculados e os medidos experimentalmente se deve a ausência da informação de quais os pontos utilizados para se realizar a medida experimental.

Outra informação importante, além da energia e da estrutura, é conhecer como estão dispostos espacialmente os orbitais HOMO e o LUMO, para a configuração alinhada e eclipsada. A figura 3.10 mostra os orbitais HOMO e LUMO para a molécula nas duas principais configurações. Para os cálculos dos orbitais, foi utilizado o pacote DMol³ presente dentro do software Materials Studio 4.2 [49]. Os parâmetros utilizados no cálculo foram um funcional LDA-PWC. A convergência do SCF utilizada foi de 1×10^{-5} , e foram considerados até o termo de octupolo na expansão multipolar.

A partir da representação da localização dos orbitais da molécula, pode-se observar que

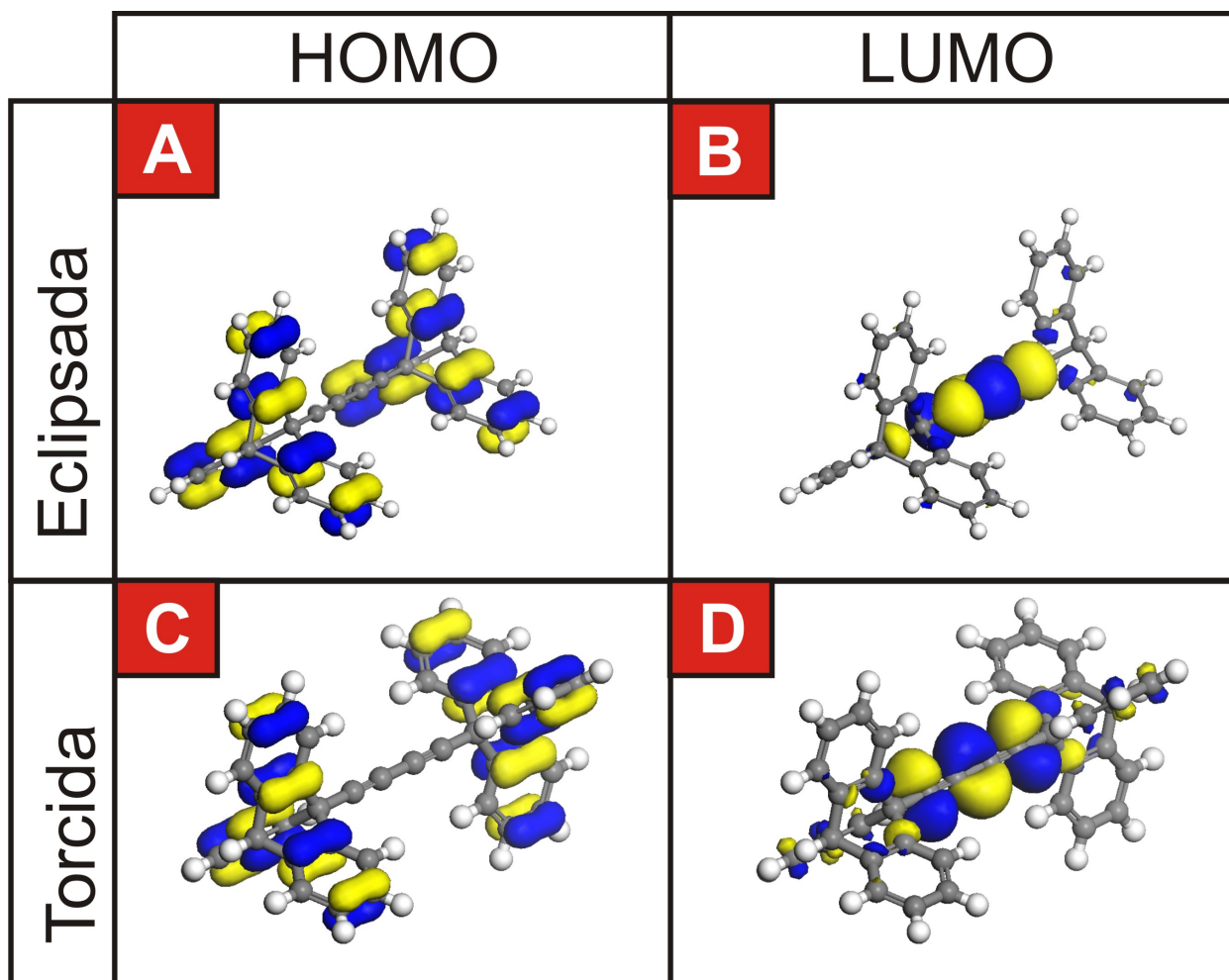


Figura 3.10: Em [A] a representação dos últimos orbitais ocupados e em [B] dos primeiros orbitais não ocupados.

os últimos orbitais ocupados na molécula se localizam na região das rodas, enquanto que os primeiros orbitais não ocupados se localizam na região do eixo central da molécula e a diferença de energia entre o último orbital ocupado (HOMO) e o primeiro orbital não ocupado (LUMO) é igual a -3.78 eV para as geometrias alinhadas e eclipsadas. A localização dos orbitais não se altera significativamente quando a orientação relativa das rodas da molécula é alterada, mostrando que a configuração dos orbitais não depende da orientação das rodas da molécula.

3.3 Interação da Molécula com a Superfície

A partir da informação de que o campo de força clássico (UFF) é capaz de descrever bem a geometria da molécula isolada, passamos a investigar sua interação com a superfície. A superfície escolhida neste trabalho foi o cobre, clivado em diferentes direções: [100], [110] e [111]. O cobre foi escolhido por se tratar do material utilizado experimentalmente. O cobre apresenta a característica de não se reconstruir, mantendo o seu parâmetro de rede ao longo da superfície e também por não apresentar significativa transferência de carga com a molécula depositada, o que simplifica a análise teórica.

A fim de verificar a eficácia do campo de força utilizado (UFF) e sua capacidade em descrever as interações entre a molécula e a superfície, as manipulações realizadas experimentalmente foram simuladas e os resultados comparados. Experimentalmente o sinal que é coletado pelo STM corresponde à corrente de tunelamento que passa entre a ponta a superfície. Dependendo da maneira como a molécula adsorvida está sobre a superfície há uma mudança na intensidade desta corrente.

As diferentes intensidades de corrente fornecem informações sobre a molécula em estudo. Com base nos resultados experimentais (figura 3.8) foram reproduzidas as manipulações efetuadas, buscando entender de maneira mais clara os mecanismos que possibilitam a rotação da molécula quando manipulada com a ponta do STM.

O primeiro estudo efetuado foi determinar como a molécula interage com a superfície de cobre clivada nas diferentes direções escolhidas. Para isto, foram construídas superfícies clivadas nas orientações [100], [110] e [111]. Os átomos da superfície foram congelados durante os processos de otimização de geometria e dinâmica molecular. O congelamento dos átomos da superfície não afeta significativamente o processo como um todo, pois as temperaturas utilizadas para as simulações são relativamente baixas, da ordem de 10K. Neste caso, a

aproximação feita consiste em considerar que as posições dos átomos da superfície sejam bem definidas durante todo o processo, por estarem fortemente ligados à rede cristalina.

Quando a molécula é colocada sobre a superfície de cobre, uma primeira questão deve ser respondida: qual a configuração mais estável para a molécula quando esta interage com a superfície? Já foi mostrado que quando isolada, a molécula na configuração eclipsada apresenta uma menor energia, quando comparada com a configuração alinhada. Agora é necessário determinar se esta relação se mantém válida quando se considera a interação com a superfície. Para isto, a molécula foi colocada sobre a superfície de Cobre $[\bar{1}10]$, estando a molécula inicialmente na configuração eclipsada. O ângulo de orientação da molécula foi de $\phi = 0^\circ$, ou seja, seu eixo principal orientado paralelo à direção de clivagem da superfície. Foi realizada uma simulação de dinâmica molecular, ajustando a temperatura do sistema em 2K num ensemble canônico (NVT), ou seja, o sistema é colocado junto a um reservatório térmico, possibilitando que a temperatura permaneça constante durante toda a simulação. Se a configuração eclipsada da molécula apresentar maior estabilidade, esta configuração deveria ser mantida durante a evolução temporal do sistema. O gráfico 3.11A mostra a evolução da energia total do sistema em função do tempo.

Pode-se observar que com a evolução temporal do sistema, a energia apresenta dois patamares com uma diferença entre eles de aproximadamente 1.5 kcal/mol. Na inspeção visual da evolução temporal do sistema, verificou-se que a molécula, inicialmente na configuração eclipsada passa para a configuração alinhada, como mostrado na figura 3.12. Isto significa que com uma pequena perturbação causada pelo efeito da temperatura do sistema, a molécula evolui do seu estado eclipsado para seu estado alinhado, com uma energia mais baixa.

Para verificar a real estabilidade da molécula alinhada sobre a superfície de cobre, colocou-se a molécula inicialmente na configuração alinhada e repetiu-se os mesmos cálculos anteriores, ou seja, simulou-se um sistema com temperatura constante de 2K, durante 160 ps. O

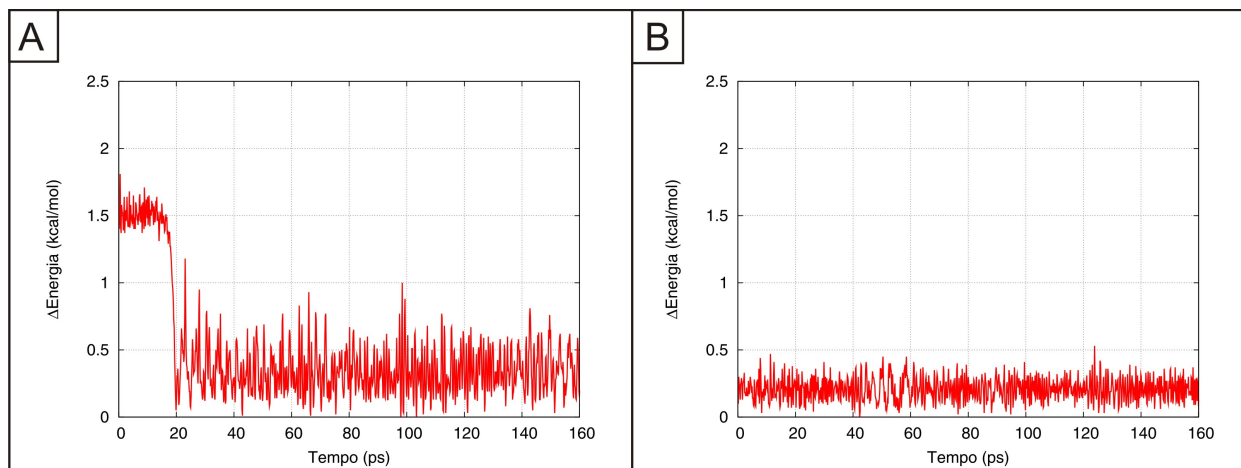


Figura 3.11: [A] Comportamento da energia total do sistema durante uma simulação efetuada a uma temperatura de $T=2K$, utilizando um *ensemble* Canônico (NVT), da molécula colocada inicialmente na configuração eclipsada sobre a superfície $Cu[110]$. [B] As mesmas condições de simulação, porém agora com a molécula na configuração alinhada.

resultado da energia total do sistema está representado no gráfico 3.11B.

Para o caso onde inicialmente a molécula foi colocada na configuração alinhada sobre a superfície, a evolução temporal da energia total do sistema indica mudanças não significativas em sua geometria. A energia permanece, na média, constante durante toda a simulação. O perfil da energia não tem diferentes patamares durante a sua evolução, ou seja, diferentemente do caso da molécula eclipsada. Este resultado mostra que a molécula apresenta maior estabilidade na configuração alinhada do que quando está na configuração eclipsada, quando depositada sobre a superfície de cobre. A maior estabilidade na configuração eclipsada se deve ao fato de que para esta configuração a molécula apresenta quatro pontos de contato com a superfície, enquanto que para a configuração torcida apresenta apenas três pontos. A energia ganha com o aumento da região de contato entre a molécula e a superfície compensa a energia gasta com a rotação entre as rodas. Este resultado mostra que a molécula é mais estável na configuração alinhada, quando interage com a superfície, do que quando eclipsada. Deseja-se agora determinar qual a orientação da molécula sobre a superfície que apresenta a

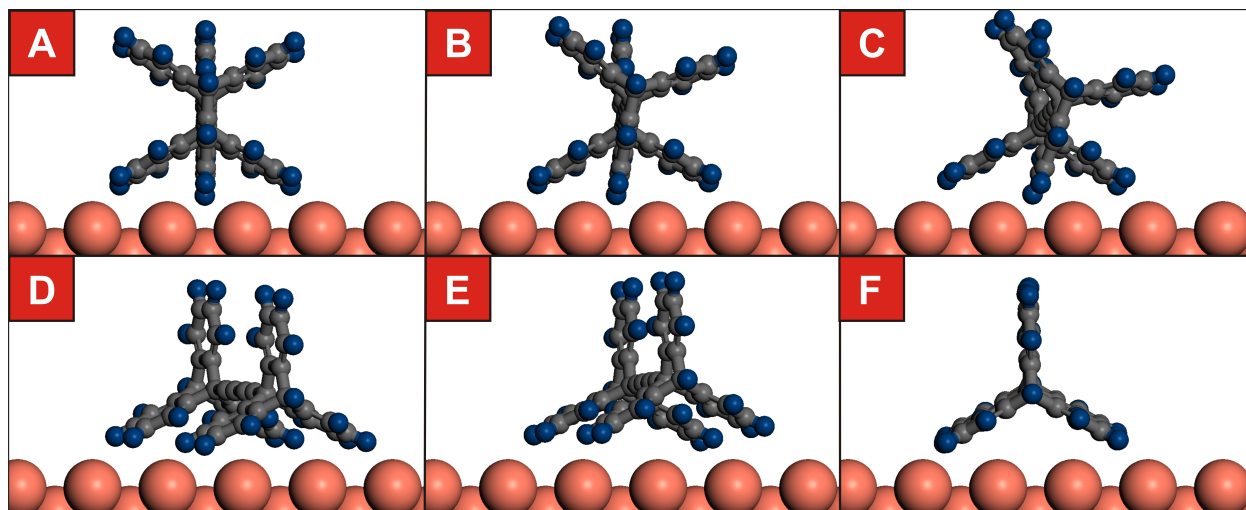


Figura 3.12: Snapshots da dinâmica da molécula sobre a superfície de Cobre(110). Em [A] o instante inicial da simulação. Em [B] e [C] os instantes em que a molécula rotaciona uma das rodas em direção à superfície. Em [D] e [E] os instantes em que as duas rodas da molécula estão na mesma orientação. Em [F] o instante final e a configuração mais estável do sistema.

maior estabilidade.

