

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

**Estudo estrutural e eletrônico de fulerenos e
diamondóides encapsulados em nanotubos de carbono**

por

Karla Souza Troche

Orientação: Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão
Unicamp – IFGW/DFA-GSONM

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de Campinas para obtenção do
título de Doutora em Física.

GSONM – DFA – IFGW

Campinas, Outubro de 2007

*Este exemplar corresponde à redação
final da tese de doutorado defendida
pela aluna Karla Souza Troche e aprovada
pela comissão julgadora.*

17/03/2008

BSSA.

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

T741e Troche, Karla Souza
Estudo estrutural e eletrônico de fulerenos e diamondóides encapsulados em nanotubos de carbono / Karla Souza Troche. – Campinas, SP : [s.n.], 2007.

Orientador: Douglas Soares Galvão.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Fulerenos. 2. Diamondóides. 3. Dinâmica molecular.
4. Nanotubos de carbono. I. Galvão, Douglas Soares.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Structural and electronical study of encapsulated fullerenes and diamondoids in carbon nanotubes
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Fullerenes
 - 2. Diamondoids
 - 3. Molecular dynamics
 - 4. Carbon nanotubes
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutora em Ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Douglas Soares Galvão
 - Prof. David Lima Azevedo
 - Prof. Carlos Frederico de Oliveira Graeff
 - Prof. Mario Antonio Bica de Moraes
 - Prof. Varlei Rodrigues
- **Data da defesa:** 21.11.2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **KARLA SOUZA TROCHE - RA 010560**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 21/11/2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão – DFA/IFGW/UNICAMP
(Orientador da Candidata)

Prof. Dr. David Lima Azevedo – DF/UFMA

Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff – DF/FC/UNESP/CAMPUS BAURU

Prof. Dr. Mário Antônio Bica de Moraes – DFA/IFGW/UNICAMP

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

Agradecimentos

Esta tese é o resultado do trabalho de pesquisa desenvolvido nos quatro anos de doutorado. Neles tive momentos fascinantes e de intenso trabalho aprendendo e adquirindo experiência, mas como qualquer tese, também teve momentos de ansiedade, a frustração e eventualmente preocupação. Mas o doutorado me deu a oportunidade de conhecer colegas de trabalho, amigos e gente muito especial que sempre serão lembrados e levados no meu coração.

A todos eles, o meu profundo agradecimento e carinho.

- Ao professor Douglas pela oportunidade e orientação neste trabalho, pela confiança, liberdade e apoio.

- Ao meu muito e queridíssimo pai Dr. Álvaro del Portillo, pelo carinho e ajuda nas dificuldades, nestes anos de pós-graduação.

- Aos meus colegas do GSONM Fernando, Sérgio, Pedro, Marcelo, Gustavo pelo convívio agradável.

- Aos meus Colegas e Amigos Scheila e Vitor pelas incontáveis ajudas e discussões de resultados.

- Aos funcionários da Coordenadoria de Pós Graduação e do Departamento de Física Aplicada por toda atenção e eficiência.

- Ao Cnpq pelo apoio financeiro,

- Ao Cenapad pelo ambiente computacional.

- Aos amigos pessoais que acompanharam e incentivaram o meu Doutorado, nos momentos de dificuldade: Patrícia, Bernardette, Iane, Fernanda, Edinha, Cristina.

- Aos meus irmãos Carlos, Jose e minha queridíssima irmã Érika.

- Aos meus pais, Suely e Adolfo

- Aos meus cunhados: Daniel, Jorge, Sergio, Claudia, Jose.

E de forma muito especial “ Na saúde e na enfermidade, nos momentos difíceis e menos difíceis” ao meu marido e amigo Daniel pela compreensão e paciência. Se o seu amor e apoio incondicional este Doutorado não se teria realizado.

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo teórico de nano-estruturas de carbono de interesse em nanociência.

Ele envolve o estudo estrutural, eletrônico e mecânico de estruturas híbridas que são o resultado do encapsulamento de moléculas de carbono (em nosso caso: fulerenos e diamondóides) inseridas em nanotubos de carbono.

Utilizando métodos clássicos de Dinâmica Molecular fizemos um estudo do ordenamento molecular dos fulerenos de simetria esférica como o C_{60} , fulerenos assimétricos C_{70} e C_{78} e diamondóides. Para observar a dependência da ordenação molecular na simetria cilíndrica com o tamanho do nanotubo de carbono e simetria molecular da molécula inserida.

Com simulações de dinâmica molecular investigamos as mudanças das propriedades mecânicas de nanotubos de carbono quando são preenchidos com moléculas de C_{60} e diamondóides. Previmos as mudanças no material e características promissoras das estruturas híbridas.

Aplicamos o método Tight-binding baseado na teoria do funcional da densidade para determinar as propriedades eletrônicas dos novos híbridos Fulerenos@nanotubo de carbono. Previmos mudanças nas propriedades e potenciais aplicações em nanotecnologia.

Abstract

This work presents a theoretical study of carbon nanostructures with great interest in nanoscience world.

It is about the structural, electronic and mechanical study of hybrid structures that result from encapsulation of carbon molecules (fullerenes and diamondoids) introduced inside carbon nanotubes.

Using classical methods of molecular dynamics we performed a study of molecular ordering of fullerenes with spherical geometry, C_{60} , asymmetric fullerenes C_{70} and C_{78} and diamondoids. We observed dependence of the molecular ordering on cylindrical geometry with the carbon nanotube size and the geometry of the inserted molecule.

Through molecular dynamics simulations, we investigated the change on mechanical properties of carbon nanotubes when filled with C_{60} molecules and diamondoids. We also predict changes on the material and promising characteristics of hybrid structures.

We applied the Tight-binding method based on the theory of density functional to determine the electronic properties of the new hybrid fullerenes@carbon nanotube. We predict interesting properties and powerful applications on nanotechnology.

Introdução

Nos últimos anos, a busca e o desenvolvimento de dispositivos do tamanho de alguns nanômetros vem se tornando uma área de pesquisa em crescente expansão. A nanotecnologia engloba pesquisas que vão desde a medicina até a eletrônica na escala atômica. É uma área promissora, considerada, em eletrônica, uma possível substituta da tecnologia do silício.

As observações experimentais possibilitaram a descoberta de nano-estruturas de carbono como os fulerenos, “diamondóides” e nanotubos de carbono. Essas pesquisas mostraram que estas moléculas possuem características estruturais, eletrônicas e mecânicas únicas. A descoberta de nano-estruturas híbridas, de nanotubos de carbono preenchidos com átomos e moléculas veio logo em seguida e aumentou ainda mais o interesse na área de nanotecnologia.

Um dos desafios desta área é a busca de novos materiais de alto desempenho em áreas específicas. Entretanto, o entendimento dos processos básicos como formação, estabilidade e ordenação em materiais híbridos, desempenha um papel importante para o avanço nessa área e vários problemas ainda não são completamente entendidos.

A contribuição desta tese para a área de nanotecnologia foi a de realizar estudos teóricos sobre as propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas de nanotubos de carbono preenchidos com diferentes materiais.

No capítulo 1 apresentamos uma introdução com a descrição das características mais relevantes dos materiais escolhidos no trabalho de tese.

No capítulo 2 detalhamos as metodologias utilizadas na avaliação e estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas de nanotubos preenchidos com os diferentes materiais.

Os seguintes capítulos apresentam os resultados do estudo estrutural, eletrônico e da avaliação das propriedades mecânicas das estruturas híbridas.

No capítulo 3 apresentamos resultados de estudos estruturais da formação de fases conformacionais de fulerenos encapsulados em nanotubos de carbono. Investigamos os padrões de encapsulamento, a influência da *chiralidade* e diâmetro do nanotubo na

ordenação e a estabilidade termodinâmica do sistema híbrido encapsulado. A influência da fase molecular nas características eletrônicas dos fulerenos também foi investigada.

No capítulo 4 apresentamos o estudo atomístico sistemático do encapsulamento de quatro tipos diferentes de “diamondóides” para investigar as mudanças e estabilidade das fases moleculares em função do diâmetro do nanotubo de carbono.

As funcionalizações químicas dos “diamondóides” são muito estudadas pelo fato de que esses processos podem aumentar o grau de reatividade da molécula, permitindo a formação de possíveis blocos de construção para a nanotecnologia. Com a finalidade de propor materiais de interesse em nanotecnologia, analisamos também a possibilidade de encapsular moléculas funcionalizadas e polimerizadas.

No capítulo 5 apresentamos o estudo das mudanças nas propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono semicondutores quando preenchidos com fulerenos de características aceitador-doador de elétrons.

No Capítulo 6 apresentamos o estudo da resposta mecânica dos sistemas híbridos e resultados do desempenho mecânico dos materiais estudados.

No Capítulo 7 apresenta as conclusões gerais do trabalho de tese.

Conteúdo

Capítulo 1

Fulerenos “diamondoides” e Nanotubos

1.1	Fulerenos	1
1.2	Diamondóides	4
1.3	Nanotubos de Carbono	6
1.3.1	Relações e Parâmetros Fundamentais para Nanotubos	6
1.3.2	Propriedades relevantes dos nanotubos de carbono	8
1.4	Estruturas Híbridas	9
1.4.1	Ordenamento Molecular	9
1.4.2	Propriedades Eletrônicas	10
1.4.3	Características Mecânicas	10
	Bibliografia	12

Capítulo 2

Métodos de Simulação

2.1	Introdução	14
2.2	Dinâmica Molecular Clássica	16
2.2.1	Modelo da Energia Potencial: Campo de Força Universal	18
2.2.2	Modelo da Energia Potencial: REBO (Reactive Empirical Bond Order)	20
2.2.3	Modelo da Energia Potencial: AIREBO (Adaptive Intermolecular REBO)	24
2.3	Método de Tight-binding baseado na Teoria do Funcional de Densidade (DFTB)	27
	Bibliografia	31

Capítulo 3

Predição de Fases Ordenadas de C_{60} , C_{70} , e C_{78} encapsulados em Nanotubos de Carbono	32
--	----

Capítulo 4

Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono zigzag preenchidos com pequenos fulerenos	40
--	----

Capítulo 5

Estudo atomístico do encapsulamento de diamondóides em nanotubos de carbono	53
---	----

Capítulo 6

Propriedades Mecânicas

6.1 Nanotubos de Carbono	63
6.2 Investigação sobre a influencia da inserção de C_{60} , Adamantano e Diamantano em nanotubos de Carbono no desempenho e resposta à tração de estiramento e compressão	65
6.2.1 Metodologia	65
6.2.2 Resultados e Discussões	67
6.2.3 Conclusões	73
Bibliografia	75

Capítulo 7

Conclusões Gerais

7.1 Predição de fases ordenadas de fulerenos encapsulados em Nanotubos de Carbono	76
7.2 Estudo atomístico do encapsulamento de diamondóides em nanotubos de carbono	77
7.3 Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono (zig-zag) preenchidos com pequenos fulerenos	77
7.4 Propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono	77

Capítulo 1

Fulerenos, “Diamondóides” e Nanotubos

Graças à sua configuração eletrônica ($1s^2 2s^2 2p^2$) o carbono é capaz de formar ligações covalentes quando o orbital 2s se hibridiza com o 2p, permitindo a formação de três tipos de ligações moleculares possíveis (simples, duplas e triplas). Esta característica permite a formação de uma ampla variedade de configurações e formas alotrópicas como o diamante e o grafite, dentre outros. O uso tradicional de estruturas de carbono tem sido de caráter eletrônico: como isolantes, e mecânico. Exemplos nesta última área são os diamantes duros sintetizados, revestimentos de diamante, as fibras de carbono como compósitos em reforços de estruturas e o grafite liso nos processos de superfície e de lubrificação.

Neste capítulo detalhamos alguns aspectos importantes e relevantes das moléculas escolhidas para o trabalho de tese.

1.1 Fulerenos

Os Fulerenos são uma vasta família de moléculas de caráter aromático. Algumas com alta simetria e compostas de dezenas de átomos de carbono com hibridização sp^2 , (Fig.1). Sua estrutura é em geral esférica ou quase-esférica, formada por hexágonos interligados por pentágonos, sendo estes últimos responsáveis pela curvatura da molécula e, conseqüentemente, por sua forma tridimensional. Kroto e Smalley¹ obtiveram pela evaporação de grafite com raios laser a uma temperatura de 10^4 °C uma série de estruturas químicas compostas de 44 a 90 átomos de carbono, aparecendo em maior concentração aquelas com 60 e 70 átomos. Esta experiência e interpretação das estruturas rendeu aos cientistas o Prêmio Nobel de Química em 1996 .