O método de busca para determinar a posição mais estável da molécula sobre a superfície consiste na determinação da orientação da molécula sobre a superfície que apresenta a menor energia. Inicialmente a molécula foi posicionada com seu eixo principal orientado segundo a direção de clivagem da superfície de cobre ($\phi = 0^\circ$). A partir desta posição, a molécula foi rotacionada segundo um eixo de rotação perpendicular ao seu eixo principal, como mostrado na figura 3.13A. Com um incremento angular de 0.5 graus foi calculada, para cada uma das configurações, a energia total, mas sem permitir a relaxação da molécula. O resultado da interação molécula-substrato está representado na figura 3.13B, onde se pode observar uma grande diferença entre os perfis de energia de interação molécula-superfície para as diferentes clivagens do cobre utilizadas. As superfícies [100] e [111] apresentam um perfil de energia com uma variação de no máximo 0.4 kcal/mol. Isto significa que a energia necessária para se rotacionar a molécula sobre as superfícies [100] e [111] é relativamente baixa, quando

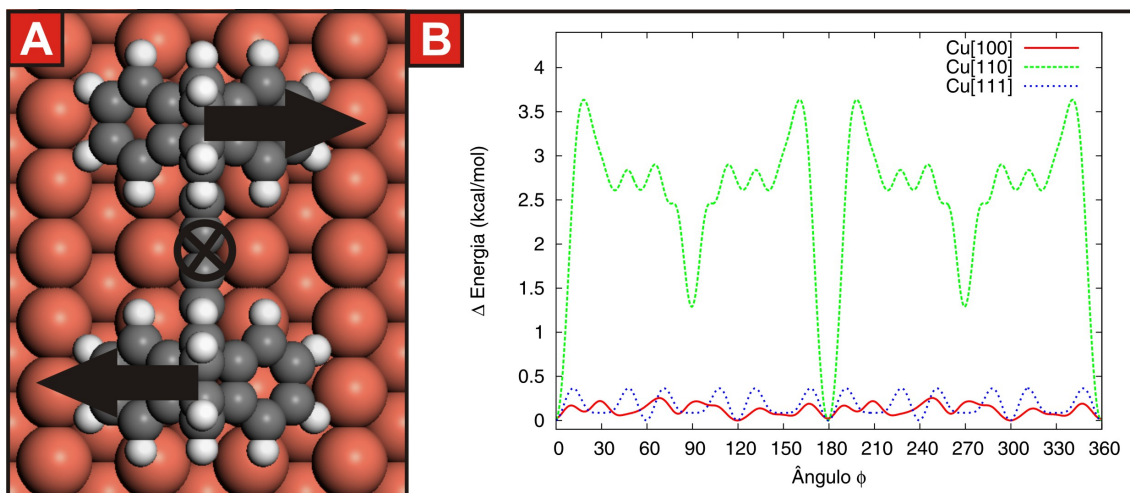


Figura 3.13: [A] Representação esquemática de como a molécula é rotacionada sobre as superfícies de cobre; a molécula é colocada sobre a superfície de cobre e então rotacionada segundo um eixo de rotação colocado no centro da molécula. [B] Potencial de interação entre a rotação molécula para as 3 superfícies de cobre utilizadas.

comparada com a energia necessária para rotacionar a molécula sobre a superfície [110].

Com base nestes resultados, pode-se inferir que para as duas primeiras superfícies a molécula não possui comensurabilidade com as dimensões da rede para que seja possível um possível encaixe entre a molécula e a superfície. Uma análise do perfil de energia de interação na rotação da molécula sobre a superfície $[\bar{1}10]$, mostra que existem grandes variações entre as diferentes orientações da molécula. Os resultados experimentais mostraram que em torno de 60% das moléculas, após a deposição, ficam orientadas segundo os ângulos $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$. Na busca por uma resposta para as orientações preferenciais das moléculas sobre a superfície [110], verifica-se que as duas configurações preferenciais correspondem a regiões de menor energia. A orientação com $\phi = 90^\circ$ corresponde a um mínimo local e a orientação com $\phi = 0^\circ$ a um mínimo global, com as duas orientações correspondendo a regiões estáveis.

O perfil de energia de interação da molécula com a superfície apresentou sua maior variação para a superfície de cobre com clivagem na direção $[\bar{1}10]$. Isto significa que para

esta superfície existe uma posição da molécula para qual esta se encaixa melhor na superfície. Este resultado apresenta o primeiro indício da importância da superfície na obtenção do efeito da rotação.

Uma comparação entre o perfil de energia para a superfície de Cobre $[\bar{1}10]$ e a evolução temporal da molécula apresentada nas figuras 3.12D-F, mostra que existe realmente uma preferência da molécula em orientar seu eixo segundo a direção $[110]$ da superfície de Cobre. Na figura 3.12 a molécula apresenta uma orientação com o ângulo $\phi = 20^\circ$. De acordo com o gráfico 3.13, curva em tracejado (verde), para esta orientação a molécula encontra-se em uma região não estável, e de acordo com o perfil do potencial, a sua tendência é buscar a região correspondente a $\phi = 0^\circ$, por apresentar uma menor energia com relação à orientação inicial de $\phi = 20^\circ$.

Realizamos um estudo para determinar quais orientações mais favoráveis da molécula, após uma deposição com orientações aleatórias da molécula sobre a superfície. Para este estudo, novamente a molécula foi colocada segundo diversas orientações de ϕ e em seguida a geometria do sistema foi otimizada, buscando determinar quais as orientações estáveis para a molécula. O resultado pela busca de orientações de mínima energia para o sistema está mostrado no gráfico 3.14. Os círculos pequenos representam as posições para as quais a molécula foi inicialmente posicionada. As setas indicam para qual posição final a molécula evolui após a otimização de geometria do sistema. As letras **A**, **B** e **C** identificam as regiões de mínimos, e também são as posições finais da molécula após a otimização da geometria. Especificamente para a orientação com $\phi = 20^\circ$ é possível observar que em algumas simulações a molécula evolui para a orientação com $\phi = 0^\circ$ e em outras para com $\phi = 38^\circ$. Isto se deve ao fato da orientação $\phi = 20^\circ$ corresponder a uma região de máximo na superfície de energia potencial, e o sistema pode evoluir para qualquer um dos dois mínimos adjacentes existentes.

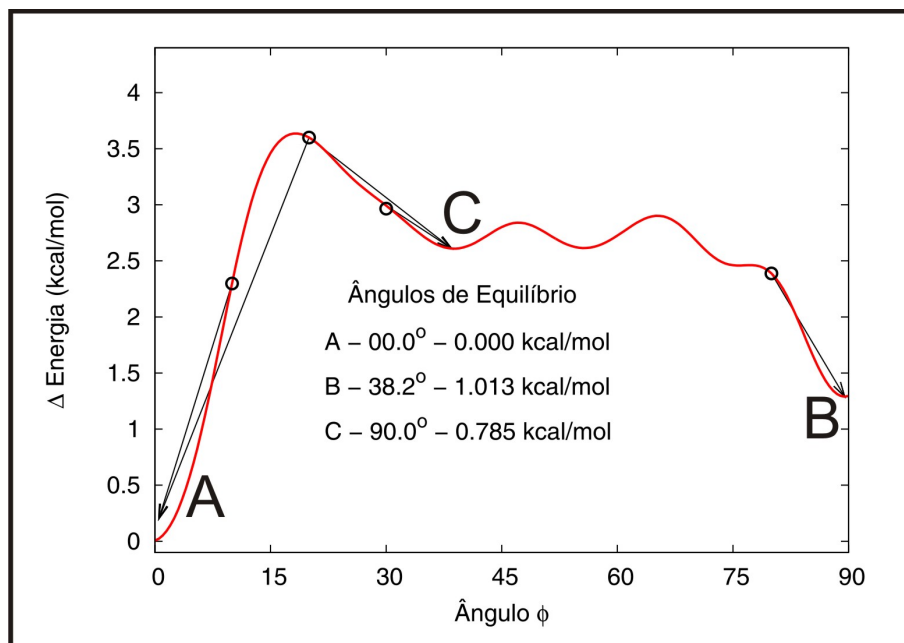


Figura 3.14: Gráfico mostra a superfície de energia de rotação da molécula sobre a superfície. Os círculos mostram as posições iniciais que a molécula foi colocada e as setas indicam para qual mínimo (A,B ou C) o sistema evoluiu após a otimização da geometria. O quadro especifica exatamente as orientações iniciais e finais para cada um dos casos.

A superfície na direção [110] apresenta parâmetro de rede com dimensão muito próxima à distâncias entre duas pernas adjacentes da mesma roda da molécula (comprimento **D** da figura 3.9-d), o que permite um encaixe da molécula na superfície, quando orientada com seu eixo principal alinhado à direção [110].

A fim de determinar a energia de interação durante a translação da molécula foi realizado o deslocamento da molécula sobre esta superfície com passos discretos. O deslocamento foi efetuado segundo direções paralela ($\phi = 0^\circ$) e perpendicular ($\phi = 90^\circ$) à orientação [110]. Esta simulação foi realizada com o objetivo de se determinar, em termos da energia total do sistema, como a molécula “lê” cada uma das superfícies de Cobre escolhidas. As simulações foram efetuadas movendo-se a molécula segundo um passo de $0.1\text{\AA}$ na direção desejada e a cada passo do deslocamento a energia total do sistema foi calculada.

As curvas da energia resultante da interação da molécula com a superfície para cada instante do deslocamento e para as diferentes direções e orientações da molécula estão representadas no gráfico da figura 3.15. As curvas representadas por uma linha contínua (em vermelho) e por uma linha tracejada (em verde) representam a translação da molécula, orientada com $\phi = 0^\circ$ (posição **A**) e $\phi = 90^\circ$ (posição **B**), segundo direções paralela e perpendicular à direção [110], respectivamente. A curva representada por uma linha pontilhada (em azul) representa a energia de interação molécula-superfície para um deslocamento segundo uma direção perpendicular a direção [110] com a molécula orientada na posição **A**. Comparando os três perfis de interação obtidos, com as curvas de intensidade de corrente experimentais, pode-se verificar que a periodicidade das curvas obtidas na simulação são semelhantes às obtidas experimentalmente, isto é, $3.6\text{\AA}$ para a translação perpendicular à [110] para a molécula na posição **A**, e $2.5\text{\AA}$ para as translações paralela e perpendicular para as moléculas nas posições **B** e **A**, respectivamente. Este resultado mostra que, ao se transladar a molécula sobre a superfície de cobre, o que se obtém é uma leitura da topologia da superfície através da molécula, isto por que as periodicidades das correntes e energia obtidas são exatamente iguais aos parâmetros de rede do cobre para a direção [110]. Este resultado permite utilizar, para este caso específico, o cálculo da energia do sistema como sendo uma informação que tem relação direta com a da intensidade da corrente de tunelamento medida através do STM.

A figura 3.16 indica as direções das translações efetuadas pela molécula sobre a superfície de Cobre(110). A seta em azul indica uma translação paralela à direção [110] da molécula na orientação **A**. A energia de interação durante a translação nesta direção está representada pela curva pontilhada (em azul) da figura 3.15. A curva contínua (em vermelho) e a tracejada (em verde) representam translações paralelas a direção [110] para a molécula na orientação **A** e **B**, respectivamente. Por comparação foi efetuada a translação da molécula segundo

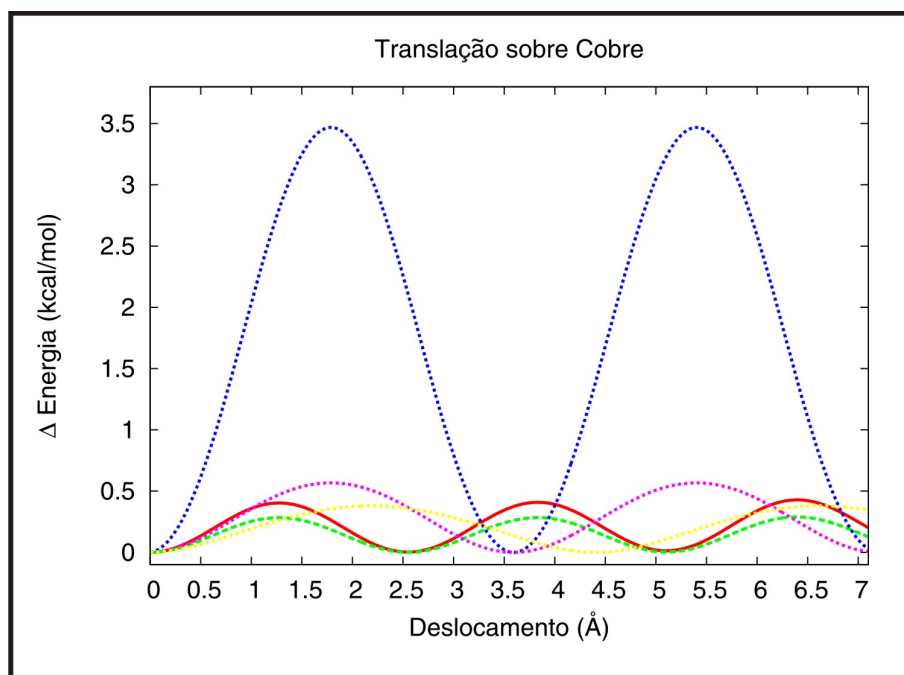


Figura 3.15: Gráfico da energia de interação entre a molécula e a superfície. A curva contínua (vermelha) e a curva tracejada (verde) representam as energias referente à translação da molécula segundo uma direção paralela à orientação [110] do cobre, com a molécula posicionada na posição **A** e **B**, respectivamente. A curva pontilhada (azul) representa a energia de interação para a translação da molécula na posição **A** sobre a superfície Cu[110]. As curvas em amarelo e em roxo representam a translação sobre as superfícies de Cobre [111] e [100], respectivamente.

uma direção perpendicular ao seu eixo principal, sobre as superfícies de cobre [100] e [110]. Os perfis de energia de interação estão representados com as linhas em roxo e em amarelo no gráfico 3.15.

A máxima variação de energia observada para a translação da molécula na orientação **A** segundo um deslocamento paralelo ao seu eixo principal é de 0.4 kcal/mol, o que corresponde a uma temperatura de 201.4K. Para os deslocamentos paralelo ao eixo da molécula na posição **B** a máxima variação de energia apresentada é de 0.28 kcal/mol, o que corresponde a uma temperatura de 141K. Agora, para a translação perpendicular ao eixo principal da molécula, posicionada na orientação **A** a variação da energia é de 3.5 kcal/mol, correspondente a uma

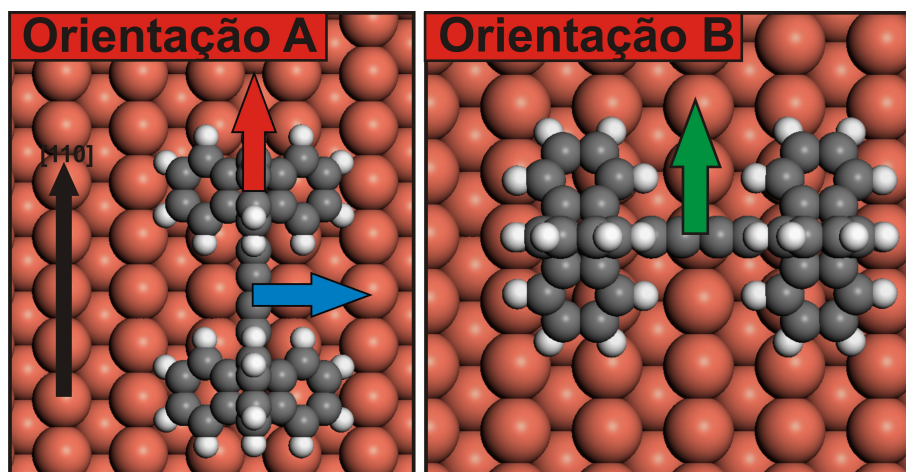


Figura 3.16: Direções das translações realizadas com a molécula a fim de determinar como a molécula interage com a superfície em diferentes direções de translação e diferentes orientações da molécula. As setas indicam o sentido da translação.

temperatura de 1762.15K, um aumento de mais de 877% com relação a variação da energia para as outras direções.

Uma segunda informação que pode-se tirar das amplitudes das energias está relacionada com o fato de que é necessário uma maior quantidade de energia para se transladar a molécula na posição **A**, na direção perpendicular ao seu eixo principal do que na direção paralela ao eixo principal. A energia necessária para retirar a molécula na posição **A** segundo uma direção perpendicular ao seu eixo chega a ser 11 vezes maior do que para os outros casos. Este fato é de grande importância na determinação das condições para que seja possível obter o rolamento da molécula. A informação de que a energia necessária para se transladar as moléculas na orientação **A** segundo uma direção perpendicular ao seu eixo principal, representada pela curva em azul no gráfico 3.15, é aproximadamente sete vezes maior do que a energia necessária para se transladar a molécula em outras direções e/ou outras superfícies de Cobre, é de fundamental importância na determinação das condições necessárias para que seja possível se obter o movimento de rolamento da molécula sobre a superfície de Cobre.

A direção da translação que apresentou a maior variação da energia é a mesma direção executada pela ponta de STM, no experimento real, onde foi possível se obter o sinal indentificando o movimento de rolamento.

3.4 Processo de Rolamento

Após o estudo do comportamento estático da molécula sobre a superfície de cobre, como a determinação das posições de estabilidade da molécula sobre a superfície e perfis de rotação e translação, passamos a analisar os aspectos dinâmicos a fim de buscar e evidenciar os possíveis mecanismos que possibilitam o rolamento da molécula sobre a superfície quando manipulada com a ponta do STM.

O objetivo é determinar se o efeito do rolamento da molécula é de fato possível de ocorrer e, em caso positivo, determinar quais as condições necessárias, como por exemplo posicionamento da molécula, tipo de superfície, posição e velocidade da ponta que tornam possível a obtenção do efeito desejado, ou seja, o rolamento.

Com base nos perfis de energia obtidos no gráfico da figura 3.15, a primeira configuração estudada foi para a molécula em seu mínimo de energia, ou seja, na posição **A** sobre Cu(110). Fazendo-se uma analogia com uma roda macroscópica, para que um processo de rolamento aconteça há a necessidade de se aplicar uma força na parte superior da molécula e além disso é necessário que exista atrito (pelo menos estático) entre a roda e o apoio na qual esta se encontra. O atrito é responsável por impedir que a roda simplesmente translade com a aplicação da força. O ponto da roda que está em contato com o apoio fica instantaneamente parado. Este efeito possibilita a criação de um torque responsável pelo processo de rolamento. Para o caso molecular, a idéia não é diferente. Para que o rolamento ocorra é necessário criar um ponto de apoio na parte inferior, entre a molécula e a superfície. A força exercida

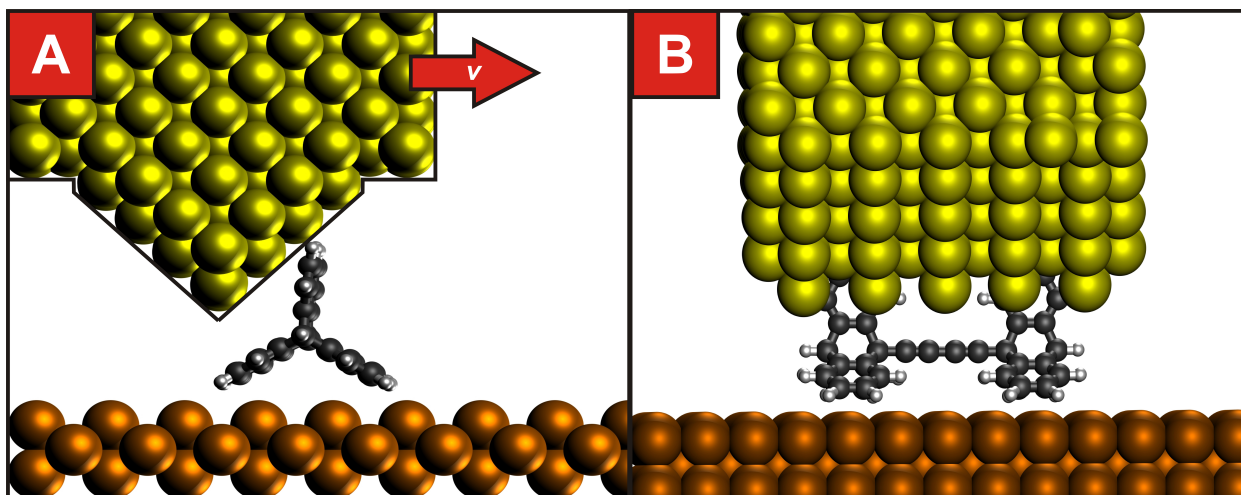


Figura 3.17: Vista traseira do sistema ponta-molécula-superfície utilizado em nossas simulações. A figura mostra a geometria da ponta utilizada. Observe que a ponta cobre utilizada se estende por todo o comprimento da molécula.

na parte superior é efetuada através da interação da ponta do STM com a parte superior da molécula. Se for possível direcionar de forma adequada a força e criar uma maneira de “prender” a parte inferior da molécula na superfície, criando desta forma um torque na molécula tornando o processo de rolamento possível.

Para simular o processo de rolamento, foi criada uma ponta de STM com uma forma ligeiramente modificada. As pontas reais de STM são constituídas de apenas um átomo na parte inferior ponta. A ponta simulada é constituída a partir de um cluster de cobre, projetada de modo que ter sua base extensa o suficiente a fim de ter as dimensões próximas à dimensão L da molécula, como representado na figura 3.17B.

O motivo de se criar a ponta ligeiramente modificada se deve ao fato de que nas simulações não estamos considerando o efeito de campo elétrico gerado pela ponta. Este campo elétrico faz com que a molécula sinta uma região de interação maior do que a região delimitada por apenas um átomo da extremidade da ponta. Desta forma as duas rodas da molécula são empurradas ao mesmo tempo.

Analisamos diversos casos com a ponta e diferentes posições da molécula em relação à superfície. Observamos que para alturas muito pequenas, isto é, para distâncias muito próximas entre a ponta e a superfície a molécula apenas transladava, e saltava para o próximo sítio de adsorção independente da orientação da molécula sobre a superfície e da direção de clivagem da superfície. Para distâncias entre a ponta e a superfície muito grandes, a molécula também translada quando o substrato está clivado nas direções [100] e [111], ou apenas sofre uma pequena distorção em sua porção superior retornando à posição original após a passagem da ponta, quando a superfície utilizada é o Cobre(110) e a molécula está na orientação **A**.

A simulação foi realizada utilizando-se o ensemble microcanônico (NVE) com o módulo de dinâmica de impulso, todos os átomos da superfície de cobre foram mantidos fixos em suas posições iniciais. A ponta e a molécula estavam livres para se movimentarem de acordo com a evolução do sistema. Porém para os átomos da ponta foi atribuída uma velocidade inicial de $5.0\text{\AA}/\text{ps}$ com uma direção paralela à superfície, como mostrado na figura 3.17B. A ponta foi construída de forma a possuir uma massa muito maior que a massa da molécula. Esta aproximação é necessária para tentar reproduzir a manipulação da molécula com a ponta do STM, realizada no modo de manipulação com altura constante. Todo o sistema foi colocado inicialmente a uma temperatura de 10K e a simulação foi conduzida por um tempo de 20ps, com um passo temporal de integração de 0.5fs.

Diversas simulações foram executadas, mantendo-se todas as condições iniciais inalteradas, ajustando-se apenas a altura da ponta, a fim de se determinar se existia alguma altura para qual o processo de rolamento fosse observado. Somente com a altura da ponta a uma distância de $6.5\text{\AA}$ da superfície, foi possível observar o movimento de rolamento da molécula.

A velocidade da ponta também é um fator que influencia no sucesso da obtenção do processo de rolamento da molécula. Para velocidades da ponta muito baixas ($v_{\text{ponta}} \ll 5.0\text{\AA}/\text{ps}$) não se observa o processo de rolamento. Neste caso o que se observa é apenas

a translação da molécula para o próximo sítio. Para velocidades da ponta muito altas ($v_{ponta} \gg 5.0 \text{ \AA}/\text{ps}$) a molécula se translada podendo saltar para o próximo sítio de adsorção ou até mesmo saltar mais de um sítio adiante.

Além da velocidade, a posição relativa da molécula sobre a superfície assim como a clivagem da superfície são fatores decisivos na obtenção do movimento de rolamento da molécula. Para superfícies não muito rugosas, que apresentam um alto fator de empacotamento, o perfil de energia potencial sentido pela molécula não apresenta mínimos bem determinados. Para estes casos a interação da ponta com a molécula resulta apenas em sua translação. A única superfície que apresenta um perfil de energia potencial favorável ao rolamento da molécula é a [110]. Mesmo sobre a superfície [110], a leitura da superfície de energia potencial só apresentará um mínimo profundo o suficiente para que o rolamento ocorra caso a molécula esteja posicionada na orientação **A**. A varredura da superfície com a molécula, estudando o perfil de energia potencial do sistema, foi de grande importância para compreender como a molécula interage com a superfície e poder escolher a melhor superfície e posicionamento da molécula que possibilite o processo de rolamento.

O sistema NVE foi escolhido devido à opção de se executar uma dinâmica de impulso. Não seria possível executar este tipo de simulação utilizando um ensemble NVT, pois haveria alterações consideráveis na velocidade atribuída inicialmente aos átomos da ponta, a fim de colocar todo o sistema na temperatura desejada, através da ação do termostato. Desta forma, rapidamente a velocidade da ponta seria amortecida, devido à ação do termostato. No sistema NVE, a energia total do sistema é mantida constante e há a possibilidade de parte do sistema possuir e permanecer durante um tempo maior com velocidades diferentes das demais partes do sistema.

A figura 3.18A mostra a molécula inicialmente sobre a superfície de cobre [110], orientada na posição **A**, e a ponta posicionada próxima a molécula. Nesta situação a ponta está se

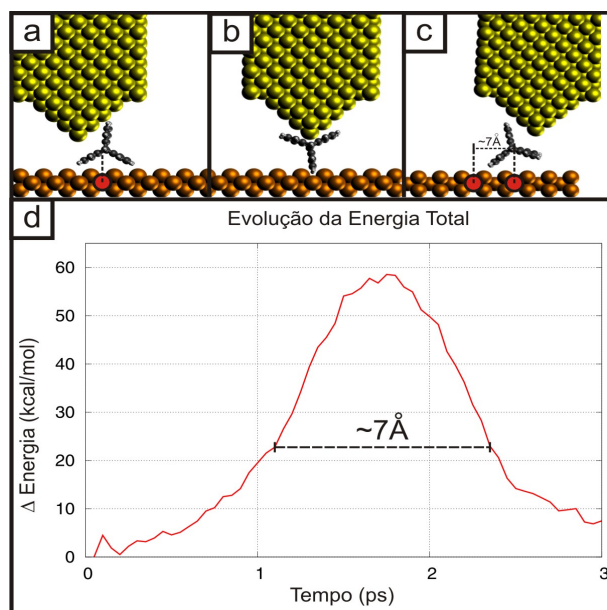


Figura 3.18: **A)** Snapshot de um dos primeiros instantes, onde a ponta se aproxima da molécula, **B)** momento exato do rolamento da molécula. A ponta impulsiona a parte superior da molécula e a parte inferior se encaixa entre duas fileiras de átomos de cobre na superfície, **C)** final do processo de rolamento, onde a molécula encontra-se transladada de $\sim 7\text{\AA}$ a frente da sua posição inicial, **D)** gráfico (adaptado da referência [4]) com o perfil do sinal coletado experimentalmente, destacando o momento do rolamento em que, possivelmente, o sinal foi coletado.

aproximando da molécula, porém ainda está distante o suficiente para que a molécula não sinta a presença da ponta. Se compararmos este momento com o sinal experimental obtido com o STM (figura 3.18D - barra A) corresponde ao início do processo de rolamento, quando a ponta começa a se aproximar da molécula a intensidade da corrente de tunelamento vai aumentando. Conforme a ponta vai se aproximando da molécula, a probabilidade de ocorrer o tunelamento do elétron aumenta, o que significa um aumento na intensidade da corrente de tunelamento. As principais forças de interação entre a molécula e a ponta nesta situação são a força de van der Waals e as forças eletrônicas. Quando a ponta está muito próxima da molécula essas forças se tornam repulsivas o suficiente para fazer com que a parte superior da molécula seja impulsionada pela extremidade inferior da ponta. Esta força de repulsão,

associada ao encaixe da “perna” frontal da molécula entre duas colunas de cobre, cria um torque na molécula, que a faz girar, como representado na figura 3.18B. Neste instante não há mais espaço vazio entre a ponta e a superfície. A molécula preenche o espaço vazio que existia entre a superfície e a ponta em instantes anteriores. A molécula se encaixa entre a ponta e a superfície e faz com que a corrente de tunelamento tenha sua intensidade aumentada (figura 3.18D - barra B). Logo após este instante a ponta começa a se afastar da molécula (figura 3.18C). Com o afastamento da ponta da molécula, o sistema retorna a uma configuração semelhante à inicial, porém a molécula encontra-se transladada de aproximadamente $7\text{\AA}$. Com o afastamento da ponta da molécula, a corrente de tunelamento começa a diminuir (figura 3.18D - barra C).

A ação da ponta causa um rolamento de 120° da molécula em torno do seu eixo, e a rotaciona para o próximo sítio. Se compararmos a largura do sinal do STM ($\sim 7\text{\AA}$) com a distância geométrica entre duas pernas da roda (**D** figura 3.9-d), podemos notar que se tratam de valores muito próximos. Isto pode ser uma evidência de que a largura do sinal obtida pelo STM corresponda ao processo de rolamento da molécula através de sua manipulação com a ponta do STM.

A figura 3.20 mostra o momento exato de quando a ponta já conseguiu desgrudar parte da molécula da superfície e outra parte se encaixa entre as colunas de cobre. Entre as colunas de cobre há espaço suficiente (em destaque na figura 3.20) para que os átomos da molécula, mais próximos da superfície se encaixem, e a profundidade do potencial sentido pela molécula é grande o suficiente para evitar a translação. Diferentemente da situação onde a molécula encontra-se sobre a superfície de cobre [100], onde não há espaço suficiente (figura 3.19) para que os átomos da molécula, mais próximos a superfície, encontrem um ponto de apoio e permita que a molécula execute o movimento de rolamento.

A molécula na orientação **A** sobre a superfície de Cobre [110] foi a única configuração

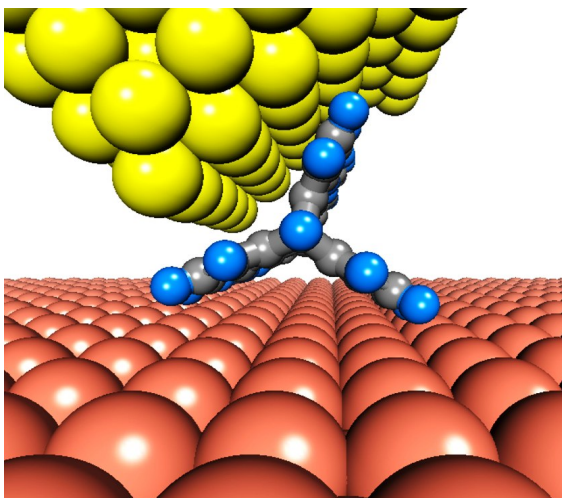


Figura 3.19: Snapshot da interação da ponta de STM com a molécula sobre uma superfície que não há espaço suficiente para que ocorra o encaixe dos átomos da molécula entre as colunas de átomos de cobre. Neste caso a ponta apenas translada a molécula.

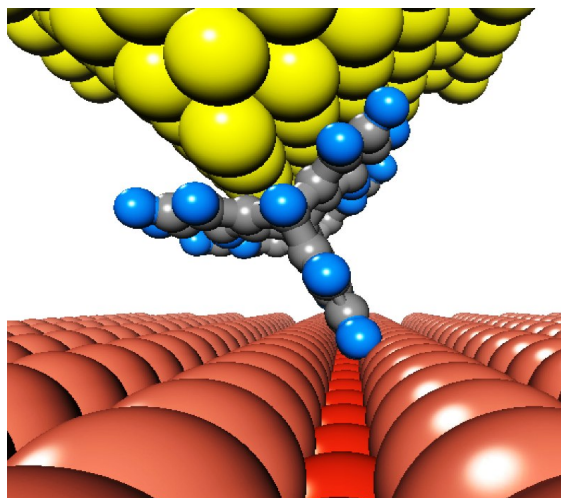


Figura 3.20: Snapshot do momento em que a ponta do STM passa sobre a molécula, provocando seu rolamento. Observe que uma das “pernas” da molécula consegue se encaixar no poço de potencial existente entre suas colunas de cobre, criando um ponto fixo, permitindo a aplicação de um torque pela ponta do STM.

que apresentou condições favoráveis ao rolamento da molécula. Para todas as outras configurações testadas, alterando-se a altura e velocidade inicial da ponta e temperatura do sistema não se obteve êxito no processo de rolamento.