O fulereno mais conhecido é o C_{60} (com 60 átomos de carbono), um icosaedro truncado de simetria Ih , de ~1 nm de diâmetro. Os fulerenos possuem ligações insaturadas e estrutura eletrônica especial que os tornam materiais com propriedades físicas e químicas únicas.

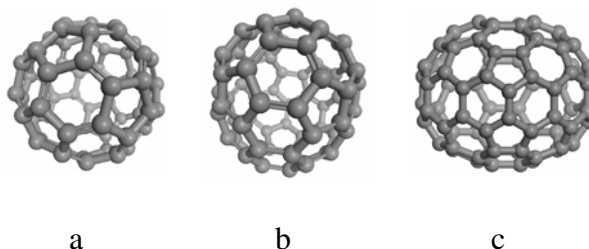


Figura 1: Estruturas dos fulerenos C_{60} (a), C_{70} (b) e C_{78} (c).

Avanços recentes em química orgânica permitiram funcionalizar e adaptar essas moléculas, vencendo sua maior desvantagem: seu caráter apolar e sua repulsão natural por água. A hidrosolubilidade dos fulerenos foi um marco para a pesquisa e o desenvolvimento de aplicações destas moléculas.

Os fulerenos são também usados como aceptadores de elétrons em diversos tipos de sistemas doador-aceitador. O pequeno valor da energia de reorganização em processos de transferência do elétron dos fulerenos permite obter uma separação eficiente da carga *foto* induzida em matrizes de polímeros condutores. A mistura de um doador (geralmente um polímero) e de um material aceitador de elétrons na morfologia de nanoescala pode ser uma alternativa promissora no aumento da eficiência de conversão em células solares orgânicas².

Dentre a vasta gama de aplicações biomédicas dos fulerenos, destacam-se:

- Atividade anti-viral, através da inibição do acesso de enzimas virais (e.g. proteases do vírus HIV) ao substrato pelo preenchimento da cavidade hidrofóbica dos sítios catalíticos. (Fig.2).
- Atividade anti-oxidante e de armadilhas de radicais livres.

- Atividade anti-microbiana (versus *Candida albicans*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Mycobacterium avium*, *Staphylococcus spp.*, *Streptococcus spp.*, *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella typhi*) por intercalação e desestruturação de membranas celulares.
- Transporte de drogas de efeito radioterápico e contrastes para diagnóstico por imagem (Magnetic Resonance Imaging - MRI e tomografia por raios-X), (Fig.3).

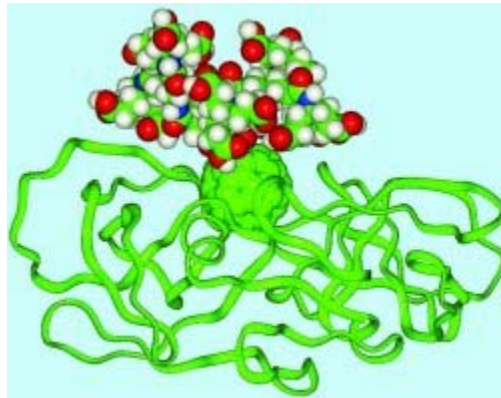


Figura 2: Este fulereno baseado como protease inibidora atua contra o HIV ligando-se ao local ativo da enzima da protease (fita verde). A molécula C_{60} (esfera verde) contém vários grupos químicos (verde, vermelho, branco, e azul)³.

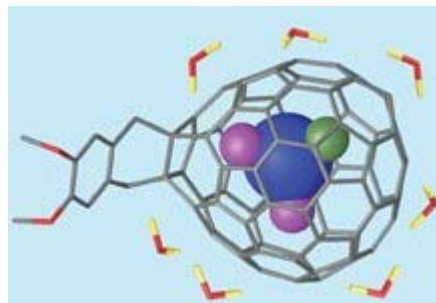


Figura 3: Solúvel em água, este agente foi desenvolvido para contraste de imagens de ressonância magnética nuclear, encapsulando dois átomos de gadolínio(roxo), um de escândio (verde), fixados no átomo de nitrogênio (azul). A cauda da molécula (cinza e vermelho) é o grupo *hidro* solúvel. Ao redor da molécula estão as moléculas de água (vermelho e amarelo).⁴

Apesar de todas as qualidades biológicas encontradas para os fulerenos, um estudo publicado em 2005⁵ alertou a respeito da segurança do C_{60} em água. A simulação teórica em meio aquoso mostrou a possibilidade de encontrar moléculas de C_{60} ligadas ao

DNA. Esta interação pode potencialmente interferir na função biológica do DNA possibilitando ao longo do tempo efeitos negativos nos seres vivos.

1.2 “Diamondóides

Os “diamondóides” são moléculas orgânicas de carbono descritas como hidrocarbonetos saturados policíclicos. O termo semelhante ao diamante vem do fato que a estrutura dos átomos de carbono pode ser sobreposta topologicamente com estruturas de diamante. (Fig.4a). Tradicionalmente a fonte natural dos “diamondóides” é o petróleo de onde foram isolados pela primeira vez.

O menor e mais simples dos “diamondóides” é o adamantano, seguido pelos seus homólogos diamantano, tria-, tetra-, penta- e o hexamantano (Fig.4b). Eles apresentam uma grande resistência, dureza, e rigidez em comparação com outras moléculas de carbono conhecidas⁶.

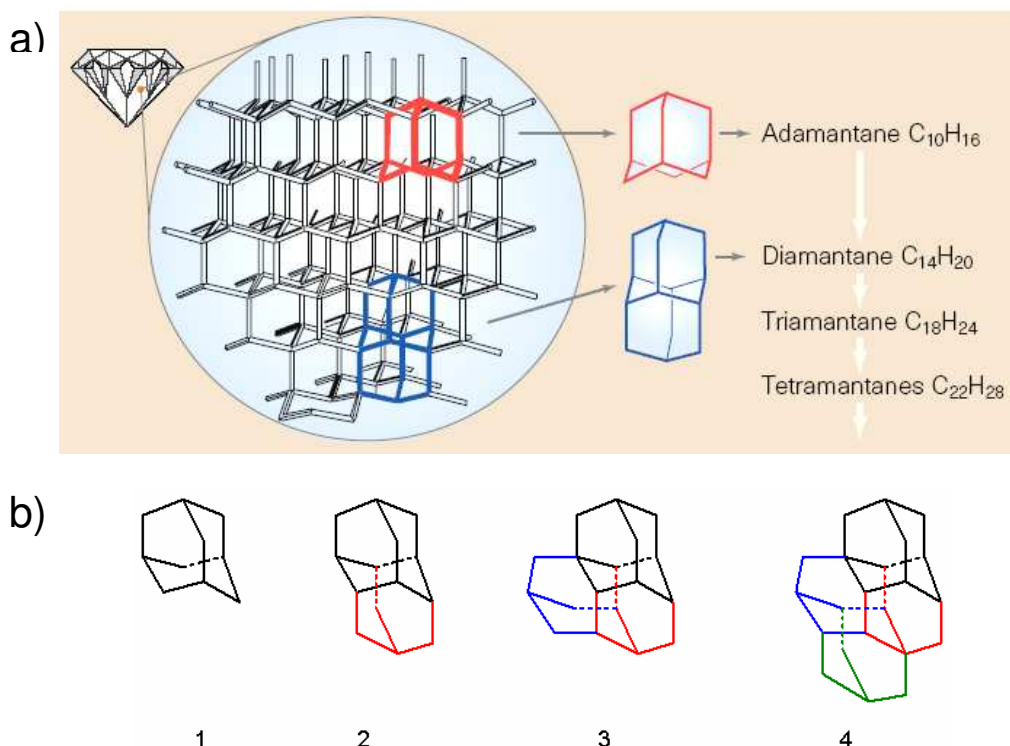


Figura 4: Estrutura molecular (1)Adamantano, (2)Diamantano, (3)Triamantano, (4) Tetramantano.

Como no caso dos fulerenos essas estruturas alótropas de carbono apresentam uma alta simetria que permite a sua funcionalização, disponibilizando a reatividade dos grupos funcionais na formação de blocos de construção para a nanotecnologia.⁷ (Fig.5)

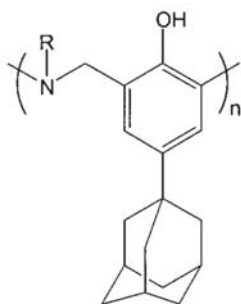


Figura 5: Adamantano funcionalizado: A incorporação de adamantano a resinas benzóicas termo resistentes pode aumentar a sua resistência e desempenho.

O grande interesse nos derivados do adamantano está nas propriedades químicas originadas pela alta simetria do fragmento tricíclico e também no número de potenciais derivados biologicamente ativos destes compostos. As transformações dos derivados do adamantano em amidas são muito estudadas pelo fato de que são precursores das aminas biologicamente ativas.

Dentre a vasta literatura de aplicações farmacológicas e nanotecnológicas os diamondóides mostraram-se efetivos no⁶

- Tratamento do mal de Parkinson,
- Inibição do vírus da hepatite C,
- Profilaxia e tratamento de infecções virais de influenza A.

E em nanotecnologia:

- Melhoram a estabilidade térmica e as propriedades físico-químicas de polímeros e de resinas termoestáveis.
- Apresentam alto grau de polimerização.
- Podem ser utilizados para fortalecer pontas de microscópios de Força.

1.3 Nanotubos de Carbono

A descoberta e síntese dos nanotubos de carbono foram consequência das investigações a respeito da possibilidade de se formarem fibras de carbono ainda menores que as ultra-finas, sintetizadas no começo dos anos 70⁸.

A descoberta dos fulerenos¹ levou a um renovado interesse em nano-estruturas de carbono. Sumio Iijima^{9,10,11} abriu um novo capítulo na ciência de nano materiais ao mostrar a existência na fuligem de carbono de estruturas de camadas concêntricas de grafeno com formato tubular.

A partir dessa descoberta numerosos métodos foram desenvolvidos para a produção e caracterização de nanotubos de carbono. Várias técnicas estão relacionadas com o método catalítico introduzido pela empresa *Hyperion*^a. Apesar da grande variedade de métodos desenvolvidos especialmente para conseguir nanotubos alinhados em superfícies^{12,13,14}, eles ainda produzem misturas de nanotubos com uma ampla distribuição de diâmetros, chiralidades e comprimentos. Este fato justifica e faz necessária uma continuada pesquisa no controle da síntese de nanotubos de carbono.

1.3.1 Relações e Parâmetros Fundamentais para Nanotubos de Carbono

Estudos experimentais mostraram que os nanotubos de carbono têm na sua composição átomos de carbono arranjados de forma hexagonal lembrando a geometria observada no favo de mel. Eles podem ser pensados como o resultado do enrolamento de uma folha de grafeno para formar um cilindro sem emendas. No caso do tubo estar formado pelo enrolamento de uma única folha de grafite, ele é chamado de nanotubo mono-camada, conhecido na literatura científica como *single walled carbon nanotube* (SWNT), enquanto que os nanotubos de carbono multicamadas (*multiwall carbon nanotube* – MWNT) são formados por algumas folhas co-axiais uma dentro da outra.

É conveniente especificar de forma geral um nanotubo de carbono¹⁵ em termos do diâmetro d (nm) e do ângulo chiral θ . (Fig 6).

^a A primeira aplicação dos nanotubos é atribuída à *HyperionCatalysis International Inc.*, sendo a proprietária da primeira patente, cuja invenção está credenciada para H.G. Tennent, que descobriu a forma de produzir nanotubos de carbono usando o método catalítico. Para serem usados como compósitos aumentando a flexibilidade, resistência e a qualidade das superfícies de plásticos de alto desempenho mecânico.