Durante a investigação do movimento de rolamento foi possível notar uma sensibilidade do sistema quanto à altura da ponta em relação à superfície. Só foi possível observar o movimento de rolamento da molécula quando a ponta estava posicionada com uma altura próxima de $6.5\text{\AA}$. Para diferentes valores de alturas não é possível observar o movimento de rolamento. Durante a fase de testes, foi construída uma ponta que possuía apenas um átomo em sua parte inferior. Com a ponta no formato piramidal e sem a presença de cargas elétricas nela, não foi possível observar o movimento de rolamento. A ponta muito fina e sem o efeito das cargas não possui sessão de choque grande o suficiente para empurrar toda a

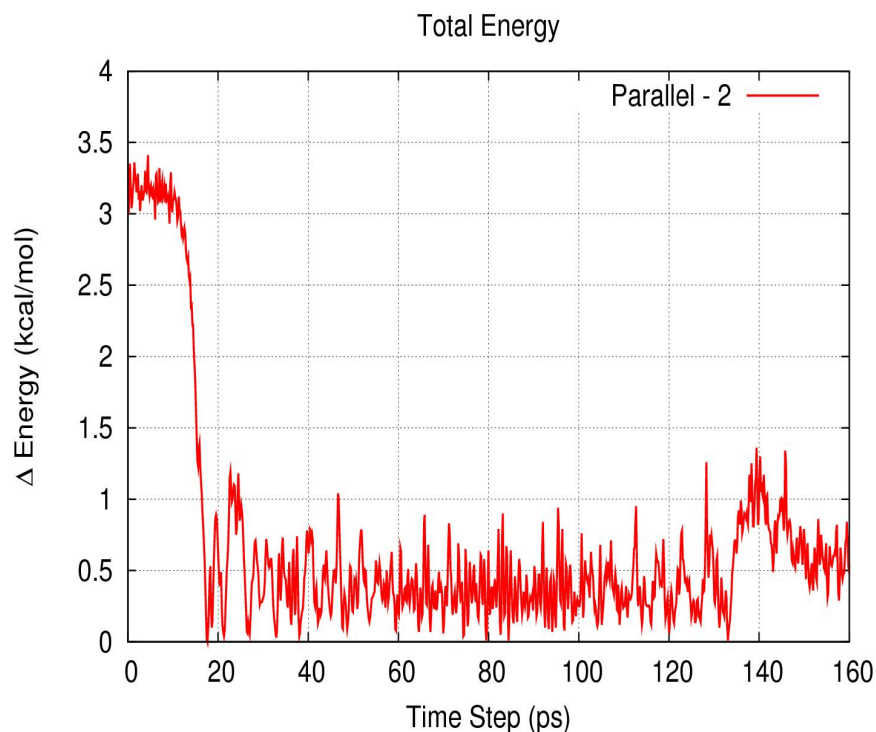


Figura 3.21: Comportamento da energia total do sistema durante uma simulação efetuada a uma temperatura de $T=10\text{K}$, utilizando um *ensemble* canônico (NVT), da molécula colocada como se estivesse na metade de um rolamento completo em torno de seu eixo principal, sobre a superfície Cu[110].

parte superior da molécula. Quando a ponta encontra-se numa posição de máxima interação com a molécula, observa-se que a ponta passa entre as duas rodas da molécula, e não empurra a molécula para frente.

Uma boa estimativa para se quantificar a quantidade de energia necessária para se rotacionar a molécula foi obtida através de uma simulação onde a molécula foi inicialmente colocada como se estivesse exatamente na metade do processo de rolamento (3.22A). A partir desta configuração inicial, foi simulado uma dinâmica molecular, a qual o sistema foi colocado a uma temperatura de 10K. A partir do gráfico da evolução da energia total do sistema, pode-se estimar que a quantidade de energia necessária para fazer com que a molécula

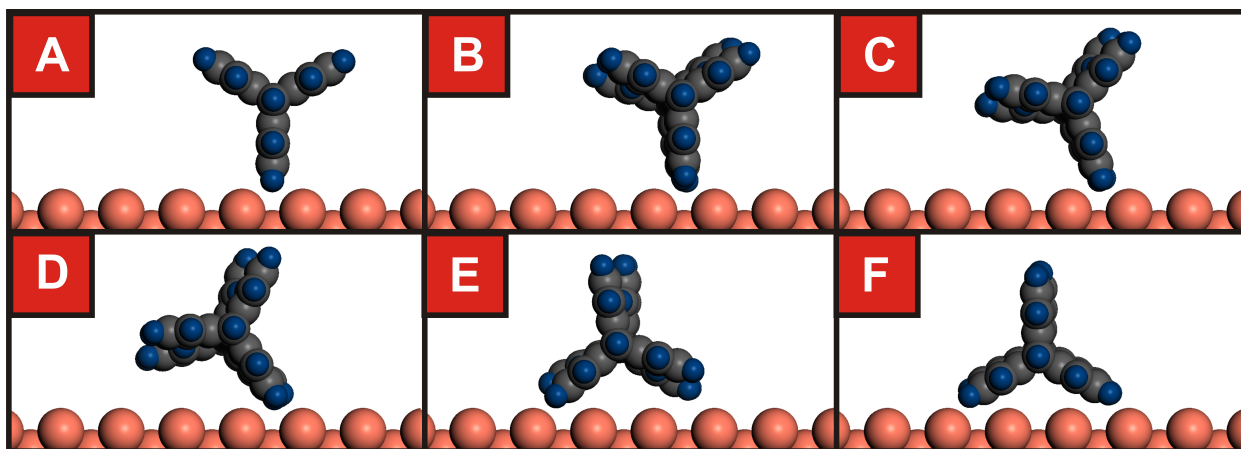


Figura 3.22: Sequência de snapshots mostrando a evolução temporal da molécula. Em [A] tem-se a molécula como se estivesse na metade do processo de rolamento. De [B] a [E] está representado a evolução do sistema, mostrando que a orientação final da molécula é a orientação A.

se desprenda parcialmente da superfície e execute o movimento de rolamento é da ordem de 2.5 kcal/mol.

3.5 Discussões e Conclusões

A molécula composta por dois grupos *Triptycene* conectados por um eixo de carbonos, depositada sobre uma superfície de cobre, quando manipulada com a ponta de STM, geraram sinais que foram interpretados como sendo um movimento de rolamento, semelhante ao movimento de uma roda. A interpretação do sinal ocorre em comparação com outros perfis de sinais gerados em outros modos de manipulação, em outras orientações da molécula sobre a superfície e também sobre a molécula sobre outras clivagens de superfície.

Porém, maiores detalhes sobre o comportamento molecular só são possíveis através de uma modelagem computacional do sistema em questão. A metodologia utilizada para a modelagem consistiu basicamente em três etapas: verificação se o modelo adotado descreve

suficientemente bem a geometria da molécula isolada em comparação com a geometria obtida através dos métodos experimentais; verificar se o modelo escolhido é capaz de descrever as principais interações entre a molécula e as superfícies; e finalmente, estender a capacidade do modelo em descrever a molécula e as interações com a superfície a fim de verificar se o efeito de rolamento é possível quando a molécula é submetida a interação com uma simulada ponta de STM.

Todas as etapas foram efetuadas e verificou-se que um bom método para descrever as características deste sistema é a metodologia de mecânica e dinâmica clássica, através da utilização do Campo de Força Universal para descrever as interações entre os átomos que compõem o sistema. Embora o método utilizado se baseie nas leis clássicas e o sistema esteja numa dimensão onde as leis que melhor descrevem o sistema são as leis da mecânica quântica, a metodologia clássica se mostrou eficiente na descrição geométrica e mecânica do sistema.

Os cálculos que reproduzem a translação da molécula sobre a superfície de cobre clivada nas direções [100], [110] e [111] mostram que o perfil de energia total do sistema apresenta a mesma periodicidade da intensidade de corrente de tunelamento medida durante os experimentos em manipulações semelhantes. Isto mostra que durante este tipo de movimento a molécula percorre a superfície e devido à comensurabilidade das dimensões da molécula com os parâmetros de rede do cobre a molécula pode sentir o perfil do potencial criado pelos átomos de cobre da superfície.

A investigação para determinar os possíveis motivos que levam a molécula, após a sua deposição sobre a superfície Cu(110) a escolher determinadas orientações, foi efetuada a partir do cálculo da energia de interação entre a molécula e a superfície para diversos ângulos de orientação ϕ (figura 3.13). O perfil de rotação revela a importância do substrato para que exista uma direção preferencial na orientação final após a deposição. Pode-se observar que,

sobre a superfície Cu(110) existem duas regiões ($\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$) com um mínimo bem definido de energia, o que levaria as moléculas a escolherem estas orientações, por se tratarem de orientações que tornam a configuração do sistema mais estável.

A partir de todas as informações obtidas anteriormente, já pode-se prever que o substrato exerce uma grande influência no comportamento da molécula. Diferentes perfis de energia de rotação e translação deixam claros que a molécula se encaixa muito melhor sobre a superfície de cobre clivada na direção [110] do que nas direções [100] e [111]. Estes fatores são de extrema importância no momento da determinação das condições que permitam que a molécula, quando manipulada com a ponta do STM, realize um movimento de rolamento. A ponta foi desenhada a fim de tentar reproduzir a interação da ponta real, que apresenta um intenso campo elétrico na sua extremidade, de forma que a molécula sente não só a presença de um único átomo da extremidade inferior da ponta, mas também a ação do campo elétrico, que amplia a área onde a força de interação sobre a molécula é aplicada. Desta forma a ponta foi projetada com cinco átomos em sua extremidade e o fator campo elétrico não foi considerado. Quando posicionada a uma distância de $6.5\text{\AA}$ da superfície e submetida a uma velocidade inicial de $5\text{\AA}/\text{ps}$ em direção à molécula posicionada na orientação **A** sobre a superfície de cobre, observou-se que o efeito de rolamento ocorre. Parte da molécula se encaixa na depressão de potencial que ocorre entre duas fileiras de átomos de cobre, fazendo com que seja possível criar um torque sobre a molécula. Como a interação com a superfície não é muito forte, de forma a segurar a molécula durante a interação com a ponta, a molécula sofre uma rotação de 120° , retornando a uma configuração semelhante a inicial, porém transladada da posição inicial.

Estes resultados mostram que o modelo utilizado para realizar a simulação é capaz de descrever os resultados experimentais, obtidos através de medidas de intensidade de corrente de tunelamento. O movimento de rolamento em escala molecular é possível, desde que cer-

tas condições sejam obedecidas, como o tipo de superfície, a orientação da molécula sobre a superfície, a velocidade e altura da ponta. Os resultados são importantes, a fim de entender melhor os mecanismos que possibilitam movimentos chaves na criação e construção de máquinas em escala nanométrica.

Capítulo 4

Design de Polímeros Condutores utilizando o bioinspirado Sistema de Formigas

4.1 Introdução

Polímeros condutores constituem uma nova classe de materiais eletrônicos com propriedades bastante diversificadas e com enorme potencial para aplicações tecnológicas e constituem uma rica classe de problemas em física básica [78].

Devido à alta reatividade do carbono e por apresentar várias possíveis hibridizações (sp , sp_2 , sp_3) um número quase infinito de estruturas é possível, tornando-se vantajoso para algumas aplicações, mas, por outro lado, apresenta sérios problemas, como por exemplo, para o desenvolvimento de materiais funcionais com propriedades específicas, devido ao grande número de combinações possíveis de se obter.

Polímeros condutores são constituídos, em geral, de compostos orgânicos conjugados,

que sob a ação de dopantes químicos apresentam drásticas mudanças em suas propriedades de condução, podendo apresentar uma transição isolante-metal bem definida [79]. Uma característica aparentemente única encontrada nos polímeros é que a condutividade pode ser controlada através da concentração de dopantes na cadeia, e o processo é reversível. Está é uma das características que faz com que estes materiais tenham uma grande variedade de aplicações tecnológicas, como *displays* eletrônicos, sensores, células fotovoltaicas [80].

Uma das maneiras mais comuns de se construir um polímero com certas propriedades pré-determinadas é através da técnica de copolimerização [81]. Este processo consiste em incorporar dois ou mais monômeros como segmentos interagentes da cadeia polimérica. Através desta técnica é possível produzir estruturas com propriedades diferentes dos polímeros constituídos de apenas uma unidade monomérica. Em geral, os copolímeros apresentam propriedades físicas e mecânicas intermediárias entre os homopolímeros. A magnitude dos valores numéricos dessas propriedades geralmente depende da concentração das unidades monoméricas incorporadas na cadeia polimérica.

Há estudos na área de polímeros [82, 83] que mostram que a desordem é fundamental na descrição dos mecanismos de condução das polianilinas, um polímero de grande interesse tecnológico. O resultado destes trabalhos mostraram que a rede desordenada de bipolarons pode ser responsável pela transição semicondutor-metal, observada experimentalmente. Neste tipo de situação, há a presença de estados estendidos (delocalizados) em cadeias unidimensionais desordenadas. Este resultado abre uma nova perspectiva para a interpretação da condutividade na área dos polímeros condutores.

A desordem estrutural está presente na síntese de polímeros, tornando a análise teórica muito difícil, devido à necessidade de se ter que analisar um número muito grande de estruturas possíveis. Considere por exemplo o problema de ligas binárias/ternárias da família das polianilinas, um dos polímeros condutores mais estudados [84]. O nome polianilina se refere

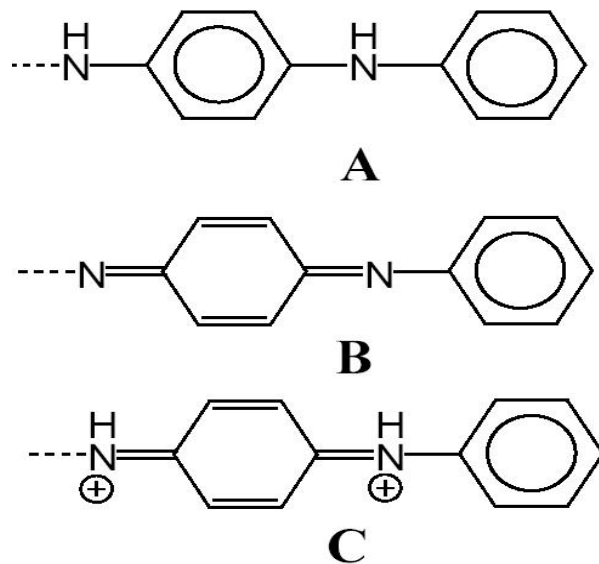


Figura 4.1: Possíveis unidades monoméricas estruturais que compõem as ligas de polianilina.

à uma família de compostos onde átomos de nitrogênio conectam anéis de caráter benzenóide ou quinóide, como mostrado na figura 4.1.

O tipo de problema que estamos interessados em resolver é a determinação de valores ótimos de concentrações relativas das diferentes unidades monoméricas da figura 4.1, para que as ligas apresentem propriedades metálicas, isto é, uma energia baixa que separa os orbitais de valência e condução, denominado *GAP*, e uma função de onda eletrônica delocalizada, medida através do IPN (*inverse participation number*).

Considere uma liga ternária (equação 4.1) desordenada formada pelas três diferentes unidades da figura 4.1, com a concentração de cada uma das unidades monoméricas dada pela equação 4.2.

$$A_x B_y C_z \tag{4.1}$$

$$x + y + z = 1 \tag{4.2}$$

Precisa-se determinar quais são os valores de x , y e z que podem produzir uma estrutura que apresente um GAP próximo de zero e uma máxima delocalização eletrônica para os estados do nível de Fermi. Consideramos que um estado metálico pode ser caracterizado a partir destas duas grandezas.