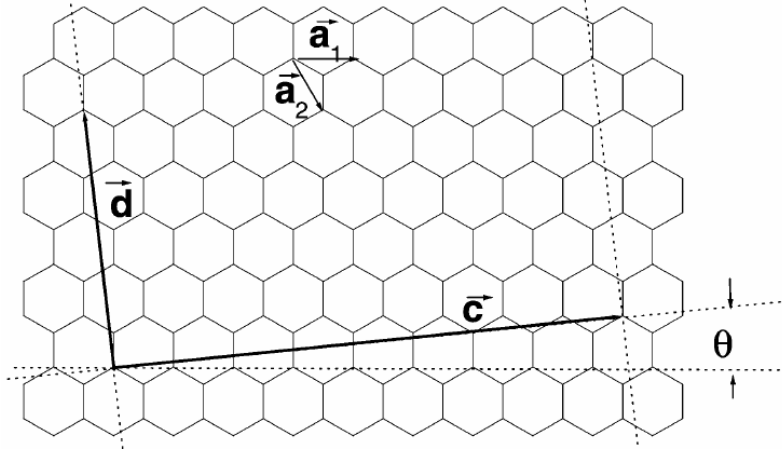


Figura 6: Rede hexagonal da folha de grafeno onde $|\vec{d}|$: diâmetro do nanotubo, $\vec{C}$: vetor chiral, vetores de base $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ da rede.

O vetor chiral $\vec{C}$ está definido em termos de (n, m) dos vetores de base $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ da rede hexagonal da folha de grafeno. O comprimento do vetor chiral $\vec{C}$ está diretamente relacionado ao diâmetro d do tubo.

$$d = \frac{|\vec{C}|}{\pi}, \quad 1.1$$

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad 1.2$$

O ângulo chiral θ é definido como:

$$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}. \quad 1.3$$

De acordo com a sua geometria, os SWNTs podem ser divididos em três diferentes categorias estruturais.

A primeira categoria é a *zig-zag* ($m=0$), assim denominada pelo padrão que os hexágonos seguem ao se ‘moverem’ circunferencialmente ao redor do corpo do tubo.

Na segunda categoria chamada de *armchair* ($n = m$), os hexágonos seguem uma linha reta ao redor do corpo do tubo.

A terceira forma estrutural conhecida como *chiral*, indica que o tubo pode ter uma torção (helicidade) em qualquer direção onde n e m são os outros casos que não incluem

os dois anteriores e com direção geral de $\vec{C}_h$ nos valores do intervalo de: $0 < |\theta| < 30^\circ$. (Fig.7).

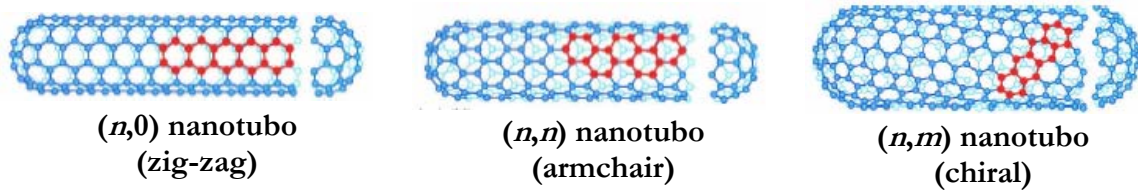


Figura 7: Nanotubos de Carbono de diferentes categorias estruturais.

As propriedades dos nanotubos são diversas e altamente dependentes da estrutura e tamanho, o que faz deles um material muito interessante de ser estudado¹⁶.

1.3.2 Propriedades relevantes dos nanotubos de carbono

Dentre as importantes características dos nanotubos de carbono¹⁷ está a de apresentarem comportamento metálico ou semicondutor dependendo da combinação dos índices que os definem (n,m) i.e a quiralidade. Em uma amostra aleatória, apenas um de cada três nanotubos é metálico; os outros são semicondutores. Uma das mais importantes propriedades dos nanotubos semicondutores é a sua dependência no valor do gap com o seu diâmetro, numa relação aproximada de 0.4 eV nm/D , onde D é o diâmetro (nm) externo do nanotubo¹⁸. Outras propriedades como emissão de campo¹⁹, condutância quantizada como fios quânticos²⁰ e supercondutividade²¹, também foram observadas.

Estas propriedades são de grande interesse para muitas aplicações como sensores ou dispositivos de controle eletrônico.

No que se refere ao desempenho mecânico os nanotubos de carbono mostram uma alta flexibilidade e elasticidade^{22,23-24}, superando em até 20 vezes a resistência dos aços de alto desempenho. Com estas características os SWNTs podem ser pensados como compósitos no reforço de materiais.

O estudo destas propriedades é de caráter multidisciplinar e envolve várias áreas da ciência e engenharia.

1.4 Estruturas Híbridas

A descoberta de materiais encapsulados em SWNTs em 1998^{25,26} marcou o início de uma nova área de interesse envolvendo os nanotubos de carbono. Estes híbridos baseados em SWNTs passaram a ser descritos pela nomenclatura proposta por Buteaux *et al.*²⁷ como X@SWNT, onde X é um átomo, molécula ou um composto químico que se apresenta encapsulado dentro do nanotubo

O primeiro material inserido com sucesso em um SWNT foi o RuCl₃, reduzido a Ru metálico. Após a obtenção do primeiro material, alogenetos como o AgCl_xBr_x, KI, também foram introduzidos nos SWNTs²⁸.

Quase simultaneamente, fulerenos (C₆₀) encapsulados em nanotubos de carbonos foram observados durante a purificação e tratamento térmico de SWNTs.

Graças à excepcional estabilidade térmica dos fulerenos e a baixa temperatura de sublimação do C₆₀ e C₇₀, estes materiais podem ser facilmente encapsulados em nanotubos pelo aquecimento dos mesmos, em uma ampola selada contendo SWNTs²⁹.

No caso de moléculas na fase líquida; a entrada no interior da cavidade do tubo será espontânea se a tensão superficial de líquido for menor que 200 mN m⁻¹. Muitos compostos químicos tem uma tensão superficial abaixo de 200 mN m⁻¹, mas a inserção do material só acontecerá se o tamanho molecular for menor que o do diâmetro efetivo (descontando o raio de van der Waals) do nanotubo³⁰. (Fig.9)

1.4.1 Ordenamento Molecular

Estudos teóricos³¹ e experimentais de difração de raios X³² e de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM)³³ mostraram a existência de mudanças no arranjo e nas fases estruturais de moléculas ao serem inseridas em SWNTs.

O arranjo dos átomos ou moléculas no interior da cavidade do nanotubo tem um importante papel nas propriedades de volume do material. Pelo controle do empacotamento molecular e das interações inter-moleculares se faz possível o ajuste das propriedades funcionais do material.

1.4.2 Propriedades Eletrônicas

A possibilidade de inserção de materiais na cavidade central dos nanotubos de carbono possibilita mudanças nas propriedades eletrônicas do sistema que podem ser projetadas para dopagem de eletro-doadores e eletro-aceitadores.

As primeiras experiências de dopagem de MWNT³⁴ e SWNT³⁵ foram feitas com metais *alcalinos* como eletro-doador e Bromo e Flúor como aceitadores de elétrons, observando-se mudanças na condutividade³⁶ do nanotubo.

No caso da inserção de fulerenos os estudos teóricos das propriedades eletrônicas do C₆₀@(10,10) mostram que os estados desocupados de mais baixa energia do C₆₀ deslocam-se significativamente para baixo com o aumento do diâmetro do tubo. Isso aponta que um dos fatores que determinam a estrutura eletrônica dos arranjos lineares de C₆₀ dentro de SWNTs é a do espaço entre a molécula e a parede do nanotubo e a estrutura eletrônica do fulereno.

Em resumo, o controle e ajuste do valor do *gap* do sistema está condicionado pela seleção das espécies encapsuladas, espaço interno do nanotubo e possivelmente pela orientação das moléculas inseridas.

No caso dos fulerenos encapsulados em arranjo linear (*peapods*) não há interação substancial entre eles. Isto se reflete no fato de que a estrutura eletrônica do arranjo de fulerenos é principalmente dominada pela estrutura de um fulereno isolado.

1.4.3 Características Mecânicas

A mudança no desempenho mecânico dos nanotubos de carbono, provocada pela inserção de vários tipos de moléculas é de grande interesse em nanotecnologia. Estudos experimentais³⁷ e teóricos mostram que a inserção de moléculas em nanotubos de carbono provoca mudanças na força de dobramento da estrutura híbrida em comparação aos valores para os SWNT vazios.

Moléculas de Ne, CH₄, C₆₀ em nanotubos de carbono foram testadas³⁸. Mostrando que as propriedades mecânicas, especificamente os valores da força de dobramento dos nanotubos preenchidos são maiores (de forma qualitativa) que os do nanotubos vazios e que o preenchimento dos nanotubos não provoca mudanças significativas no modulo de Young.

Baseados nas propriedades especiais demonstradas por estes materiais nós investigamos as propriedades estruturais, mudanças mecânicas e eletrônicas de alguns sistemas de nanotubos preenchidos com diferentes materiais.

Nos capítulos que se seguem apresentamos detalhes da metodologia e os resultados obtidos.

Bibliografia

- ¹ H.W.Kroto, J.R Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl , R.E. Smalley, *Nature* **318**,162 (1985).
- ² M.J.L. Santos, E.M. Giroto, A.F. Nogueira, *Thin Solid Films* **515**, 2644 (2006).
- ³ Friedman, S.H. 2002. C60: A highly flexible scaffold for bioorganic design: From HIV protease inhibition to pharmacophore presentation. Abstract 985. 201st Meeting of the Electrochemical Society. May 12-17. Philadelphia. Sagman, U. 2002. Medicine balls- updates on the fullerene drug pipeline. Abstract 230. 223rd American Chemical Society National Meeting. April 7-11. Orlando, Fla.
- ⁴ E.B Iezzi, J.C. Duchamp, K.R. Fletcher; T.E. Glass, H.C. Dorn, *Nano Letters*, **2**, 1187 (2002).
- ⁵ V. Cooper, D. Salisburry, "Vanderbilt chemical engineers question safety of certain nanomaterials"*Biophysical Journal* (2005).
- ⁶ G. A. Mansoori, *Principles of Nanotechnology*, (World Scientific Publishing Co., Singapore, 2005).
- ⁷ R. Merkle, *Nanotechnology* **11**, 89 (2000).
- ⁸ R. Saito, G. Dresselhaus and M. Dresselhaus, *Physcal Properties of Carbon Nanotubes*, London (1998).
- ⁹ S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- ¹⁰ S. Ijima and T.Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- ¹¹ D.S Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, R. Beyers, *Nature* **363**, 605 (1993): U.S. Patent (1995).
- ¹² W. Li, S. Xie, L. Qian, B. Chang, B. Zou, W. Zhou, R. Zhao, G. Wang, *Science* **274**, 1701 (1996).
- ¹³ M. Terrones, N. Grovert, J. Olivares, J.P. Zhang, H Terrones, K. Kordatos, W. K Hsu, J.P. Hare, P.D. Townsend, K. Prassides, A.K. Cheetham, H. W. Kroto, D.R.M. Walton, *Nature* **388**, 52 (1997).
- ¹⁴ Z. Pan, S. Xie, B. Chang, C. Wang, L. Lu, W. Liu, M. Zhou, W. Li, *Nature* **394**, 483 (1998).
- ¹⁵ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R Saito, *Carbon* **33**, 883 (1995).
- ¹⁶ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon nanotubes; Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).
- ¹⁷ W.A de Heer, *MRS Bulletin*, **281** (2004).
- ¹⁸ J.W. Mintmire, C.T. White, *Carbon* **33**, 893 (1995).
- ¹⁹ A.G. Rinzler *et al.*, *Science* **269**, 1550 (1995).
- ²⁰ S. J. Tans *et al.*, *Nature* **386**, 474 (1997).
- ²¹ M. Kociak *et al.*, *Physical Review Letters* **86**, 2416 (2001).
- ²² Salvetat J-P. Briggs G.A.D., Bonard J-M., Bacsá R.R., Kulik A. J., Stöckli T. Burnham N.A., Forro L., *Phys. Rev. Lett* **82**, 944 (1999).
- ²³ Walters D.A., Ericson L.M. , Casavant M.J., Liu J., Colbert D.T., Smith K.A, Smalley R.E., *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3803 (1999).
- ²⁴ Yao N., Lordi V., *J. Appl. Phys.* **84**, 1939 (1998).
- ²⁵ B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, *Nature* **372**, 160 (1998).
- ²⁶ J.Sloan, J. Hammer, M. Zwiefka-sibley, M.L.H. Green, *Chem Commun*, 347 (1998).
- ²⁷ B. Burteaux, A. Claye, B.W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, J. E.Fischer, *Chemical Physics Letters* **310**, 21 (1999).