4.2 Sistema de Formigas

A fim de determinar uma solução para o problema do polímero, necessitamos realizar uma busca inteligente no espaço das possíveis estruturas. Uma das maneiras de se fazer esta busca é aplicar um algoritmo de otimização biologicamente inspirado. Esse algoritmo é denominado de **Sistema de Formigas (Ant System)** [5, 85] e se baseia no modo como formigas reais “resolvem” problemas de otimização de caminhos na busca por alimentos.

Quando alimentos são colocados junto a um formigueiro, depois que uma primeira formiga o detecta, dentro de pouco tempo uma trilha, em geral muito próxima da menor distância entre o formigueiro e o alimento, é estabelecida. A determinação da menor distância é um problema de otimização bastante complexo do ponto de vista matemático.

O método **Sistema de Formigas (SF)** utiliza um algoritmo no qual um conjunto de formigas “artificiais” cooperam para determinar a solução de problemas de otimização através da deposição de feromônio sobre os vértices de grafos. Baseado neste mecanismo é possível explicar como agentes “cegos” conseguem exibir comportamento emergente inteligente e resolver problemas complexos, sem um agente centralizador controlando o processo. O mecanismo físico é o de retroalimentação positiva (*Positive Feedback*), que induz um comportamento autocatalítico.

O SF é inspirado no método de busca de alimentos por formigas reais. O formigueiro é isolado e o alimento só é acessível através de uma ponte composta por dois ramos não necessariamente de mesmo comprimento, como ilustrado na figura 4.2-a. Embora as formigas sejam totalmente livres para escolher qualquer um dos dois ramos após algum tempo é observado que quase todas formigas estão utilizando apenas um dos ramos (4.2-c), mesmo não tendo razões para preferir um ou outro. Este fenômeno é explicado pelo fato das formigas depositarem uma substância química enquanto andam. Elas são capazes de detectar esta substância, denominada **feromônio**, e as formigas tendem a escolher trilhas onde existe uma concentração maior de feromônio.

O modelo de formigas reais é probabilístico, sendo que inicialmente a busca é aleatória. Quando uma formiga encontra uma trilha já com feromônio, há uma maior probabilidade de seguir esta trilha. Quando duas trilhas se cruzam, há uma maior probabilidade de seguir a trilha com maior quantidade de feromônio. Quando uma trilha não é muito freqüentada, o feromônio dela vai evaporando e esta trilha vai se desaparecendo gradativamente.

Agora quando o comprimento dos ramos da ponte é mudado (figura 4.2), observamos que rapidamente o ramo de menor comprimento é o mais movimentado. Isto se explica pelo fato de que no começo as formigas escolhem entre os dois ramos com igual probabilidade pois não há feromônios presentes. Como as formigas que escolheram o menor caminho chegam mais rapidamente ao alimento e retornam ao formigueiro, o menor caminho acaba recebendo uma quantidade maior de feromônio. Então as formigas quando tiverem que escolher entre os dois ramos novamente, tem uma maior probabilidade de escolher o menor caminho, isto é, o caminho com uma maior quantidade de feromônio.

Baseado nesse processo de otimização natural, Colorni, Dorigo e Maniezzo [86] criaram um método heurístico que pode ser utilizado na solução de problemas combinatórios não polinomiais. Consideraram formigas artificiais que criavam repetidamente soluções para

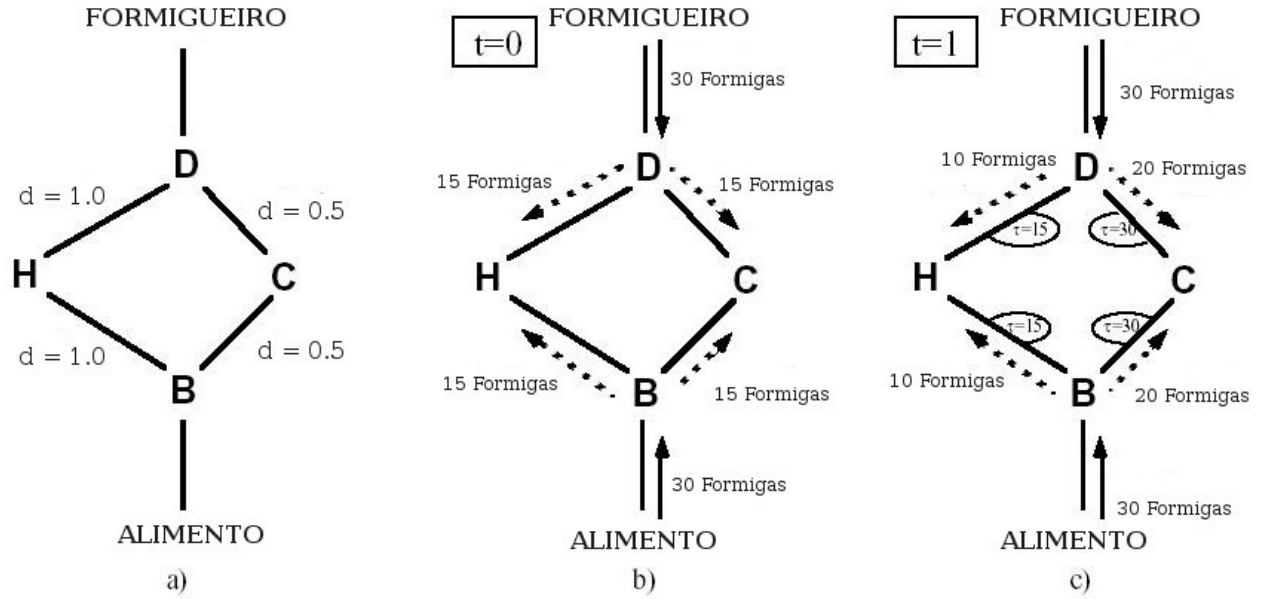


Figura 4.2: Modo esquemático de como as formigas reais determinam percursos de menor distância. **A)** Possíveis caminhos que podem ser seguidos pelas formigas, um com maior e um outro com menor comprimento. **B)** formigas no ponto D de decisão; algumas formigas escolhem o caminho por H (maior), e outras, por C (menor). A escolha é aleatória; **C)** Como, em geral, as formigas se movem aproximadamente com velocidade constante, as formigas que escolheram o caminho menor, atingem o ponto oposto de decisão mais rápido do que aquelas que escolheram o caminho maior. A quantidade de feromônio (τ) se acumula numa taxa maior no caminho mais curto. As formigas tendem a escolher o caminho onde a quantidade do feromônio é mais forte, mas experimentam também pequenas variações, o que permite que rapidamente uma trilha de menor percurso se estabeleça. Adaptado da referência [5].

otimizar o problema. Cada processo criava uma solução com a ajuda de uma memória que poderia ser lida e modificada por qualquer formiga.

Uma aplicação didática do algoritmo de formigas, que ilustra o funcionamento e o comportamento do algoritmo, pode ser realizada através da solução do problema da otimização de caminhos, isto é, um problema conhecido como Caixeiro Viajante (TSP) [87].

O problema do Caixeiro Viajante consiste em encontrar um ciclo fechado de comprimento mínimo que conecta n cidades dadas. Cada cidade deve ser visitada apenas uma vez e todas as cidades devem ser visitadas. Podemos definir um gráfico (N, E) onde as cidades são os

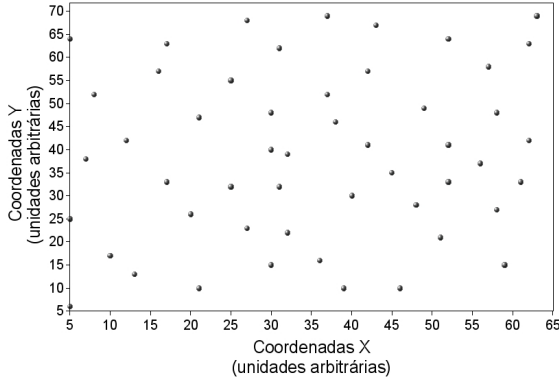


Figura 4.3: Disposição das cidades utilizadas como teste para o problema do Caixeiro Viajante [6].

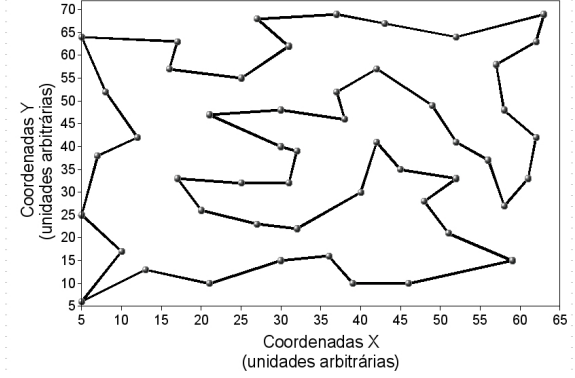


Figura 4.4: As linhas mostram o menor caminho, encontrado pelas formigas, que passa pelas 51 cidades [6].

nós N (4.2) e as conexões entre as cidades são linhas do gráfico E (4.2).

No sistema de formigas as formigas geram soluções se movendo de uma cidade para a outra até visitar todas as cidades uma única vez, isto é, até completarem um tour fechado. Durante uma interação do algoritmo, cada formiga k faz um *tour* executando $n = |N|$ passos na qual uma regra de transição é aplicada.

A transição da cidade i para a cidade j (4.3) depende se a cidade já foi ou não visitada (informação fornecida pelo *tabu list*, uma espécie de memória implementada artificialmente nas formigas virtuais), da distância e da quantidade de feromônio no caminho que liga estas duas cidades. Para cada formiga, a transição da cidade i para a cidade j numa interação t do algoritmo depende de alguns fatores:

- Se a cidade já foi ou não visitada. Cada formiga k guarda a cidade i já visitada na chamada *tabu list*. Uma lista J_i^k que vai sendo atualizada a cada cidade visitada e é esvaziada ao final de cada tour. Com isso se evita que a formiga passe mais de uma vez em cada cidade.

- O inverso da distância é definido como sendo *visibilidade* e é dado por $\eta_{ij} = 1/d_{ij}$. A visibilidade fornece apenas uma informação local sendo usada como uma busca direta pela formiga. Embora métodos baseados somente em busca direta não forneçam resultados de boa qualidade.
- A quantidade de feromônio na trilha (i,j) é dada por $\tau_{ij}(t)$. A quantidade de feromônio é atualizada a cada passo (local update) e no final de cada ciclo o menor tour encontrado recebe uma quantidade extra de feromônio (global update).

A probabilidade de transição da formiga k para a cidade i é dada por:

$$p_{ij}^k(t) = \frac{[\tau_{ij}(t)] \cdot [\eta_{ij}]^\beta}{\sum_{l \notin J_i^k} [\tau_{il}(t)] \cdot [\eta_{il}]^\beta} \quad (4.3)$$

se $j \in J_i^k$ então a probabilidade é zero. O parâmetro β é ajustável e controla o peso da visibilidade.

Os resultados para o problema do Caixeiro Viajante para uma distribuição de 51 cidades, obtidos por diferentes métodos foram um comprimento de 425 u.a. obtidos depois de 1830 interações com o método do Sistema de Formigas, 428 u.a. com 25000 interações para o Algoritmo Genético, 443 u.a. com 68512 interações para o método do Arrefecimento Simulado.

Um segundo teste realizado a fim de verificar se o algoritmo de formigas funciona para um outro tipo de problema, uma situação onde é possível se obter vários mínimos no espaço de fase de procura. O método foi aplicado a um problema cuja solução foi determinada através de uma busca sistemática e os resultados obtidos, pelas formigas, analisados. O problema consiste em determinar uma configuração com a menor energia possível para um polímero constituído por três anéis aromáticos, como mostrado na figura 4.5.

Este sistema não se encontra na configuração de mínima energia quando os anéis 1, 2 e

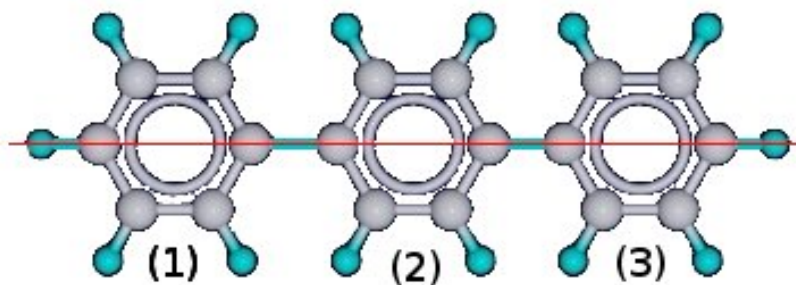


Figura 4.5: Polímero utilizado para o teste do algoritmo de formigas. Neste caso o anel (2) pode rotacionar em torno do eixo que o corta, determinando o ângulo α , medido em relação ao anel (1). Da mesma forma, o anel (3) pode girar em torno do mesmo eixo, determinando o ângulo β , agora medido em relação ao anel (2)

3, da figura 4.5, estão contidos todos num mesmo plano. Para uma configuração de mínima energia, o anel 2 pode rotacionar de um ângulo α em relação ao anel 1 e o anel 3 rotacionar de um ângulo β em relação ao anel 2, em torno de um eixo central. A rotação dos anéis permite a busca conformacional que renda o menor calor de formação.

Se tomarmos os ângulos variando em passos discretos de 1° , o número de conformações possíveis é de 32.220. Se para determinar os ângulos que minimizam a energia de formação for necessário realizar a busca em todo o espaço de fase, o tempo gasto seria muito grande. Para tentar reduzir o tempo de busca temos que utilizar métodos inteligentes, que não necessitem percorrer todo o espaço de fase a fim de encontrar boas soluções para o problema.

A idéia é realizar uma busca sistemática para os valores das energias para todas as combinações de ângulos possíveis. A figura 4.6-A mostra os espaço de fase mapeado sistematicamente. Os círculos pretos representam as formigas. Em seguida foi implementado o algoritmo do SF a fim de verificar qual a solução obtida e finalmente os resultados foram comparados. Os cálculos de energia foram efetuados no software Chem2Pac [88], utilizando o pacote Mopac [71]. Os cálculos de energia foram realizados, segundo o método semi-empírico PM3, para as estruturas, variando os ângulos α e β de 1 em 1 graus.

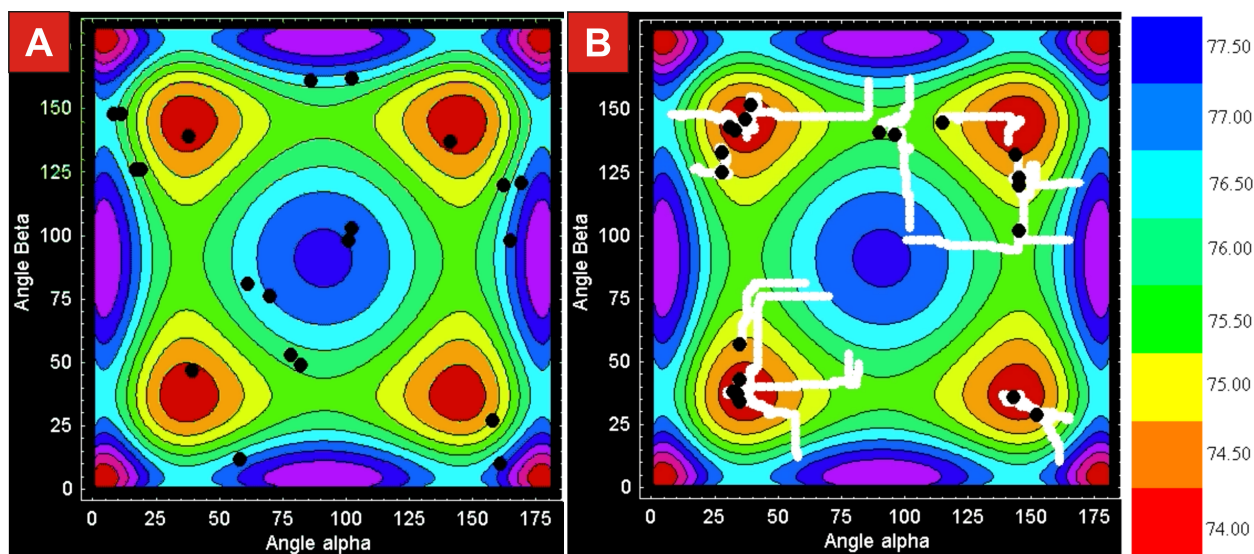


Figura 4.6: Representação da superfície de energia de formação para o polímero composto de três anéis de benzeno. Em **A** o instante inicial da simulação. As formigas estão representadas por círculos pretos. Em **B** um dos instantes finais da simulação. As linhas em branco representam as trilhas criadas pelas formigas durante a exploração do espaço de fase.

O resultado foi que com cerca de 35 passos, aproximadamente 0.1% do espaço de fase explorado, as formigas encontraram regiões que correspondem a configurações de menor energia. A figura 4.6-B mostra a evolução do algoritmo na busca por soluções ótimas para o problema. Os caminhos em branco representam a trajetória deixada pelas formigas durante a realização das buscas.

Após a verificação de que o algoritmo é capaz de buscar espaços de fases complicados, com diversas regiões com mínimos, o algoritmo foi implementado a fim de resolver o problema original, isto é, a determinação das concentrações de monômeros em uma liga polimérica, a fim de que esta apresente características metálicas, com bastante sucesso (ver referência [89] anexada).

O algoritmo de formigas se mostrou bastante robusto na otimização de problemas. O teste da determinação dos ângulos que minimizam a energia de formação da molécula composta por três anéis de benzeno, mostram que o algoritmo é bastante eficiente, mesmo se tratando

de um problema que possui quatro configurações que apresentam um mínimo de energia.

O método de design de polímeros já foi expandido para ligas quaternárias. Neste caso, mapear toda o espaço de fase teria um custo computacional realmente proibitivo, e o algoritmo será utilizado a fim de gerar uma liga quaternária condutora. Os resultados serão publicados futuramente.

Designing conducting polymers using bioinspired ant algorithms

B.V.C. Martins^{*}, G. Brunetto, F. Sato, V.R. Coluci, D.S. Galvão^{*}

Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

Received 7 August 2007; in final form 16 January 2008

Available online 20 January 2008

Abstract

Ant algorithms are inspired in real ants and the main idea is to create virtual ants that travel into the space of possible solutions depositing virtual pheromone proportional to how good a specific solution is. This creates an autocatalytic (positive feedback) process that can be used to generate automatic solutions to very difficult problems. In the present work we show that these algorithms can be used coupled to tight-binding Hamiltonians to design conducting polymers with pre-specified properties. The methodology is completely general and can be used for a large number of optimizations problems in materials science.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The design of materials with pre-specified properties represents a complex and very difficult problem. Recently, many groups have attempted to use artificial intelligence or automatic methods to design new materials [1–13].

One of these methods is based on real ants which consist in social insects that, while individually can not be considered very intelligent creatures, as a colony display remarkable capability of solving very complex optimization problems. This kind of collective intelligence of the swarm [14,15] can be considered an emergent property of the system since it appears to be due to the high level of interaction among the agents.

Based on the capabilities of real ants to solve hard optimization problems (such as finding the best paths connecting a food source and the ant nest) a new class of metaheuristic algorithms, named ant systems, was recently developed [14–17]. The mechanism that allows the ants to establish optimized paths is based on the fact that when ants move they deposit chemical markers (pheromones), which define specific trails to be traveled. The ants tend to move along trails where the pheromone concentration

is higher. This kind of process is known as an autocatalytic one due to the positive feedback. For instance, if two ants establish two different routes connecting food sources and the nest, the process of going back and forth along these different routes will increase the amount of pheromone in the best one since it will be more walked in the same amount of time (see Fig. 3). There are some evidences that ant algorithms can have an equivalent or better performance even when contrasted with the recent bioinspired class of genetic algorithms (GAs) [18–21].

We adapted ant algorithms to solve the problem of designing conducting polymers. Polymers constitute a very large and important class of materials that exhibit a rich variety of mechanical and electronic properties [22]. Due to the richness of the carbon atom reactivity an almost infinite number of new structures is possible which makes the systematic search for new structures impossible and the trial and error approach has been the rule. In this sense the use of combinatorial and/or artificial intelligence methods to assist in the design of new or to improve on the existing materials would be very useful. To show that ant based algorithms can be an effective tool to do this we illustrate its application to the complex problem of designing polymeric alloys with pre-defined electronic properties. We considered the case of the polyaniline (PANi) family, one of the most studied conducting polymers [23]. PANi can have three different monomeric units (PAN1, PAN2, PAN3, see

^{*} Corresponding authors. Fax: +55 19 35215343.

E-mail addresses: bmartins@ifi.unicamp.br (B.V.C. Martins), galvao@ifi.unicamp.br (D.S. Galvão).

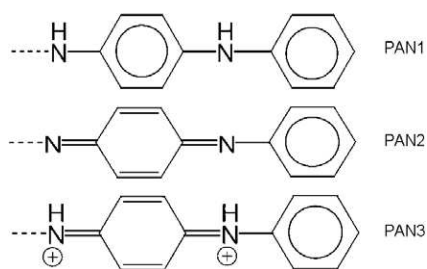


Fig. 1. Structure of the three monomeric units used in the calculations: PAN1, PAN2, PAN3.

Fig. 1). The relative concentration of these units in the polymeric chain defines its conductivity [23–25]. The question to be solved is what are the concentrations of PAN1, PAN2, PAN3 to produce the most conductive alloy (metallic states).

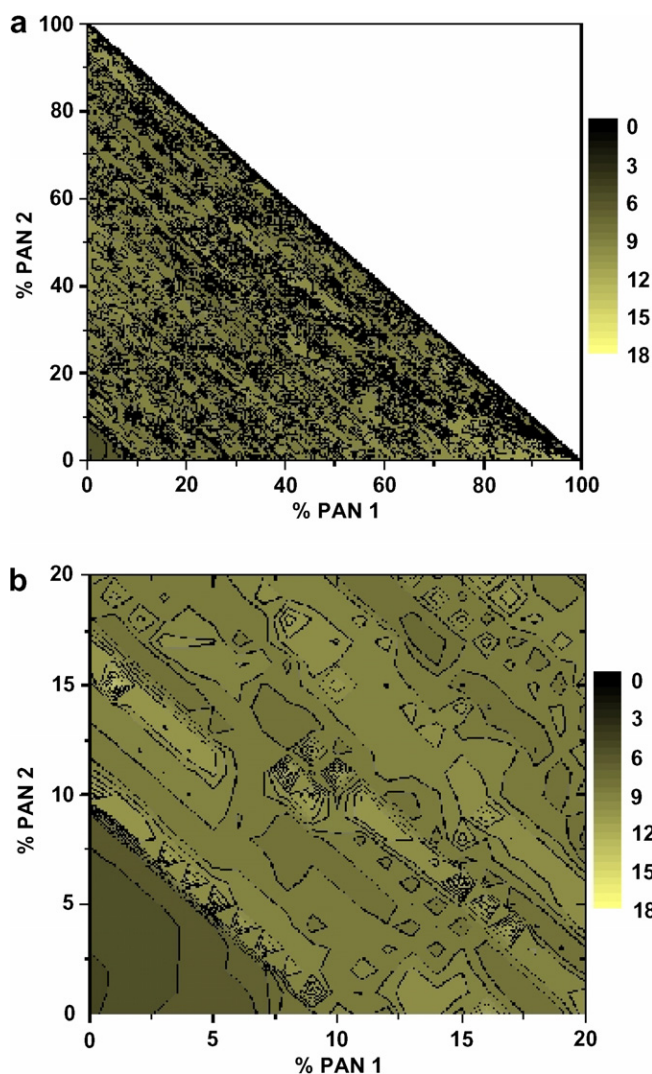


Fig. 2. (a) Contour plot of the potential grid for PANi chains containing 100 units as a function of the percentage of units $x(\text{PAN1})$ and $y(\text{PAN2})$. (b) Zoomed contour plot for the initial region of the grid. The corrugation of the grid and the existence of many local maxima are indications of the complexity of the potential profile.

2. Methodology

2.1. Ant system

Our adapted ant algorithm is based on two principles: positive and negative feedbacks, which are associated with the creation and destruction of trails, respectively. The trail creation occurs when an ant walks between two points on an abstract surface given by the surface function $P(x, y)$, depositing an amount of pheromone that is proportional to the quality of the solution at the end point. This process is described by the trail function (for more details about the ant algorithms see [Supplementary data](#)):

$$T(x_1, y_1, x_2, y_2, t) = T(x_1, y_1, x_2, y_2, t - 1) + P(x_2, y_2) \quad (1)$$

where (x_1, y_1) and (x_2, y_2) are the starting and end points (see Fig. 3d), respectively, and t is the current time step. The use of the initial and final points in the expression represents the path for which its pheromone value is updated. The surface function $P(x, y)$ is the mathematical translation between this method and the problem to be solved which does not depends on the time variable. It can be understood as a real surface where the function determines the length of the paths.

The contraposition to this pheromone accumulation in certain points is given by the regulatory negative feedback contribution, introduced as a constant evaporation rate term, $\rho < 1$, acting over the trail function:

$$T(x_1, y_1, x_2, y_2, t) = \rho T(x_1, y_1, x_2, y_2, t) \quad (2)$$

This term is the responsible for the removing of the trails that are not being walked, since in these trails there is no pheromone re-deposition.

The quality of the solution of each of the nearest possible grid points is quantified by the evaluation function.

$$E(x_1, y_1, x_2, y_2, t) = aP(x_2, y_2) + bT(x_1, y_1, x_2, y_2, t) + cR(t) \quad (3)$$

The tuning coefficients a , b and c are used to calibrate the relative weights among the different contributions. $R(t)$ is a random term which intend to mimic noise or a kind of random walk process which occur for real ants. The point with the highest value for the evaluation function is the one which will be the next to be visited. It should be stressed that the terms in Eq. (3) are not supposed to be orthogonal, they are just adjustable terms (through a , b and c values) to improve the performance of the algorithms, they can be properly tuned up to balance the deterministic/probabilistic rates. Also, a , b or c , could be set to 1, and the others can be renormalized in relation to this value. But for computational convenience it was written in the above format.

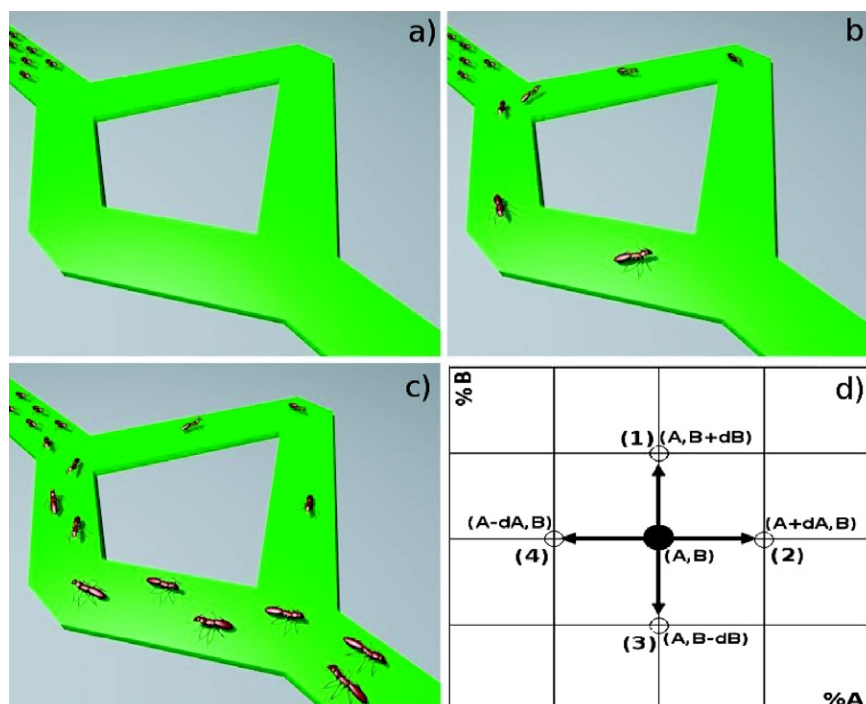
2.2. Polymer problem

We started analyzing a size problem that can be solved by systematic search (calculating all possible sets of concentrations) and then we compare the ‘exact’ solutions with

the ones obtained using the ant algorithm. In this sense we considered a PANi chain containing 100 (equal or different) units. If the polymeric chains are long enough the relative concentration of the different units is more important than their specific position in the chains, considering that they are randomly formed [24,25]. To obtain their electronic structure we used the simple Hückel (tight-binding model) Hamiltonian [24–26]:

$$H = \sum_{i=1}^N \alpha_i |i\rangle \langle i| + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \beta_{i,j} |i\rangle \langle j| \quad (4)$$

where α_i and $\beta_{i,j}$ represent the Coulomb and the hopping integrals, respectively [26]. The wave functions are written as a linear combination of n atomic π -orbitals φ_i .



e) Algorithm:

```

Generate the random starting positions
do i=1, number of cycles
  do j=1, number of steps
    do k=1, number of ants
      do l=1,4 (neighbours)
        if the next point is permitted then
          if the electronic properties of this point were not calculated then
            Calculate the electronic properties
          end if
          Calculate the potential function
          Calculate the evaluation function
        end if
      end do
      Choose the next point
      Move the ant
      Update the pheromone trail
      Check if stop condition was achieved
    end do
    Multiply the trail function by the evaporation term
  end do
  Generate the ants positions for the next cycle
end do

```

Fig. 3. (a–c) Pictorial view of the dynamical evolution of the system: (a) Start of the exploration of the paths. The smaller path is the best. (b) As the times goes on a greater number of ants walk through the smaller path since it takes a smaller time to be walked. (c) The concentration of pheromone on the smaller path is greater, and this implies that a greater number of ants will walk through this path. This is the positive feedback. (d) The four possible choices for the next movement in a two-dimensional grid. (e) The algorithm used.

$$|i\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\varphi_i\rangle \quad (5)$$

The electronic delocalization can be estimated from the inverse participation number (IPN) [27] given by

$$\text{IPN} = \frac{\sum_{i=1}^N |c_i|^4}{(\sum_{i=1}^N |c_i|^2)^2} \quad (6)$$

where c_i are the coefficients of the highest occupied molecular orbital (Fermi level). IPN can assume values from 0 (maximum delocalization, the wave function is spread over the whole polymeric chain) up to 1 (maximum localization, the wave function is localized over a single atom). From the IPN and gap (energy difference between the frontier (last occupied–first unoccupied) molecular orbital we can characterize the metallic states. To be a good conductor the gap value should be smaller than the room temperature thermal energy (25 meV) and the IPN value close to zero. One possible expression that satisfies these conditions is presented in the following equation.

$$P(x_k, y_k) = \log \left(\frac{1 \text{ eV}}{\text{GAP}(x_k, y_k) \cdot \text{IPN}(x_k, y_k)} \right) \quad (7)$$

It has no dimensions. As the two electronic parameters can vary over many orders of magnitude the log use is numerically convenient in order to smooth the function to avoid large fluctuations.

We need to determine the x , y and z concentration values that satisfy the gap and IPN conditions. The problem can be simplified if we use the constraint relation $x + y + z = 100$, which reduces the space of possible solutions from a tri-dimensional (x, y, z) to a two-dimensional (x, y) one. In this case we would have a grid of 100×100 of possible configurations that by the symmetry imposed by our constraint relation is then reduced to a grid of 5151 points.