-
- ²⁸ M. Monthiux, Carbon **40**, 1809 (2002).
- ²⁹ K. Hirahara, K. Suenaga, S. Badow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima, Physical Review Letters **85**, 5384 (2000).
- ³⁰ E Dujardin, *et al.*, Science **265**, 1850 (1994).
- ³¹ M. Hodak, L. A. Girifalco, Physical Review B **67**, 075419 (2003).
- ³² K. Hirahara, S. Badow, K. Suenaga, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima, Physical Review B **64**, 115420 (2001).
- ³³ A.N Khlobystov, D. A. Britz, A. Ardavan, G. A. D. Briggs, Physical Review Letters **92**, 245507 (2002).
- ³⁴ O. Zhou, R.M. Fleming, D.W. Murphy, C.H. Chen, R.G. Haddon, A. P. Ramirez, et al. Science **263**, 1744 (1994).
- ³⁵ R. S Lee, H.J. Kim, J.E. Fischer, A. Thess, R. E. Smalley, Nature **388**, 257 (1997).
- ³⁶ L. Duclaux, Carbon **40**, 1751 (2002).
- ³⁷ P. Jaroenapibal, S. B. Chikkannanavar, D. E. Luzzi, S. Evoy, Journal of Applied Physics **98**, 044301 (2005)
- ³⁸ B. Ni, S.B. Sinnott, P.T. Mikulski, J.A. Harrison, Physical Review Letters **88**, 205505 (2002).

Capítulo 2

Métodos de Simulação

Para realizar um cálculo rigoroso das propriedades de um sistema na escala atomística precisamos resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo e obter a função de onda de muitos corpos $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, t)$. Como sabemos, a solução analítica exata existe apenas para alguns sistemas como o átomo de hidrogênio e o oscilador harmônico. Numericamente, o problema é intratável para sistemas de muitas partículas.

O custo computacional que requer o tratamento mecânico quântico exato assegura que este não possa ser considerado como uma maneira de resolver os problemas físicos da matéria condensada. Assim aproximações de várias ordens na equação de Schrödinger e as aproximações clássicas totalmente empíricas são usadas e mostram-se muito razoáveis na descrição das propriedades de sistemas na escala atomística. Neste capítulo apresentamos de maneira bastante sucinta uma descrição geral dos métodos de simulação atomística utilizados nessa tese.

2.1 Introdução

Os métodos de modelagem das interações atômicas podem ser divididos em três grandes categorias:

Métodos de *Primeiros princípios* (ou *ab initio*): são os métodos mais precisos, pois não utilizam qualquer parâmetro empírico no cálculo. Os resultados deste método são baseados em aproximações mecânico quânticas muito bem controladas. Este é um método de alta precisão, mas sua aplicação está restrita a poucas centenas de átomos.

Métodos *semi-empíricos*: são os métodos que contêm aproximações mais drásticas e podem também incluir parâmetros determinados experimentalmente. Os métodos semi-empíricos incluem os esquemas de interação como o “Tight Binding” (TB) e outros métodos de orbitais moleculares. Os métodos TB têm as mesmas simplificações em comum: o conjunto de bases mínimo e a eliminação das integrais complicadas pelas transformações matemáticas ou parâmetros ajustados experimentalmente. Em princípio, qualquer cálculo que possa ser feito pelo método *ab initio* pode ser realizado com o método TB apropriado com um menor custo computacional.

Métodos *empíricos*: correspondem ao grupo de métodos que são ajustados para reproduzir um conjunto definido empiricamente. Estes métodos contêm um amplo conjunto de campos de força clássicos parametrizados que reproduzem, com maior ou menor exatidão, um conjunto determinado experimentalmente ou por simulações *ab initio*. Os métodos de campo de força permitem a simulação de sistemas com milhões de átomos com um tempo menor do que os métodos anteriores.

A aproximação mais simples para o potencial de interação leva em consideração a interação de duas partículas (chamada ‘potencial de pares’). O Potencial de Lennard-Jones¹ e o potencial de Morse são historicamente, os mais conhecidos exemplos de potencial de pares. Embora os potenciais de pares não sejam ideais para o estudo das propriedades mecânicas de materiais, eles são muito usados pela simplicidade de implementação e pelos recursos computacionais dos algoritmos utilizados.

Em geral, os métodos de campo de força podem fornecer informação a respeito da estrutura e da dinâmica do sistema, sua energia total, entropia, energia livre e processos de difusão. No entanto, pela sua construção, este método é incapaz de prever qualquer propriedade relacionada à estrutura eletrônica como, por exemplo, condutividade elétrica, óptica ou propriedades magnéticas, constituindo-se principalmente como uma ferramenta de análise estrutural.

Nesta tese utilizamos o método de Dinâmica Molecular Clássica com dois modelos de Energia Potencial: o Campo de Força Universal “Universal force field” implementado no programa Cerius2² e o potencial de interação de Brenner com sua extensão de longo alcance de Stuart *et al.* Também utilizamos um método Tight Binding

(TB) baseado na teoria do funcional de densidade (DFT) implementado no programa Trocadero³.

2.2 Dinâmica Molecular Clássica

O método de dinâmica molecular clássica (DM) é um método determinístico cujo conceito básico é o de simular a evolução no tempo de um sistema de muitos corpos. Em DM clássica os átomos são considerados como pontos com massa que interagem em um potencial de energia $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. A evolução do tempo em passos de tempo infinitesimal δt é discreta. A quantidade essencial para ser conhecida é a da energia potencial, desde que o sistema de interação clássica de partículas obedeça à dinâmica Hamiltoniana e consequentemente, à equação de movimento de Newton.

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\nabla_i V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad 2.1$$

onde o índice i refere-se a uma das N partículas do sistema e $m_i = \text{massa}$, $\vec{r}_i = \text{posição}$.

Integração das equações de movimento

A fim de descobrir como o sistema de N partículas interage no potencial V no tempo, a equação de movimento deve ser resolvida para cada partícula. A integração da equação de movimento pode ser resolvida por alguns esquemas de integração de várias complexidades e ordens, mas a discussão será restrita ao método que utilizamos nesta tese.

O algoritmo de Verlet *leapfrog*⁴ foi o método utilizado uma vez que representa o método prototípico de esquema de integração por diferenças finitas.

As equações de integração do algoritmo de Verlet *leapfrog* são:

$$\begin{aligned} \vec{r}_i(\tau + \delta t) &= \vec{r}_i(\tau) + \delta t \vec{v}_i(\tau + \frac{1}{2} \delta t), \\ \vec{v}_i(\tau + \frac{1}{2} \delta t) &= \vec{v}_i(\tau - \frac{1}{2} \delta t) + \delta t \vec{a}_i(\tau), \end{aligned} \quad 2.2$$

em que δt é o passo do tempo de integração. Para obter as novas posições e velocidades:

$\vec{r}_i(\tau + \delta t)$ e $\vec{v}_i(\tau + \frac{1}{2}\delta t)$, um dos seguintes termos é conhecido $\vec{r}_i(\tau)$, $\vec{v}_i(\tau - \frac{1}{2}\delta t)$ e

$\vec{a}_i(\tau)$. No algoritmo a posição e a velocidade não são calculadas ao mesmo tempo.

Segue um esquema que representa a simulação da DM clássica usando o algoritmo de integração Verlet *leapfrog*.

- I. Colocar uma distribuição das posições e velocidades iniciais no tempo $\tau = \tau_0$.
- II. Calcular as acelerações no tempo correspondente.
- III. Calcular as velocidades no tempo $\tau + \frac{1}{2}\delta t$.
- IV. Calcular as novas posições e atualizar as posições.
- V. Calcular as quantidades físicas relevantes.
- VI. Colocar o tempo atual como $\tau = \tau + \delta t$.
- VII. Ir até II e continuar o ciclo.

Os passos de II a VI representam um passo da dinâmica molecular. O ciclo é repetido para se obter o desenvolvimento no tempo discreto do sistema e sua dinâmica.

Para começar a simulação, tanto a distribuição das posições iniciais quanto a distribuição das velocidades iniciais e do valor do tempo de integração inicial devem ser definidos. No caso dos sólidos, a estrutura de rede do sólido se constitui na distribuição espacial inicial mais apropriada. A distribuição de velocidades iniciais define a temperatura e o momentum do sistema. A grandeza do tempo de integração δt deve permitir em um passo um movimento muito pequeno da partícula, se comparado com a média das distâncias das partículas. A grandeza do tempo de integração consequentemente deve estar de acordo com a precisão, estabilidade e rapidez da simulação. Normalmente o passo δt é aproximadamente de 1 fs.; desta maneira, são necessários de 10 a 100 passos para completar um período de fônon típico.

Cálculo das Quantidades físicas do Sistema

As simulações de DM clássica permitem facilmente o cálculo das propriedades físicas do sistema. As expressões são em geral baseadas na formulação da mecânica estatística.

A média no tempo do Observável A é calculada a partir de

$$A_{macro} = \langle A_t \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A[x(\tau)] d\tau, \quad 2.3$$

em que $x(\tau)$ descreve o estado do sistema no tempo τ . Com esta expressão, podemos avaliar no tempo τ qualquer quantidade física do sistema. Por exemplo:

$$E_{tot}(\tau) = \frac{1}{2} \sum_i m \vec{v}_i(\tau)^2 + \sum_i \sum_{j>i} V(\vec{r}_1(\tau), \vec{r}_2(\tau), \dots, \vec{r}_N(\tau)), \quad 2.4$$

É importante notar que a velocidade no algoritmo de Verlet *leapfrog* da equação não é $\vec{v}(\tau)$, mas sim $\vec{v}(\tau + \frac{\delta t}{2})$. A média dos dois valores v adjacentes pode ser usada para o cálculo da velocidade no instante τ , mas essa aproximação provoca algumas flutuações no valor momentâneo da energia total.

A temperatura local do sistema pode ser obtida a partir do teorema de equi-partição de um sistema tridimensional com N partículas, que tem $3N$ graus de liberdade:

$$T = \frac{2\langle E_k \rangle}{3k_b N} \quad 2.5$$

onde cada grau de liberdade é dado por $\frac{1}{2}k_b T$, e onde k_b é a constante de Boltzmann, e $\langle E_k \rangle$ é a média da energia cinética total do sistema.

2.2.1 Modelo da Energia Potencial: Campo de Força Universal

O modelo da energia potencial do campo de Força Universal desenvolvido por Rappé e colaboradores⁵ vem sendo usado com sucesso nos estudos das propriedades dinâmicas das nanoestruturas cristalinas e complexas de carbono.⁶

A energia potencial é expressa como a soma das interações de valência ou de ligação e as interações de termos não-ligados, como se segue.

$$E_{total} = E_R + E_\theta + E_\phi + E_w + E_{vdw} + E_{el} \quad 2.6$$

onde as interações de ligação são as de estiramento (E_R), as distorções angulares como as de torsão (E_θ), ângulo diedral (E_ϕ) e termos de inversão (E_w) e as interações de termos não-ligados como os termos de van der Waals (E_{vdw}) e eletrostáticos (E_{el}).

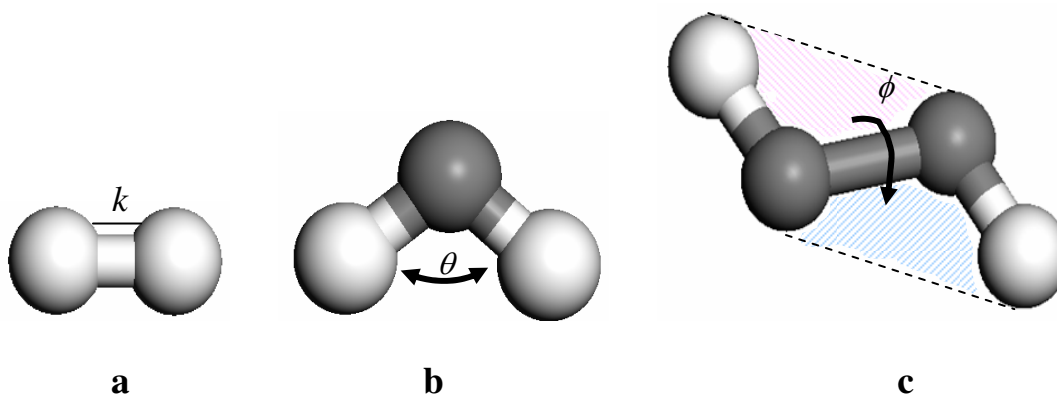


Figura 1: Representação das interações de ligação: a) estiramento, b) distorção angular e c) distorção do ângulo diedral.