The surface topography of the grid points calculated with this function is presented in Fig. 2. The observed triangular shape is a consequence of the used constraint relation. High peaks are indication of metallic signatures. The visual complexity of this profile gives an idea of the difficulty of the problem for standard optimization algorithms that in general fail for problems where many local minima and multiple local maxima are present.

2.3. Adapted ant algorithm

The algorithm concept is presented in Fig. 3. It is started with the random sorting of the ant starting positions. There are two temporal variables: the cycles and the steps. The cycle is a fixed number of steps after what the ants are sorted again over the grid. Given a point in this grid the ant has four possible directions (up, down, left, right) (see Fig. 3d). In order to avoid closed cycles, for each ant the sequence of points visited are stored and these points are prohibited to be visited again by the same ant in the same cycle. There are other two prohibitions for the ant movements: if there is another ant in the final point and

if the final point is outside the allowed region. Every time when the electronic parameters of a given point are calculated the information is stored in a data bank accessible to all ants which prevents redundant calculation. If no improvement on the best solution found is obtained after one cycle, the simulation is ended.

The ant system was tested in 100 runs with different random seeds. We have used 50 ants, 100 steps, and 5 cycles. The tuning parameters were $a = 1.0$, $b = 10$, $c = 0.1$, and $\rho = 0.95$ (see Eqs. (1) and (2)). These act as a sensitivity control, and should not be confused with coefficients of an expansion in a vector space.

The strategy to quantify the efficiency of the method is based on the average number of electronic calculation N over the independent 100 runs necessary for finding a specific grid point, since this is the most time consuming operation in the algorithm.

3. Results and discussion

In Table 1 we present a summary of the obtained results. The composition (number of PAN1, PAN2, PAN3 units), gap and IPN values for the 10 best solutions obtained from the systematic search are displayed. All of them satisfy the required conditions for metallic states. From a practical point of view these ten best grid points are basically equivalent.

The results obtained from the ant algorithm: the potential function $P(x_k, y_k, z_k)$, the percentage of the 100 runs where the specific grid point was located (N_f) and N are also displayed in Table 1.

We can see from Table 1 that the majority of the 10 best points were located in the search runs and in average less than 30% of the space of solutions was probed. The best 3 solutions were located in about 80% of the runs. This is a remarkable performance considering the existence of multiple minima and maxima and that these points are basically equivalents.

The result for the best point can be compared to a set of 100 Monte Carlo simulations for the same number of ants, steps and stop condition. The Monte Carlo method found the global minima only in 69% of the total number of simulations with a mean number of calculations $N = 1721$.

Table 1
Values for GAP, IPN, P , N_f and N for 10 best grid points

(x_k, y_k, z_k)	GAP (10^{-6} eV)	IPN (10^{-2})	$P(x_k, y_k, z_k)$	N_f (%)	N
(93, 5, 2)	0.67	1.072	18.745	88	1768
(91, 6, 3)	0.74	2.009	18.025	79	1557
(95, 2, 3)	19.58	0.167	17.236	88	1547
(9, 90, 1)	7.24	0.618	16.922	38	999
(14, 84, 2)	23.46	0.259	16.622	82	1431
(40, 59, 1)	4.97	1.302	16.553	47	1148
(41, 58, 1)	4.97	1.302	16.553	58	1256
(38, 61, 1)	4.97	1.302	16.552	79	1433
(39, 60, 1)	4.97	1.302	16.552	79	1489
(42, 57, 1)	4.99	1.130	16.548	63	1350

This indicates that the ants can have a similar or better performance than the well-established Monte Carlo method. Other calculations for different combinations of monomeric species and for higher-dimensional surfaces will be published elsewhere [29].

An example of the trail evolution of one of the simulations is presented in Fig. 4. The frame sequence starts with the initial random ant distribution (Fig. 4a). In the first steps the pheromone term contribution (see Eqs. (2) and (3)) is not yet important since there is no trail overpositions. The situation changes when the ants start to find ‘weak’ trails formed by single ants. There is a tendency of the ant to follow these starting trails (Fig. 4b). In fact, as more ants find these trails, larger will be the amount of pheromone deposited and greater the importance of these paths (Fig. 4c). The global evolution of the system goes in a direction where the interconnected trails form a network of preferential paths accessible to all ants (Fig. 4d).

However, this is not a static network since the pheromone evaporation continuously acts in the removal of trails. The continued existence of one trail in the long range depends on the quality of the points contained in it. This effect is observed when the final distribution of pheromone is plotted superimposed with some of the 10 best points shown in Table 1. Fig. 5 shows this final distribution at the end of the calculation shown in Fig. 4.

It can be noticed that all points showed are in trails that survived after evaporation. This demonstrates that the evaporation (negative feedback) acts mainly in removing bad solutions where the ants rarely travel. This also shows why the method is so effective: the trails passing through

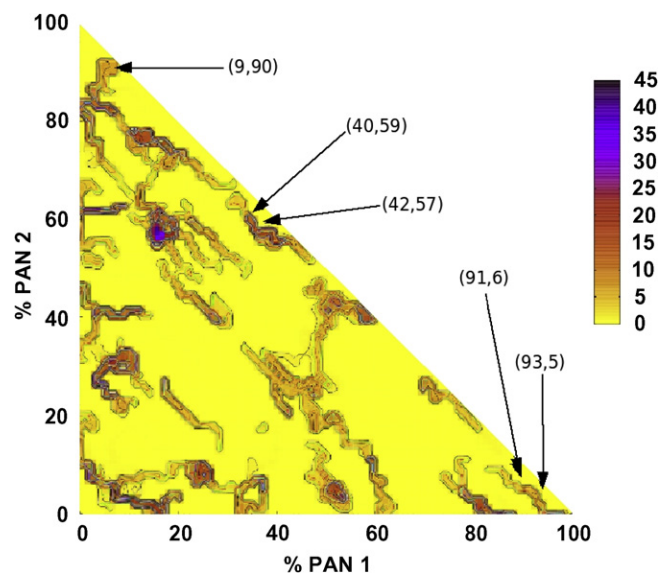


Fig. 5. Pheromone distribution map at the end of the calculation of Fig. 4. The five marked points were selected from the top 10 list (Table 1).

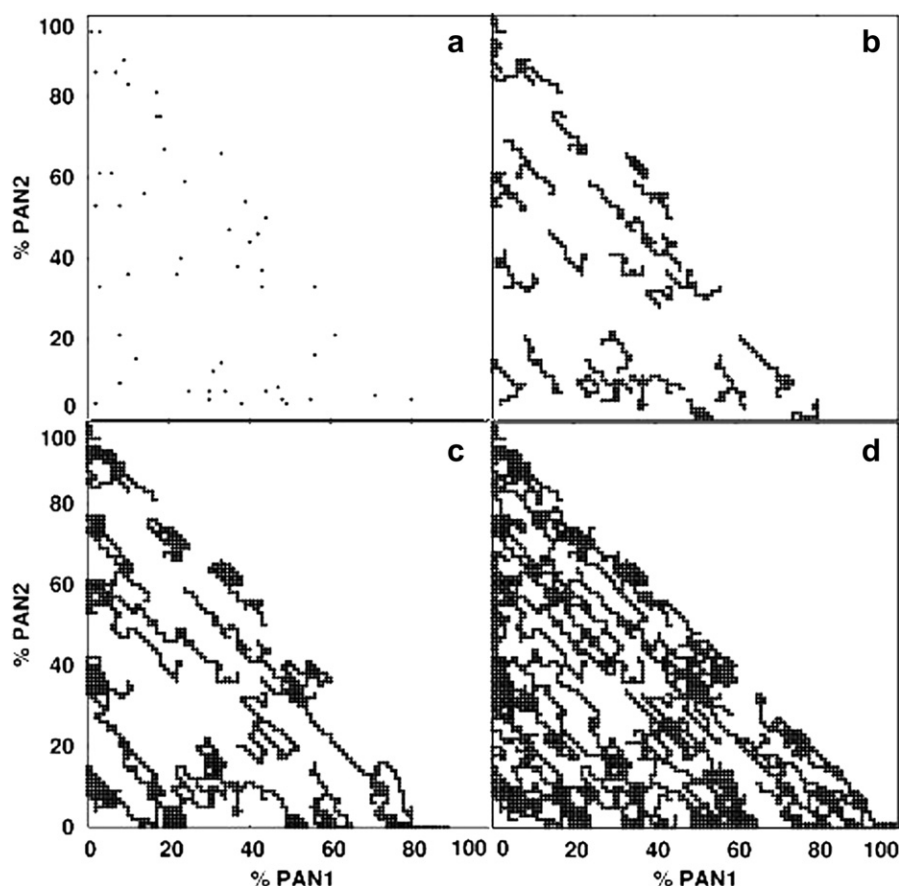


Fig. 4. Evolution of the trail distribution with time. (a) Initial random sorting; (b) Evolution before the start of trail overlap (20 steps); (c) Formation of the network due to the trail overlap (90 steps); (d) Final set of trails formed (25 steps of cycle 4).

some of the best points are continuously reinforced (positive feedback) and the random term (last term of Eq. (3)) warrants the possibility of finding yet better solutions, as in the case of real ants. A better idea of the dynamics of these processes can be obtained from the movie showing an animated sequence of the virtual ant walking in to the space of solutions [28].

4. Summary and conclusions

Our results show that the ant algorithm is efficient and well suited for the optimization problem involving the design of polymeric alloys. We were able to obtain very good solutions for the PANi alloys, probing less than 30% of the space of solutions. Preliminary results using the same methodology for ternary and quaternary alloys of very long polymeric chains, where the systematic search is computationally cost prohibitive, are very encouraging [29]. This algorithm could be applied to other classes of materials, such as metals or oxides. We do see the present methodology as more than an optimization technique; we consider it as an effective tool to design conducting polymers. As we do not need to have the best solution, a good solution being enough, the information gained from the simulations can help the chemists to synthesize new structures with the desired properties.

We show that ANTS can outperform GAs [1,2] in this specific kind of problem. Further studies are needed in order to investigate important technical aspects for the methodology, such as the relative performance and importance of features as local minimizers, surface deformation methods, and the dependence of the cost evaluation function in relation to space size and dimensions, populations, etc. We hope the present work to stimulate further studies along these lines.

Acknowledgments

We acknowledge the financial support from IMMP/MCT, THEO-NANO and the Brazilian agencies FAPESP, CNPq and CAPES.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.cplett.2008.01.037](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.01.037).

References

- [1] R. Giro, M. Cyrillo, D.S. Galvão, *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002) 170.
- [2] R. Giro, M. Cyrillo, D.S. Galvão, *Mater. Res.* 6 (2003) 523.
- [3] A. van der Walle, *Nat. Mater.* 4 (2005) 362.
- [4] S.V. Dudiyand, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 046401.
- [5] A. Franceschetti, A. Zunger, *Nature* 402 (1999) 60.
- [6] G.L.W. Hart, V. Blum, M.J. Walorski, A. Zunger, *Nat. Mater.* 4 (2005) 391.
- [7] P. Juhás, D.M. Cherba, P.M. Duxbury, W.F. Punch, S.J.L. Billinge, *Nature* 440 (2006) 30.
- [8] G.H. Jóhannesson, T. Bligaard, A.V. Ruban, H.L. Skriver, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 255506.
- [9] D. Deaven, N. Tit, J.R. Morris, K.M. Ho, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 195.
- [10] K.M. Ho et al., *Nature* 392 (1998) 582.
- [11] S. Forrest, *Science* 261 (1993) 872.
- [12] E.S. de Abreu, H.A. Duarte, J.C. Belchior, *Chem. Phys.* 323 (2006) 553.
- [13] F.D. Aert, M. Jonge, L. Koymans, M. Vinkers, *J. Comput. Chem.* 28 (2007) 890.
- [14] E. Bonabeau, M. Dorigo, G. Theraulaz (Eds.), *Swarm Intelligence, From Natural to Artificial Systems*, Oxford University Press, NY, 1999.
- [15] E. Bonabeau, M. Dorigo, G. Theraulaz, *Nature* 406 (2000) 39.
- [16] M. Dorigo, V. Maniezzo, A. Colomi, *Positive feedback as a search strategy*, Report No. 91–016, Dipartimento di Elettronica -Politecnico di Milano, Italy, 1991.
- [17] M. Dorigo, V. Maniezzo, A. Colomi, *IEEE Trans. Syst. Man Cyb. B* 26 (1996) 1.
- [18] J. Holland, *Adaptation in Natural and Artificial Systems*, The University of Michigan Press, Ann Harbor, 1975.
- [19] R. Hassan, B. Cohanin, O. de Weck, G. Venter, in: *Proceedings of the 46th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*, 2005.
- [20] U.B. Nallamottu, T.L. Chambers, W.E. Simon, in: *Proceedings of the 2002 ASEE Gulf-Southwest Annual Conference*, The University of Louisiana at Lafayette, 2002.
- [21] R.C. Eberhart, Y. Shui, *Lecture Notes in Computer Science* vol. 1447, Springer, Berlin/Heidelberg, 1998.
- [22] T.A. Skotheim, J. Reynolds (Eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, CRC, NY, 2007.
- [23] A.G. MacDiamird, J.C. Chiang, A.F. Richter, A.J. Heeger, *Synth. Met.* 18 (2002) 285.
- [24] D.S. Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks, C.P. de Melo, M.J. Caldas, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 786.
- [25] F.C. Lavarda, M.C. dos Santos, D.S. Galvão, B. Laks, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 1267.
- [26] A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory*, Wiley, NY, 1961.
- [27] R.G. Bell, P. Dean, D.C. Hibbins-Butler, *J. Phys.* 3 (1970) 2111.
- [28] See Supplementary data. Video showing the virtual ants walking in the space of solutions.
- [29] B.V.C. Martins, G. Brunetto, F. Sato, V.R. Coluci, D.S. Galvão, to be published.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Os resultados obtidos neste trabalho, tanto na parte da investigação do comportamento da roda molecular quando na parte da adaptação e aplicação de um algoritmo bio-inspirado em uma aplicação tecnológica, renderam algumas conclusões e geram algumas perspectivas para futuras investigações.

- Primeira Roda Molecular

Os resultados experimentais obtidos por Joachim *et. al.* motivaram a realização deste trabalho. Os resultados obtidos pelo STM evidenciavam a possibilidade de se obter o movimento de rolamento na escala atômica. Porém algumas informações são inacessíveis do ponto de vista experimental e há a necessidade de se estudar o sistema com outros métodos a fim de se obter mais informações. A simulação pode ser o método complementar. Através de aplicações de técnicas de simulação foi possível observar que a roda molecular, quando depositada sobre uma superfície de cobre e manipulada com a ponta do STM pode executar o movimento de rolamento. Experimentalmente foi observado que o tipo de superfície e a orientação relativa da molécula sobre a superfície influenciavam o perfil do sinal coletado. Através das simulações foi possível determinar que a periodicidade apresentada pelo sinal

durante as manipulações de translação da molécula se devem ao fato de que durante este tipo de manipulação a molécula “lê” a topografia da superfície, e os sinais obtidos possuem periodicidade determinada pelo parâmetro de rede da superfície. Esta leitura efetuada pela molécula só é possível, pois existe uma comensurabilidade entre as dimensões da molécula e o parâmetro de rede da superfície utilizada. Através da simulação foi possível entender o mecanismo que possibilita a obtenção do movimento de rolamento. Foi possível observar os espaços existentes entre as colunas adjacentes formadas pelos átomos de cobre na superfície Cu(110) criam um poço de potencial profundo o suficiente para que as rodas das moléculas se encaixem enquanto que a ponta do STM empurra a parte oposta da molécula. Este mecanismo cria um torque na molécula, o que permite que o movimento de rolamento seja efetuado.