O Campo de Força Universal descreve a interação de estiramento entre dois átomos como um oscilador harmônico:

$$E_R = \frac{1}{2} k_{ij} (r - r_{ij})^2, \quad 2.7$$

onde k_{ij} é a constante de força e r_{ij} , o comprimento da ligação.

No caso da descrição das distorções angulares, as expansões de Fourier são utilizadas uma vez que elas podem ser construídas sem singularidades, para descrever distorções apropriadas para grandes movimentos da amplitude. Além disso, os coeficientes C_n podem ser escolhidos diretamente para satisfazer apropriadamente as condições de contorno.

$$E_\theta = K \sum_{n=0}^m C_n \cos \theta$$

O número dos termos da expansão de Fourier depende do ambiente de coordenação e a equação pode ser ou não simplificada, considerando casos lineares ou não-lineares, separadamente.

As interações dos termos não-ligados (forças de van der Waals) são incluídas usando a expressão de Lennard-Jones:

$$E_{vdw} = D_{ij} \left\{ -2 \left[\frac{x_{ij}}{x} \right]^6 + \left[\frac{x_{ij}}{x} \right]^{12} \right\}, \quad 2.9$$

em que D_{ij} é a profundidade do poço de potencial e x_{ij} é o comprimento de ligação de van der Waals. As interações eletrostáticas podem ser calculadas por:

$$E_{el} = 332.0637 \left(\frac{Q_i Q_j}{\varepsilon R_{ij}} \right), \quad 2.10$$

em que Q_i e Q_j são as cargas, R_{ij} é a distância e ε é a constante dielétrica. No campo de força universal, a constante dielétrica *padrão* é 1, e nenhum cut off em função da distância é utilizado.

2.2.2 Modelo da Energia Potencial: REBO (Reactive Empirical Bond Order)

O modelo da energia potencial conhecido como Reactive Empirical Bond Order (REBO) para hidrocarbonetos é um potencial empírico de interação de muitos corpos cujo formalismo de ligação e modelo de interação foi derivado por Abell⁷, desenvolvido por Tersoff^{8,9,10,11} e parametrizado por Brenner^{12,13,14}. Este potencial permite a ruptura e formação das ligações covalentes associadas com as mudanças na hibridização atômica dentro de um potencial clássico. A energia de ligação do potencial é dada pela expressão da soma de todas as ligações, como:

$$E_b = \sum_i \sum_{j>i} \left[V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij}) \right], \quad 2.11$$

onde V_R é o termo repulsivo da interação, V_A o termo atrativo e r_{ij} é a distância interatômica das partículas i e j .

A função empírica de ordem de ligação é expressa por:

$$\bar{B}_{ij} = \frac{1}{2} (B_{ij} + B_{ji}) + \frac{1}{2} F_{ij}(N_i^{(t)}, N_j^{(t)}, N_{ij}^{conj}), \quad 2.12$$

em que F_{ij} representa a correção para a ligação, e na qual os termos atrativos e repulsivos estão dados por

$$V_A(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) \frac{D_{ij}^{(e)} S_{ij}}{S_{ij} - 1} e^{-\sqrt{2/S_{ij}} \beta_{ij} (r_{ij} - R_{ij}^e)} \quad 2.13$$

e

$$V_R(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) \frac{D_{ij}^{(e)}}{S_{ij} - 1} e^{-\sqrt{2/S_{ij}} \beta_{ij} (r_{ij} - R_{ij}^e)} \quad 2.14$$

respectivamente.

A função de corte $f_{ij}(r_{ij})$ restringe a interação entre os pares de vizinhos mais próximos. Por outro lado, $D_{ij}^{(e)}$, S_{ij} , R_{ij}^e e β_{ij} são parâmetros experimentalmente ajustados.

A função de corte conduz a interação suavemente até zero em um intervalo $[R_{ij}^{(1)}, R_{ij}^{(2)}]$:

$$f_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & \text{if } r_{ij} < R_{ij}^{(1)} \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\frac{\pi (r_{ij} - R_{ij}^{(1)})}{R_{ij}^{(2)} - R_{ij}^{(1)}} \right) \right], & \text{if } R_{ij}^{(1)} < r_{ij} < R_{ij}^{(2)} \\ 0, & \text{if } r_{ij} > R_{ij}^{(2)} \end{cases} \quad 2.15$$

em que $[R_{ij}^{(1)}, R_{ij}^{(2)}]$ são os raios de corte.^{15,16,17}

O termo empírico de ordem de ligação é dado como:

$$B_{ij} = \left[1 + \sum_{k \neq i, j} G(\theta_{ijk}) f_{ik}(r_{ik}) e^{\alpha_{ijk}[(r_{ij} - R_{ij}^{(e)}) - (r_{ik} - R_{ik}^{(e)})]} + H_{ij}(N_i^{(H)}, N_i^{(C)}) \right]^{-\delta_{ij}}. \quad 2.16$$

As quantidades $N_i^{(H)}$ e $N_i^{(C)}$ são os números de átomos de hidrogênio e carbono respectivamente ligados ao átomo i . Para os hidrocarbonetos, o ângulo θ_{ijk} representa o ângulo entre as ligações $i-j$ e $i-k$, e a função G dependente do ângulo é dada pela expressão

$$G(\theta_{ijk}) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos(\theta_{ijk}))^2} \right), \quad 2.17$$

em que a_0 , c_0 e d_0 são parâmetros empiricamente ajustados.

O número de vizinhos para um determinado átomo é definido por:

$$N_i = \sum_j f_{ij}(r_{ij}), \quad 2.18$$

em que a função de corte f_{ij} é usada para tornar a expressão contínua. O valor de N_i pode ser determinado se o átomo i é parte do sistema conjugado. O átomo de carbono será parte do sistema conjugado quando um ou mais vizinhos tiverem o número de coordenação menor que quatro ($N_j < 4$). O valor para a descrição da ligação conjugada entre os átomos i e j , N_{ij}^{conj} , é dada por:

$$N_{ij}^{conj} = 1 + \sum_{k \neq i, j} \left[f_{ik}(r_{ik}) F(x_{ik}) + f_{jk}(r_{jk}) F(x_{jk}) \right], \quad 2.19$$

em que:

$$F(x_{ik}) = \begin{cases} 1, & \text{se } x_{ik} \leq 2 \\ \frac{1}{2} [1 + \cos(\pi(x_{ik} - 2))], & \text{se } 2 < x_{ik} < 3, \\ 0, & \text{se } x_{ik} \geq 3 \end{cases} \quad 2.20$$

e

$$x_{ik} = N_k - f_{ik}(r_{ik}). \quad 2.21$$

Quando as equações 2.13 e 2.14 são substituídas na 2.11, o resultado é o apresentado em 2.22, como se segue:

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[\frac{D_{ij}^{(e)} S_{ij}}{S_{ij} - 1} f_{ij} e^{-\sqrt{2/S_{ij}} \beta_{ij} (r_{ij} - R_{ij}^e)} - \frac{1}{2} \frac{D_{ij}^{(e)} S_{ij}}{S_{ij} - 1} f_{ij} e^{-\sqrt{2/S_{ij}} \beta_{ij} (r_{ij} - R_{ij}^e)} \right] \cdot \left[\left[1 + \sum_{k \neq i, j} G(\theta_{ijk}) f_{ik} \right]^\delta + \left[1 + \sum_{k \neq i, j} G(\theta_{ijk}) f_{ik} \right]^{-\delta} + F_{ij} \right], \quad 2.22$$

onde f_{ij} e F_{ij} são as notações mais curtas para $f_{ij}(r_{ij})$ e $F_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj})$. No caso em que só existem interações carbono-carbono, os índices não são necessários.

Esta última equação pode ser usada para calcular a força entre as partículas como segue:

$$\vec{\bar{f}}_m = -\nabla_m E_b \quad 2.23$$

2.2.3 Modelo da Energia Potencial: AIREBO (Adaptive Intermolecular REBO)

O potencial desenvolvido por Stuart *et. al.* é um modelo empírico de energia potencial, sendo uma extensão do modelo de Brenner¹⁸. Ele adiciona um potencial de torção que descreve a rotação dos hidrocarbonetos e descreve - fator importante nesta tese - as interações de van der Waals, requeridas para a descrição das ligações π do grafite entre planos, ou as interações de tubo-tubo em MWNTs, ou pacotes de SWNT e as interações de tubo- moléculas em estruturas híbridas.

Stuart *et al*¹⁵ mantiveram a forma original e a parametrização do modelo de Brenner. As contribuições da energia de Brenner E_b , a correção dihedral E_{tors} e a energia de átomos não-ligados E_{LJ} são consideradas independentes e abordadas separadamente.

$$E = E_b + E_{LJ} + E_{tors} \quad 2.24$$

A energia de van der Waals é descrita pelo potencial de interação de Lennard-Jones como:

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad 2.25$$

Esta interação depende da distância entre os átomos i e j , da força da sua interação e da forma das ligações desses átomos. Este requerimento é descrito por um termo adicional na equação:

$$E_{ij}^{LJ} = \left[S(t_r(r_{ij})) S(t_b(\bar{B}_{ij}^*)) + 1 - S(t_r(r_{ij})) \right] c_{ij} V_{ij}^{LJ}, \quad 2.26$$

em que $S(t)$ descreve as interações como um interruptor de ligar e desligar:

$$S(t) = \Theta(-t) + \Theta(t)\Theta(1-t)[1-t^2(3-2t)], \quad 2.27$$

onde $\Theta(t)$ é a função degrau de Heaviside. Para $t < 0$ a função interruptor é igual a unidade e para $t > 1$ $S(t) = 0$. No entanto, no intervalo $0 < t < 1$, a função e a primeira derivada são contínuas.

A função $t(r_{ij})$ está definida como:

$$t_r(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{LJ_{\min}}}{r_{ij}^{LJ_{\max}} - r_{ij}^{LJ_{\min}}}, \quad 2.28$$

em que $r_{ij}^{LJ_{\min}}$ e $r_{ij}^{LJ_{\max}}$ são os limites de região interruptor, sendo escolhidos como

$r_{ij}^{LJ_{\min}} = \sigma_{ij}$ e $r_{ij}^{LJ_{\max}} = 2^{1/6} \sigma_{ij}$, para maximizar a largura da região, manter o potencial L-J sem perturbação e evitar que os limites inferiores criem barreiras de reação artificiais.

A escolha de $r_{ij}^{LJ_{\min}} = \sigma_{ij}$ também mantém a segunda derivada do funcional contínua.

Outro critério na equação 2.25 é a ligação switch $S(t_b(\bar{B}_{ij}^*))$. Aqui o argumento da função $t_b(\bar{B}_{ij}^*)$ escala o termo $\bar{B}_{ij}^*$ do modelo de ordem de ligação de Brenner para adequar-se a equação (2.12):

$$t_b(\bar{B}_{ij}^*) = \frac{\bar{B}_{ij}^* - \bar{B}_{ij}^*}{\bar{B}_{ij}^{*_{\max}} - \bar{B}_{ij}^{*_{\min}}}. \quad 2.19$$

Isto quer dizer que quando a ordem de ligação é grande ($t_b > 1$) e as interações Lennard-Jones não estão presentes. Por outro lado, se $\bar{B}_{ij}^*$ é pequeno, o termo LJ estará presente em um grau apropriado para que a força da ligação covalente prevaleça.

Para esclarecer o fato de que a interação de LJ é calculada entre os átomos que estão mais afastados do que a interação covalente (cut-off R_{cc}^l), no potencial AIREBO, o termo da ordem de ligação $\bar{B}_{ij}^*$ nas porções não-ligadas representa o termo original $\bar{B}_{ij}$ (equação 3.12) avaliado em $r_{ij}^{\min}$.

$$\bar{B}_{ij}^* = \bar{B}_{ij} \big|_{r_{ij}=r_{ij}^{LJ \min}} \quad 2. 20$$

O critério funcional C_{ij} da equação 3.26 é desconsiderar as interações LJ entre átomos que estão como primeiros, segundos e terceiros vizinhos. Isto separa a descrição da interação covalente e a descrição da rotação diedral das interações de longo alcance. A função C_{ij} é uma função que escala suavemente de um a zero sobre a região de ligação.