É também importante notar que o método de simulação clássica, através do UFF, foi capaz de descrever as principais propriedades mecânicas de um sistema que apresenta uma interface orgânico-metálica. Do ponto de vista de dinâmica molecular clássica é difícil descrever este tipo de sistema. As propriedades apresentadas por materiais orgânicos e metais são muito diferentes, o que dificulta a criação de um campo de força que seja capaz de descrever bem estes dois tipos de materiais juntos.

Durante os estudos foi possível observar semelhanças entre as formas dos sinais coletados pelo STM e o perfil de energia calculado durante as simulações. Os sinais obtidos pelo STM correspondem à intensidade da corrente de tunelamento, isto é, um fenômeno puramente quântico. A metodologia utilizada nas simulações é clássica, possuindo informação quântica apenas nos parâmetros utilizados para descrever as interações atômicas. As perspectivas futuras sugerem um melhor entendimento de qual é a relação entre a intensidade da corrente de tunelamento e o valor da energia obtida pelo método de simulação clássica.

- Design de Polímeros Condutores utilizando o bioinspirado Sistema de Formigas

O algoritmo de formigas se demonstrou bastante eficiente na determinação de boas soluções de um problema extremamente complexo, a determinação de concentrações de diferentes tipos de monômeros poliméricos cuja liga apresente propriedades metálicas, ou seja, um GAP pequeno e uma função de onda eletrônica altamente delocalizada. Para o problema de uma liga polimérica composta por 3 diferentes tipos de monômeros, os resultados obtidos pelo método das formigas foram melhores quando comparados com os resultados obtidos pelos métodos de Algoritmo Genético, também bio-inspirado, Monte Carlo e neste caso em específico a busca sistemática.

O presente trabalho focou na implementação do método das formigas para o design de polímeros condutores e na verificação da eficiência do método, quando comparado com outros métodos bio-inspirados e métodos clássicos de determinação de boas soluções, como o método de Monte Carlo, por exemplo. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pretende-se aplicar o método para o caso de ligas poliméricas compostas por mais monômeros, onde a busca sistemática seria inviável e por apresentar uma melhor eficiência que outros métodos mencionados anteriormente, o tempo necessário para os cálculos seriam menores.

Referências Bibliográficas

- [1] Natalya Pertaya. *The α -Ga (010) Surface Investigated by Room and Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy and Helium Atom Scattering*. PhD thesis, Department of Physics of the Free University Berlin, 2004.
- [2] F. Besenbacher R. Otero, F. Rosei. Scanning tunneling microscopy manipulation of complex organic molecules on solid surfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem*, 57:497–525, 2006.
- [3] R. Otero, F. Hummelink, F. Sato, S. B. Legoas, P. Thostrup, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, D.S. Galvao, and F. Besenbacher. Lock-and-key effect in the surface diffusion of large organic molecules probed by stm. *Nat Mater*, pages 779–782, 2004.
- [4] L. Grill, K.-H. Rieder, F. Moresco, G. Rapenne, S. Stojkovic, X. Bouju, and C. Joachim. Rolling a single molecular wheel at the atomic scale. *Nature Nanotechnology*, (2):95–98, 2007.
- [5] E. Banabeau, M. Dorigo, and G. Theraulaz. *Swarm Intelligence, From Natural to Artificial Systems*. Oxford University Press, New York, 1999.
- [6] C.-F. Tsai, C.-W. Tsai, and C.-C. Tseng. A new hybrid heuristic approach for solving large traveling salesman problem. *Information Sciences*, 166(1-4):67 – 81, 2004.

- [7] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49:57–61, 1982.
- [8] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science*, 280:1732–1735, 1998.
- [9] C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schlitter, and C. Chavy. Electronic transparency of a single C_{60} molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 74:2102, 1995.
- [10] C. Bustamante, Z. Bryant, and S. B. Smith. Ten years of tension: single-molecule dna mechanics. *Nature*, 421:423–427, 2003.
- [11] J. Fritz, M.K. Baller, H.P. Lang, H. Rothuizen, P. Vettiger, E. Meyer, H. J. Guntherodt, C. Gerber, and J. K. Gimzewski. Translating biomolecular recognition into nanomechanics. *Science*, 288:316–318, 2000.
- [12] C. Joachim, J.K. Gimzewski, and A. Aviram. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*, 408:541–548, 2000.
- [13] F. Heringdorf, M.C. Reuter, and R.M. Tromp. Growth dynamics of pentacene thin films. *Nature*, 6846:517–520, 2001.
- [14] Y. Shirai, J.-F. Morin, T. Sasaki, J. M. Guerrero, and J. M. Tour. Recent progress on nanovehicles. *Chem. Soc. Rev.*, 35:1043–1055, 2006.
- [15] S. M. Barlow and R. Raval. Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organisation and chirality. *Surf. Sci. Rep.*, 50:201–341, 2003.
- [16] A. Kuhnle, T. R. Linderoth, B. Hammer, and F. Besenbacher. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*, 415:891–893, 2002.

- [17] F. Rosei, M. Schunack, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, and F. Besenbacher. Properties of large organic molecules on metal surfaces. pages 95–146, 2003.
- [18] J. V. Barth, J. Weckesser, N. Lin, A. Dmitriev, and K. Kern. Supramolecular architectures and nanostructures at metal surfaces. *Appl. Phys. A*, 76:645–652, 2003.
- [19] R. Otero, Y. Naitoh, F. Rosei, P. Jiang, P. Thstrup, and et al. One-dimensional assembly and selective orientation of lander molecules on an o-cu template. *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, 43:2092–2095, 2004.
- [20] M. Schunack, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher. Bonding and ordering of decacyclene molecules on cu(110) studied by scanning tunneling microscopy. *J. Chem. Phys.*, 117:8493–8498, 2002.
- [21] R. Otero, M. Schöck, L. M. Molina, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, and et al. Guanine quartet networks stabilized by cooperative hydrogen bonds. *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, 44:2270–2275, 2005.
- [22] L. Gross, F. Moresco, M. Alemani, H. Tang, A. Gourdon, and et al. Lander on cu(211) – selective adsorption and surface restructuring by a molecular wire. *Chem. Phys. Lett.*, 371:750–756, 2003.
- [23] R. Otero, F. Rosei, Y. Naitoh, P. Jiang, P. Thstrup, and et al. Nanostructuring cu surfaces using custom-designed molecular molds. *Nano Lett.*, 4:75–78, 2004.
- [24] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscope. *Helv. Phys. Acta*, 55:726, 1982.

- [25] G. Binning, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930–993, 1986.
- [26] W.A. Hofer, A.S. Foster, and A.L. Shluger. Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale. *Reviews of Modern Physics*, 75:1287–1331, 2003.
- [27] O. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod, and C. Renner. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 79:353–419, 2007.
- [28] S. H. Pan, E. W. Hudson, and J. C. Davies. ^3He refrigerator based very low temperature scanning tunneling microscope. *Rev. Sci. Instr.*, 70:1459, 1999.
- [29] F. Moresco. Manipulation of large molecules by low-temperature stm: model systems for molecular electronics. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 399:175–225, 2004.
- [30] L. Grill, K.-H. Rieder, F. Moresco, S. Stojkovic, A. Gourdon, and C. Joachim. Exploring the interatomic forces between tip and single molecules during stm manipulation. *Nano Letters*, 6(12):2685–2689, 2006.
- [31] L. J. Whitman, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset, and R. J. Celotta. Manipulation of adsorbed atoms and creation of new structures on room-temperature surfaces with a scanning tunneling microscope. *Science*, 251:1206–1210, 1991.
- [32] L. Soukiassian, A. J. Mayne, M. Carbone, and G. Dujardin. Atomic-scale desorption of h atoms from the si(100)-2x1:h surface: Inelastic electron interactions. *Phys. Rev. B*, 68(3):035303, 2003.

- [33] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, and C. Joachim. Controlled room-temperature positioning of individual molecules: Molecular flexure and motion. *Science*, 271:181–184, 1996.
- [34] M. Schunack, T. R. Linderoth, F. Rosei, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher. Long jumps in the surface diffusion of large molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88:156102, 2002.
- [35] M. Alemani, L. Gross, F. Moresco, K.-H. Rieder, C. Wang, X. Bouju, A. Gourdon, and C. Joachim. Recording the intramolecular deformation of a 4-legs molecule during its stm manipulation on a cu(211) surface. *Chemical Physics Letters*, 402:180–185, 2005.
- [36] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, and C. Joachim. Recording intramolecular mechanics during the manipulation of a large molecule. *Physical Review Letters*, 87(8):88302, 2001.
- [37] D. L. Keeling, M. J. Humphry, R. H. J. Fawcett, P. H. Beton, C. Hobbs, and L. Kantorovich. Bond breaking coupled with translation in rolling of covalently bound molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 94(14):146104, 2005.
- [38] A. Gourdon. Synthesis of molecular landers. *Eur. J. Org. Chem.*, pages 2797–2801, 1998.
- [39] Fernando Sato. *Estudo de Dinâmica Molecular de Nanoestruturas Orgânicas e Nanofios Metálicos*. PhD thesis, Instituto de Física Gleb Wataghin - Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- [40] Vitor Rafael Coluci. *Aplicação de Métodos Clássicos e Quânticos em Nanociência e Biofísica*. PhD thesis, Instituto de Física Gleb Wataghin - Universidade Estadual de Campinas, 2004.

- [41] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, 2006.
- [42] S. A. Rice. Active control of molecular dynamics: Coherence versus chaos. *J. Stat. Phys.*, 101:187–212, 2000.
- [43] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of simple liquids*. London: Academic, 2nd ed. edition, 1986.
- [44] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, INC., Mineola, New York, first edition, 1982.
- [45] M. Born and J. R. Oppenheimer. Quantum theory of molecules. *Ann. Phys.*, 84, 1927.
- [46] F. Ercolessi. A molecular dynamics primer. *International School for Advanced Studies (SISSA-ISAS)*, <http://www.sissa.it/furio>, 1997.
- [47] L. Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, 1967.
- [48] L. Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, 1967.
- [49] Materials Studio 4.2 - A package for modeling and simulation for studying chemicals and materials. <http://www.accelrys.com>.
- [50] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81:3684–3690, 1984.
- [51] G. Keserü and I. Kolossváry. Blackwell Publishing, Oxford, first edition, 1999.

- [52] L. Kale, R. Skeel, M. Bhandarkar, R. Brunner, A. Gursoy, N. Krawetz, J. Pjilips, A. Shinozaki, K. Varadarajan, and K. Shulten. Namd2: Greater scalability for parallel molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, (151):283–312, 1999.
- [53] R. Fletcher and C. M. Reeves. Function minimization by conjugate gradients. *Comput. J.*, 7:149, 1964.
- [54] M. Levitt and S. Lifson. Refinement of protein conformations using a macromolecular energy minimization procedure. *J. Mol. Biol.*, 46:269, 1969.
- [55] O. Ermer. Calculation of molecular properties using force fields. applications in organic chemistry. *Struct. Bond.*, 27:161–211, 1976.
- [56] A. K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:10024–10035, 1992.
- [57] J. B. Marion and S. T. Thornton. *Classical Dynamics of Particles and Systems*. Harcourt, 4th edition edition, 1995.
- [58] C.J. Casewit, K.S. Colwell, and A.K. Rappé. Application of a universal force-field to organic-molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 114:10035–10046, 1992.
- [59] Cerius 2 is available from Accelrys Inc. Part of Materials Studio and the Cerius2 program suites. <http://www.accelrys.com>.
- [60] F. Rosei. Nanostructured surfaces: challenges and frontiers in nanotechnology. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16:S1373–S1436, 2004.
- [61] G. Jimenez-Bueno and G. Rapenne. Technomimetic molecules: synthesis of a molecular wheelbarrow. *Tetrahedron Letters*, 44:6261–6263, 2003.

- [62] L. Grill, H.-H. Rieder, F. Moresco, G. Jimenez-Bueno, C. Wang, G. Rapenne, and C. Joachim. Imaging of a molecular wheelbarrow by scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 584(2-3):L153–L158, 2005.
- [63] F. Chiaravalloti, L. Gross, K.-H. Rieder, S.M. Stojkovic, A. Gourdon, C. Joachim, and F. Moresco. A rack-and-pinion device at the molecular scale. *Nature Materials*, 6(6):30–33, 2007.
- [64] J. K. Gimzewski, C. Joachim, R. R. Schlittler, V. Langlais, H. Tang, and I. Johannsen. Rotation of a single molecule within a supramolecular bearing. *Science*, 281(281):531–533, 1998.
- [65] M. Schunack, F. Rosei, and Y Naitoh. Adsorption behavior of lander molecules on cu(110) studied by scanning tunneling microscopy. *Journal of Chemical Physics*, 117(13):6259–6265, 2002.
- [66] S.W. Hla. Molecular machines - reinventing the wheel. *Nature Nanotechnology*, 2:82–84, 2007.
- [67] L. Gross, K.-H. Rieder, F. Moresco, S. M. Stojkovic, A. Gourdon, and C. Joachim. Trapping and moving metal atoms with a six-leg molecule. *Nat. Mater*, 12:892–895, 2005.
- [68] H. Sun. Compass: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applicationsoverview with details on alkane and benzene compounds. *J. Phys. Chem. B*, 102:7338–7364, 1998.
- [69] M. J. McQuaid, H. Sun, and D. Ridby. Development and validation of compass force field parameters for molecules with aliphatic azide chains. *J. Comp. Chem*, 25:61–71, 2004.

- [70] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. am1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. of Am. Chem. Soc.*, 107:3902, 1985.
- [71] J. J. P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods i. method. *J. Comput. Chem.*, 10:209, 1989.
- [72] J. J. P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods ii. applications. *J. Comput. Chem.*, 10:221, 1989.
- [73] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [74] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46(11):6671–6687, 1992.
- [75] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [76] A. K. Rappe and W. A. Goddard. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem.*, 95:3358, 1991.
- [77] Orca - An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package is available from Frank Neese home page. <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca>.
- [78] H. S. Nalva. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. Wiley, New York, 1 edition, 1997.
- [79] T. J. Skotheim. *Handbook of Conducting Polymers*. Marcel Dekker, New York, 1986.

- [80] D. Braun. Semiconducting polymer leds. *Materialstoday*, Julho:32, 2002.
- [81] T. Alfrey Jr., J. J. Bohrer, and H. Mark. *Copolymerization*. Interscience Publisher, New York, 1952.
- [82] D. S. Galvão, D. A. dos Santos, B. Laks, C. P. de Melo, and M. J. Caldas. Role of disorder in the conduction mechanism in polyanilines. *Phys. Rev. Lett*, 63:786, 1989.
- [83] P. A. Schulz, D. S. Galvão, and M. J. Caldas. Conductivity of polymer chains: A tunneling approach. *Phys. Rev. B*, 44:6073, 1991.
- [84] F. L. Pratt, S. J. Blundell, W. Hayes, K. Nagamine, K. Ishida, and A. P. Monkman. Anisotropic polaron motion in polyaniline studied by muon spin relaxation. *Phys. Rev. Lett*, 79:2855, 1997.
- [85] E. Banabeau, M. Dorigo, and G. Theraulaz. Inspiration for optimization from social insect behaviour. *Nature*, 406:39, 2000.
- [86] A. Colorni, M. Dorigo, and V. Maniezzo. Toward a practice of autonomous systems: proceedings of the first european conference on artificial life. 1992.
- [87] D. L. Applegate, R. M. Bixby, and V. Chvátal. *The Traveling Salesman Problem*. Princeton University Press, 2006.
- [88] M. Cyrilo. *Chem2Pac 3.6.1 is a Computational Chemistry Integrator.*, 1999.
- [89] B. V. C. Martins, G. Brunetto, F. Sato, V. R. Coluci, and D. S. Galvão. Designing conducting polymers using bioinspired ant algorithms. *Chem. Phys. Lett.*, 453:290–295, 2008.