A segunda modificação ao modelo de Brenner, é a correção diedral, que se faz relevante na descrição dos hidrocarbonetos saturados. No modelo original de Brenner, não se diferenciam as diferentes configurações de rotação dos mesmos. Stuart *et al.*¹⁸ adicionam uma barreira para as rotações que remove as rotações arbitrárias presentes no REBO. A forma usual do potencial de torsão em função do ângulo diedral é dada pela expressão:

$$V_{tors} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 V_k \left[1 - (-1)^k \cos(k\omega) \right], \quad 2. 31$$

em que os coeficientes V_k são escolhidos individualmente para cada molécula, com base nas energia relativas e barreiras da rotação. Mas, no potencial reativo, estas energias e barreiras devem mudar ao longo da reação química . O potencial de torsão (como visto na equação 2.31) foi implementado no modelo AIREBO para todos os ângulos diedrais do sistema, em proporções ao peso da ligação que contribui ao ângulo diedral, como a seguir:

$$E_{tors} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} w_{ij}(r_{ij}) w_{jk}(r_{jk}) w_{kl}(r_{kl}) \times V_{tors}(\omega_{ijkl}). \quad 2. 32$$

O uso dos pesos das ligações garante que a energia associada com um ângulo diedral possa ser removida suavemente quando a ligação for quebrada.

2.3 Método de Tight-binding baseado na Teoria do Funcional de Densidade (DFTB)

O método Tight-binding (TB) utilizado nesta tese é o baseado na teoria do funcional de densidade, desenvolvido por Porezag *et. al.*¹⁹.

No método DFTB é usada a combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO) para formar a função de onda molecular Ψ , onde os orbitais ϕ_v são do tipo de Slater e harmônicos esféricos, como:

$$\phi_v(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j=1}^{N_j} a_{n,i,j} r^{l+i-1} e^{-\alpha_j r} Y_{l,m} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right), \quad 2.33$$

em que $\vec{r}$ é a posição de um elétron e n, l e m , são números quânticos. Os fatores N_i, N_j e α_j utilizados para ter o conjunto exato de base.

Os coeficientes $a_{n,i,j}$ podem ser obtidos resolvendo as equações de Kohn-Sham dos átomos individuais.

Existem N_i Kohn-Shan orbitais $\psi_n(r)$ estendidos totalmente em V , portanto a informação em cada $\psi_n(r)$ é proporcional a N .

As funções de onda $\phi_v(\vec{r})$ são modificadas por um potencial artificial de contração que redistribui a densidade eletrônica longe do núcleo, mas mantém a densidade eletrônica o suficientemente próxima. Com estas funções de base a sobreposição pode ser calculada exatamente.

A equação Kohn-Sham com esta modificação pode ser escrita como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V^{nuc+ce} + e^2 \int \frac{n_{ve}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\partial(n_{ve}(\vec{r}) \epsilon_{\text{hom}}^{XC} n_{ve}(\vec{r}))}{\partial n_{ve}(\vec{r})} + \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 \right] \phi_v(\vec{r}) = \epsilon_v \phi_v(\vec{r}) \quad 2.34$$

em que *nuc* refere-se ao núcleo, *ce* aos core elétrons e *ve* aos elétrons de valência. O termo $\epsilon_{\text{hom}}^{XC}$ é a correlação de troca da densidade de energia de um gás eletrônico homogêneo com uma densidade n_{ve} , e a equação consequentemente é uma aproximação da densidade local (LDA). O primeiro termo dentro dos colchetes descreve o operador da energia cinética, o segundo descreve a energia potencial do núcleo e dos elétrons core na aproximação pseudopotencial, o terceiro termo descreve os elétrons de valência e o último termo é o de confinamento. A equação é resolvida dentro da DFT e o conjunto das funções de base ϕ_v são obtidas para cada tipo de átomo.

Obtendo nossas funções de base, retomamos a equação de Schrödinger de muitos corpos onde os elementos da matriz Hamiltoniana são obtidos substituindo o potencial efetivo V_{eff} do sistema de muitos corpos pela superposição dos potenciais atômicos, sendo o potencial efetivo:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = \sum_m V_0^m(|\vec{r} - \vec{R}_m|), \quad 2.35$$

em que $\vec{R}_m$ é o vetor do sítio do átomo m e V_0^m é o potencial de Kohn-Shan de um pseudoátomo neutro

$$V_0^m(r) = V^{nuc+ce} + e^2 \int \frac{n_{ve,c}^m(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\partial(n_{ve,c}^m(\vec{r}) \epsilon_{\text{hom}}^{XC} n_{ve,c}^m(\vec{r}))}{\partial n_{ve,c}^m(\vec{r})}, \quad 2.36$$

em que $n_{ve,c}^m$ é a densidade de confinamento eletrônico do átomo m .

Os orbitais podem ser descritos como a combinação linear das funções de base

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{v,m} c_{vi} \phi_v(\vec{r} - \vec{R}_m). \quad 2.37$$

A seguir, a análise variacional da equação secular liga a relação matricial entre os coeficientes C_{vi}

$$\sum_v^M c_{vi} (H_{\mu v}^0 - \varepsilon_i S_{\mu v}), \forall \mu, i \quad 2.38$$

com

$$H_{\mu v}^0 = \langle \phi_\mu | \hat{H}_0 | \phi_v \rangle, S_{\mu v} = \langle \phi_\mu | \phi_v \rangle. \quad 2.39$$

Os elementos da matriz Hamiltoniana vêm dados como:

$$H_{\mu v} = \begin{cases} \varepsilon_\mu^{atomolivre}, & \text{se } \mu = v, m = n \\ \langle \phi_\mu^m | \hat{T} + V_0^m + V_0^n | \phi_v^n \rangle, & \text{se } m \neq n \\ 0, & \text{se } n = m, \mu \neq v \end{cases} \quad 2.3$$

Aqui os índices m e n referem-se ao átomo onde a função de onda está centrada e μ e v são os orbitais de base. Logo depois das matrizes de sobreposição e a Hamiltoniana serem obtidas, a energia da estrutura de banda é calculada resolvendo o problema de autovalores (equação 2.38).

A energia total no DFTB é escrita como:

$$E_{tot} = \sum_i \int \varepsilon_{i,k} d\vec{k} + E_{rep} \quad 2.41$$

A integração é sobre o espaço k e a contribuição repulsiva pode ser obtida considerando a diferença da energia Khon-Shan e a energia da estrutura de banda do TB:

$$E_{rep}(R) = \left\{ E_{LDA}^{SCF} - \sum_i \int \varepsilon_{i,k} d\vec{k} \right\} |_{\text{estrutura de referencia}}, \quad \mathbf{2.4}$$

consequentemente, para o sistema de referência, a energia calculada no DFT e a obtida do modelo são idênticas.

Bibliografia

- ¹ D.C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press, UK, 1995).
- ² www.accelerys.com
- ³ R. Rurali, E Hernandez, Computational Materials Science **28**, 85 (2003).
- ⁴ W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Barenz, K.R. Wilson, Journal of Chemical Physics **76**, 637 (1982).
- ⁵ Rappé A. K., Casewit C. J., Colwell K.S., Goddard III W.A., Skiff W.M., Journal of American Chemical Society **114**, 10024 (1992).
- ⁶ S. B. Legoas, V. R. Coluci, S. F. Braga, Z. P. Coura, S. O. Dantas, D. S. Galvão, Physical Review Letters **90**, 055504 (2003).
- ⁷ G.C. Abell, Physical Review B **31**, 6184 (1985).
- ⁸ J. Tersoff, Physical Review Letters **56**, 632 (1986).
- ⁹ J. Tersoff, Physical Review B **37**, 6991 (1988).
- ¹⁰ J. Tersoff, Physical Review Letters **61**, 2879 (1988).
- ¹¹ J. Tersoff, Physical Review B **39**, 5566 (1989).
- ¹² D. W. Brenner, Physical Review B **42**, 9458 (1990).
- ¹³ D. W. Brenner, Physica Status Solidi B-Basic Research **217**, 23 (2000).
- ¹⁴ D. W Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S.J. Stuart, B. Ni, S.B. Sinnott, Journal of Physics-Condensed Matter **14**, 783 (2002).
- ¹⁵ H. U. Jäger, K. Albe, Journal of Applied Physics **88**, 1129 (2000).
- ¹⁶ K. Nordlund, J. Keimonen, T. Mattila, Physical Review Letters **77**, 699 (1996).
- ¹⁷ T. Belytschko, S. P. Xiao, G. C. Schatz, R. S. Ruoff, Physical Review B **65**, 235430 (2002).
- ¹⁸ S. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison, Journal of Chemical Physics **112**, 6472 (2000).
- ¹⁹ D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, Physical Review B **51**, 12947 (1995).

Capítulo 3

Predição de Fases Ordenadas de C₆₀, C₇₀, e C₇₈ encapsulados em Nanotubos de Carbono

Prediction of Ordered Phases of Encapsulated C₆₀, C₇₀, and C₇₈ Inside Carbon Nanotubes

Karla S. Troche,[†] Vitor R. Coluci,^{*,†} Scheila F. Braga,[†] David D. Chinellato,[†] Fernando Sato,[†] Sergio B. Legoas,[‡] Riccardo Rurali,[§] and Douglas S. Galvão[†]

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, CP 6165, 13083–970 Campinas, SP, Brazil, Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas, 69077–000, Manaus, AM, Brazil, Laboratoire Collisions, Agrégats, Réactivité, IRSAMC, Université Paul Sabatier 31062 Toulouse, France

Received December 14, 2004

ABSTRACT

We report the first detailed fully atomistic molecular dynamics study of the encapsulation of symmetric (C₆₀) and asymmetric fullerenes (C₇₀ and C₇₈) inside single-walled carbon nanotubes of different diameters. Different ordered phases have been found and shown to be tube diameter dependent. Rotational structural disorder significantly affecting the volume fraction of the packing was observed for the molecular arrangements of asymmetric fullerenes. Although these effects make more difficult the existence of ordered phases, our results showed that complex packing arrangements (very similar to the ones obtained for C₆₀) are also possible for C₇₀ and C₇₈. Comparisons with results from continuum and hard-sphere models, *ab initio* electronic structure calculations, and simulations of the high-resolution transmission electron microscopy images of the obtained fullerene packing phases are also presented.

Introduction. The encapsulation of C₆₀ molecules in carbon nanotubes (CNTs), sometimes generically named peapods or nanopeapods, has received great theoretical and experimental attention in the past years.^{1,2} Although the majority of these studies have been focused on C₆₀, other fullerenes such as C₂₀, C₃₆, C₇₀, C₈₀, and C₈₂ have also been considered.^{3–5}

Recently, Picket et al.⁶ theoretically demonstrated that spontaneous chirality could emerge from close-packed arrangements of hard spheres confined in cylindrical structures. Very complex structural phases can be produced depending on cylinder diameter. In fact, Hodak and Girifalco,⁷ studying the structures formed by encapsulating C₆₀ inside CNTs, observed ordered phases such as linear, zigzag, and helical (double, triple, etc.) phases (Figure 1). They have systematically investigated the C₆₀ packing in carbon nanotubes, analyzing configurations which minimize the energy of the system. The minimum energy configurations of C₆₀ molecules were determined as a function of the nanotube radius using the simulated annealing method. They have used van der Waals type potential for the interaction of two C₆₀ molecules, and the interaction of a C₆₀ molecule with the nanotube wall was treated within the surface-continuum

approximation (the atomistic structure was not considered). Although some differences were observed between the results of the hard-sphere⁶ and continuum models,⁷ the main topological features seem to be consistent. Further investigations by Hodak and Girifalco⁸ using Monte Carlo simulations also produced similar results.

Recently, some of these predicted phases have been experimentally observed by Kholoystov et al.⁹ More specifically, linear, zigzag, double helices, and two-molecular layers have been observed. Previously, very similar structures had been also experimentally observed for C₆₀ packing inside boron nitride nanotubes.¹⁰

Perhaps due to the intrinsic difficulties, fully atomistic studies have been limited to linear or quasi-linear structures (peapods). In this letter we present the first detailed fully atomistic molecular dynamics study of the encapsulation of C₆₀, C₇₀, and C₇₈ inside carbon nanotubes. The reasons to study C₆₀ are to have atomistic benchmarks to compare with other fullerene packing as well as with results obtained from hard-sphere⁶ and continuum models.⁷ The good relative agreement between these models can be attributed to the spherical symmetry of the C₆₀ molecule, which allows it to be approximately represented as a hard-sphere. This is no longer valid for C₇₀ and C₇₈ since they present asymmetric structures. The nonspherical symmetry is very difficult to address from analytical/continuum methods but can be

* Corresponding author. E-mail: coluci@ifi.unicamp.br.

[†] Universidade Estadual de Campinas.

[‡] Universidade Federal do Amazonas.

[§] Université Paul Sabatier.

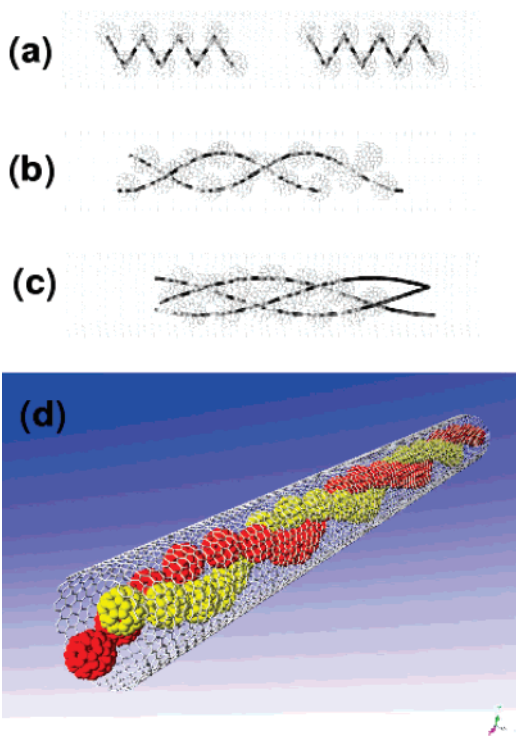


Figure 1. Schematic view of ordered phases resulting from the C_{60} packing in single-walled carbon nanotubes: (a) zigzag; (b) double and (c) triple helices; (d) a double helix in a perspective view.

directly incorporated in atomistic molecular dynamics methodologies. One of the questions we would like to investigate in this work, and which has not been yet experimentally solved, is whether the absence of spherical symmetry prevents the formation of ordered and complex phases as observed for C_{60} . Our results show that, despite the molecular asymmetry and local rotational disorder, the same types of complex structures observed for C_{60} are possible for C_{70} and C_{78} fullerenes.

Methodology. We have carried out classical molecular dynamics simulations using the universal force field^{11,12} implemented in the Cerius2 package.¹³ This force field includes van der Waals, bond stretch, bond angle bend, inversion, torsion and rotation terms and has been used with success in the study of dynamical properties of complex carbon nanostructures.^{14–16}

In the investigation of C_{60} , C_{70} , and C_{78} fullerenes, the functional role of CNTs is to provide a cylindrical confinement potential that induces the formation of fullerene ordered phases. In this case van der Waals interactions are the dominant physical agent. In this work we have used the Lennard-Jones 6–12 potential to describe the van der Waals interaction between carbon atoms separated by a distance x ,

$$E_{\text{vdW}}(x) = D_0 \left\{ -2 \left[\frac{x_0}{x} \right]^6 + \left[\frac{x_0}{x} \right]^{12} \right\} \quad (1)$$

with $D_0 = 0.105$ kcal/mol and $x_0 = 3.851$ Å.^{11,12}

We have considered frozen CNTs of different chiralities (armchair, zigzag, and chiral). Our results have shown that

the chirality has a minor effect on the types of ordered phases. Therefore, we present results only for armchair (n,n) nanotubes with geometric radius $r_n (= na\sqrt{3}/(2\pi))$, $a = \sqrt{3} \times 1.42$ Å varying from 6.79 up to 14.24 Å ($10 \leq n \leq 21$) and lengths from 100 up to 200 Å. For the fullerenes we have considered the structures of the most abundant isomers experimentally observed: C_{60} (I_h), C_{70} (D_{5h}), and C_{78} (C_{2v}).^{4,17} The number of encapsulated fullerenes varied from 12 up to 70, depending on the tube diameter.

For smaller nanotubes (radii < 9.0 Å) we have started the simulation introducing the fullerenes one by one until filling the nanotube, while for nanotubes with larger diameters two or three linear arrangements of fullerenes have been inserted. After that we have carried out molecular dynamics in the microcanonical ensemble (constant number of particles, volume, and total energy) during hundreds of ps (time step = 1 fs). The temperature is then gradually incremented and chosen to be in the range of 15 to 300 K during molecular dynamics simulations. For some structures, once one ordered phase has been obtained, we then have performed geometrical optimizations (zero temperature) to get the minimum energy. The resulting arrangement was then compared with the available results obtained from hard-sphere⁶ and continuum models.⁷ For the range of temperature considered, the general topological features of the obtained phases are basically temperature independent. Additional tests to avoid local minima have also been performed. Once stable configurations were obtained, another 50 ps run of dynamics simulation at specific temperatures was then carried out, followed by a quenched annealing.

To provide additional information that could be useful for experimental tests of our predictions we have also carried out simulations of high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) images using the C^2 HRTEM module included in the Cerius2 program.¹³ The simulations were made using a primary beam of 200 KV, a spherical aberration coefficient of $C_s = 1.0$ mm, and were taken at the Scherzer defocus ($\Delta f_s = -500.8$ Å).

The molecular electronic properties of some of the obtained phases have been calculated using ab initio density functional theory (DFT) using the SIESTA code¹⁸ in the generalized gradient approximation for the exchange-correlation functional due to Perdew, Burke, and Ernzerhof.¹⁹ The interaction between the valence electrons and ionic cores is described through fully nonlocal norm-conserving Troullier-Martins pseudopotentials²⁰ in the Kleinman–Bylander²¹ separable form. A core radius of 1.25 Bohr was used. For numerical integrals in real space we have used a grid fine enough to represent plane waves with kinetic energy up to 90 Ry. A reduced but qualitatively reliable basis set²² was used, consisting of single- ξ orbitals for the valence electrons. The radius cutoff for these functions was determined by an energy shift^{18,23} parameter of 0.025 Ry.

Results and Discussion. We have found that the smallest tube where the C_{60} molecules can be encapsulated to form linear chains without deformations corresponds to the (10,10) tube. This result is in agreement with previous theoretical studies^{5,7} and experimental observations.^{1,4} Okada

Table 1. Ordered C₆₀ Fullerene Arrangements Obtained from Molecular Dynamics Simulations (present work), Continuum, and Hard-Sphere Models

nanotube	r_n (Å)	R_n (Å)	molecular dynamics		
			simulation	continuum model ⁷	hard-sphere model ⁶
(10,10)	6.79	4.85	linear chain	linear chain	linear chain
(11,11)	7.48	5.74	zigzag	zigzag	zigzag
(12,12)	8.16	6.41	zigzag	zigzag	zigzag
(13,13)	8.84	7.14	zigzag	zigzag	zigzag
(15,15)	10.18	8.41	zigzag	zigzag	zigzag
(16,16)	10.88	9.11	double helix	double helix	double helix
(17,17)	11.56	9.82	triple helix	triple helix	two staggered identical helices ^a
(18,18)	12.24	10.46	three-molecule layer	three-molecule layer	no data

^a Even though Pickett et al.⁶ have described this phase as two staggered identical helices, differing of our nomenclature, the structural shapes of the phases are very similar.

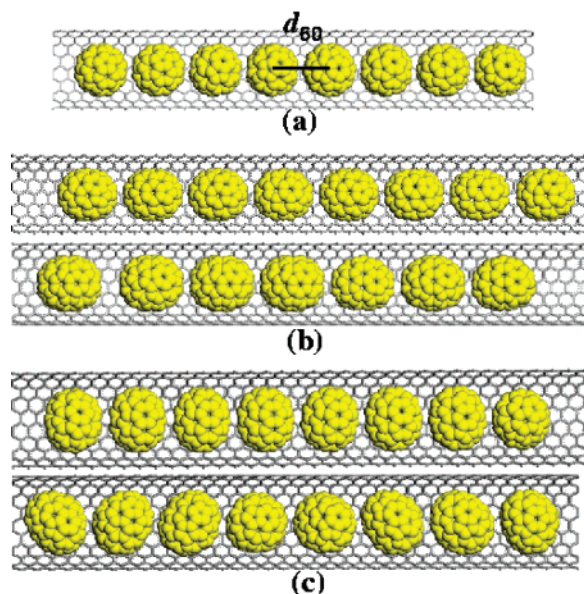


Figure 2. Linear arrangements of encapsulated C₆₀ (a), lying oriented C₇₀ (top) and C₇₈ (bottom) fullerenes (b) into (10,10) CNTs, and standing oriented C₇₀ (top) and C₇₈ (bottom) fullerenes into (11,11) CNTs (c). $d_{C_{60}}$ represents the center-to-center C₆₀ intermolecular distance.

et al.⁵ have demonstrated that the incorporation of C₆₀ in (8,8) and (9,9) nanotubes is an endothermic process caused by deformation of both fullerenes and nanotubes. On the other hand, for the nanotube (10,10) the incorporation of C₆₀ is an exothermic process.

The investigation of diffraction patterns for C₆₀@SWNT has revealed that C₆₀ molecules align periodically with a constant spacing along the carbon nanotube axis.⁴ For C₆₀ fullerenes encapsulated in the (10,10) nanotube we have determined 0.97 ± 0.02 nm (Figure 2a) as the average intermolecular distance between center to center of C₆₀ molecules. These results are in good agreement with the known intermolecular distance in 1D crystal inside SWNTs.^{1,4} The interwall spacing was found to be 0.34 ± 0.02 nm, which is close to interlayer distance of graphite (0.33 nm).^{1,4,5} The center-to-center distance has been considered as the effective

diameter of C₆₀ molecules ($d_{C_{60}}$), incorporating the van der Waals repulsion. To make comparisons with the hard-sphere model, we have used the value of the available radius $R_n = r_{opt,n} - \delta$ of the nanotube for encapsulating fullerenes, where $r_{opt,n}$ is the radius of the optimized nanotube (n,n) and $\delta = r_{opt,10} - (d_{C_{60}}/2)$.

For asymmetrical fullerenes such as C₇₀, two different values of intermolecular spacing have been experimentally observed, indicating the existence of two types of alignments of the major fullerene axis with the nanotube (the standing and the lying arrangements).⁴ In agreement with diffraction pattern results⁴ we have found the formation of the lying arrangement for C₇₀ and C₇₈ fullerenes encapsulated in the (10,10) nanotube (Figure 2b). For this case the obtained values for the center-to-center intermolecular distance were 1.12 ± 0.04 nm, and 1.16 ± 0.02 nm, for C₇₀, C₇₈ molecules, comparable to the experimental values 1.02 ± 0.04 nm and 1.00 ± 0.02 , respectively.⁴ The same linear pattern was observed for the (11,11) nanotube (Figure 2c); however, in this case the intermolecular distances are in the range of 1.0 to 1.1 nm, indicating a slight preference to the standing orientation of C₇₀ and C₇₈ molecules.

Increasing the nanotube radius ($n = 12$ to $n = 21$), we have observed different ordered phases of C₆₀, C₇₀, and C₇₈ molecules inside the nanotube. The resulting phases for the C₆₀ molecules are listed in Table 1. For the tubes considered in this work, the patterns obtained by atomistic molecular dynamics simulation are in full agreement with those derived from the continuum approximation⁷ and from the Monte Carlo studies of C₆₀@(10,10) and C₆₀@(15,15).⁸ As in the case of Monte Carlo simulations, we also observed that some degree of torsion can appear in the zigzag patterns, breaking the arrangement into two adjacent zigzag structures with different orientations.

Table 2 presents the results for the C₇₀ and C₇₈ phases. As we can see, the same arrangement types found for C₆₀ molecules are also observed for C₇₀ and C₇₈ fullerenes (Figures 3, 4, and 5), which include the linear chain, zigzag, double, triple, four-stranded helices, and two-molecule layer. A better visualization of some of these phases can be found in video01 (see Supporting Information).

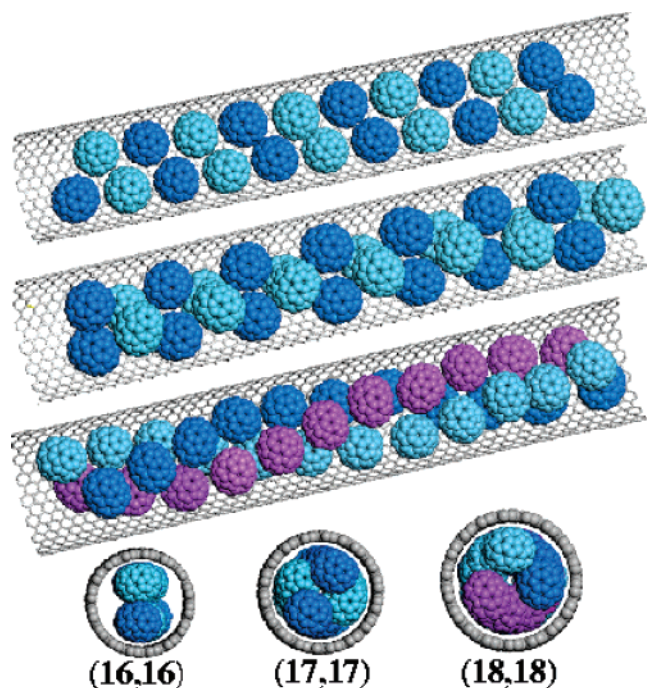


Figure 3. Zigzag, two-molecule layer and triple helix molecular phases obtained from molecular dynamics simulations of C₇₀ fullerenes encapsulated in (16,16), (17,17), (18,18) CNTs, respectively.

Table 2. Packing Phases Obtained from Molecular Dynamics Simulation of C₆₀, C₇₀, and C₇₈ Molecules Inside Armchair CNTs of Different Diameters

nanotube	C ₆₀	C ₇₀	C ₇₈
(10,10)	linear chain	linear chain	linear chain
(11,11)	zigzag	linear chain	linear chain
(12,12)	zigzag	zigzag	zigzag
(13,13)	zigzag	zigzag	zigzag
(14,14)	zigzag	zigzag	zigzag
(15,15)	zigzag	zigzag	zigzag
(16,16)	double helix	zigzag	zigzag
(17,17)	triple helix	two-molecule layer	double helix
(18,18)	three-molecule layer	triple helix	triple helix
(21,21)	-	4-stranded helix	4-stranded helix

High-resolution transmission electron microscopy has been of fundamental importance in the discovery and identification of new phases of encapsulated fullerenes inside CNTs.⁹ In Figure 6 we present our simulated HRTEM images of some of the obtained phases from molecular dynamics simulations that can be used to contrast with experimental images of electron microscopy. Figures 6a and 6d show the case where the same phase is seen (e.g., linear phase) for the same tube ((10,10) CNT). In this case the symmetry aspects of the encapsulated molecules can be clearly observed. The same arrangement type can be obtained also when C₆₀ and C₇₀ molecules are encapsulated in tubes with different diameters. This situation is shown in Figures 6b and 6f where we present the triple helix structure formed by encapsulating C₆₀ and C₇₀ molecules in the (17,17) and (18,18) nanotubes, respectively. On the other hand, encapsulating C₆₀ and C₇₀ molecules in tubes with the same diameter can also lead to

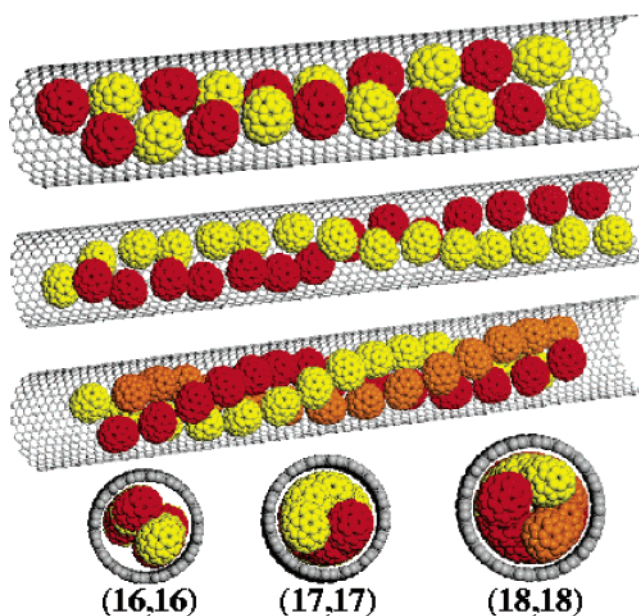


Figure 4. Zigzag, double-, and triple-helix molecular phases obtained from molecular dynamics simulations of C₇₈ fullerenes encapsulated in (16,16), (17,17), (18,18) CNTs, respectively.

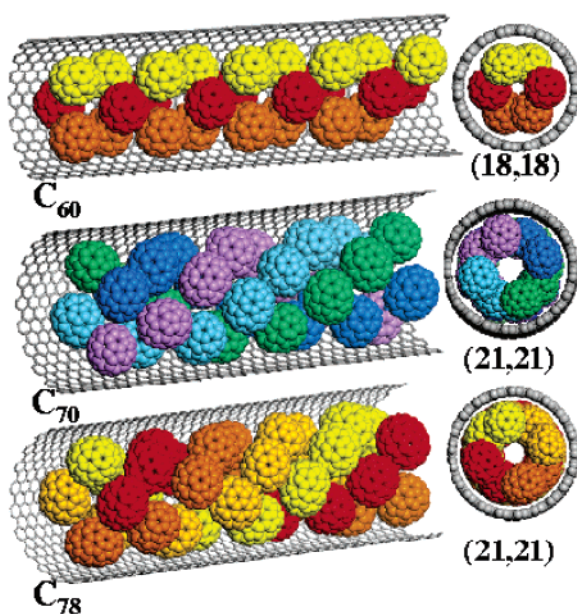


Figure 5. Ordered phases of C₆₀ fullerenes inside (18,18) CNT (three-molecule layer) and C₇₀ and C₇₈ fullerenes inside (21,21) CNT (four-stranded helix) obtained from molecular dynamics simulations.

distinct arrangement types. For instance, Figures 6c and 6f show the view of a three-molecule layer and a triple-helix arrangement for the encapsulation of C₆₀ and C₇₀ molecules in the (18,18) nanotube, respectively.

The similarity between the phases found for C₆₀, C₇₀, and C₇₈ molecules shows that, despite their asymmetry, C₇₀ and C₇₈ molecules present the same types of ordered phases found for spherical molecules. Analyzing the C₇₀ arrangements we can observe that the standing-like alignment is the preferential configuration within each pattern. In the helical cases we have noticed that the standing configuration of C₇₀

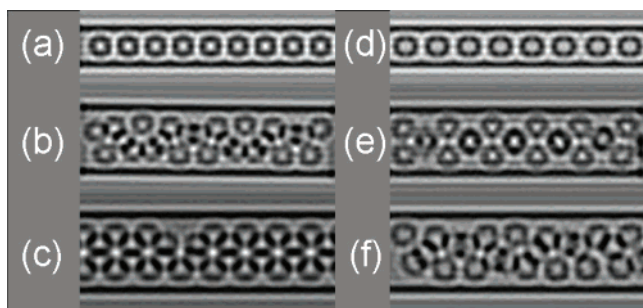


Figure 6. Simulated HRTEM images of C_{60} (a,b,c) and C_{70} (d,e,f) encapsulated in (10,10) (a,d), (17,17) (b,e), and (18,18) (c,f) carbon nanotubes. The simulated molecular phases correspond to the linear (a,d), triple-helix (b,e), three-molecule layer (c), and two-molecule layer (e) arrangements.

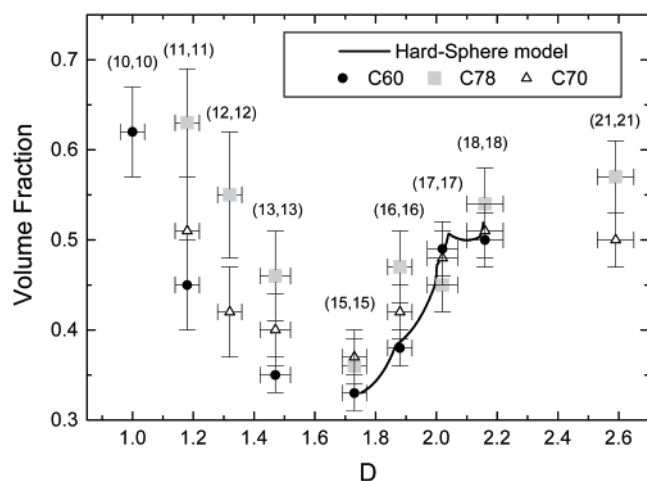


Figure 7. Volume fraction as a function of the available tube diameter D (in units of $d_{C_{60}}$). Points represent calculated values of the volume fraction for C_{60} , C_{70} , C_{78} fullerenes confined into armchair CNTs. The continuous line represents the prediction of the hard-sphere model.⁶ Volume fraction and D errors are due to error bars in the fullerene and tube diameters, tube length, and $d_{C_{60}}$ values.

molecules is modified, presenting some degree of inclination induced by the helicity (Figure 3, (18,18)). In general, only a small number of C_{70} molecules arrange with the major axis parallel to nanotube axis. On the other hand, for C_{78} molecules the local disorder is more pronounced. In this case, the molecules along the helices can have different inclinations (Figures 4 and 5).

Furthermore, for nanotubes larger than (15,15) CNT (Table 2), the equivalent phases presented in the C_{60} case appear only for larger tube diameters for the C_{70} and C_{78} fullerenes. For example, while the triple helix is formed in the (17,17) nanotube in the C_{60} case, it appears only in the (18,18) nanotube in the C_{70} and C_{78} ones. This seems to be a direct consequence of the larger molecule size presented by the C_{70} and C_{78} fullerenes and their asymmetric forms.

The equivalence between the C_{60} , C_{70} , and C_{78} packing can also be seen analyzing the volume fraction as a function of the tube diameter (Figure 7). The volume fraction is the ratio of the volume of N packed fullerenes and the volume of the nanotube which contains them. The volume fraction here obtained is plotted as a function of the available tube

diameter $D (= 2R_n)$ in units of $d_{C_{60}}$ and compared with the results predicted by the hard-sphere model.⁶

From Figure 7 we can see that for the $C_{60}@ (10,10)$ configuration the volume fraction value is close to 2/3 as expected for the encapsulation of hard spheres in a hard cylinder of the same sphere radius. Increasing tube diameter until the tube becomes (15,15), a decreasing of the volume fraction for all fullerenes is observed. In this case the phases are basically two-dimensional and therefore the number of encapsulated fullerenes is limited by the tube length. As a direct consequence, increasing the tube radius causes the volume fraction value to decrease.

For larger tubes ($n \geq 15$) the phases are three-dimensional and then the tube radius becomes important to define the final arrangement and consequently the volume fraction. For the C_{60} case the values for the (15,15), (16,16), and (17,17) tubes are in good agreement with the hard-sphere model, indicating that the evolution via molecular dynamics has generated structures that maximize the fullerene packing. Comparing with continuum model,⁷ these cases are also the ones of minimum energy. For the other fullerenes we have observed the same qualitative behavior of the volume fraction but, due to their sizes, the packing patterns are shifted to larger tube diameters. In addition to the size, the orientation of the asymmetric fullerenes for the same arrangement type can also influence the volume fraction. The case of $C_{78}@ (15,15)$ is an example where the local disorder diminishes the volume fraction leading to a value smaller than the $C_{70}@ (15,15)$ case.

Another interesting question to address is how the different fullerene arrangements are reflected on their electronic features. Analogously to the peapods, the ordered phases resulting for the encapsulation of C_{60} , C_{70} , or C_{78} can be viewed as one-dimensional crystals formed inside the CNTs. It has been shown that the fullerenes in peapod structures do not present a substantial interaction between them,²⁴ i.e., the electronic structures of the fullerene arrangements are mainly dominated by the one of individual fullerenes. This continues to be true even for the complex phases, as illustrated in Figure 8. In this figure we present the ab initio density of states (DOS) for an isolated C_{60} molecule and for a double-helix structure (nanotube removed) containing 22 C_{60} molecules obtained by molecular dynamics simulation. As we can see, the C_{60} features dominate the DOS patterns and there are only small differences between the two cases.

This can be also seen from the frontier molecular orbitals, in particular for the highest occupied molecular orbital (HOMO) (Figures 8b and 8c). We can see that the HOMO corresponds basically to the sum of individual C_{60} molecules. The localized electron distribution over the specific region shown in Figure 8b is due to the fact that each C_{60} has its own HOMO, and therefore for the double helix (22 noninteracting C_{60} molecules) almost 22 degenerated HOMO eigenstates are expected. In the helix, although the intercalation between fullerenes is very weak, one can always have a small symmetry breaking that removes the degeneracy. This is reflected in the fact that we have nonuniform HOMO contributions from different fullerenes.

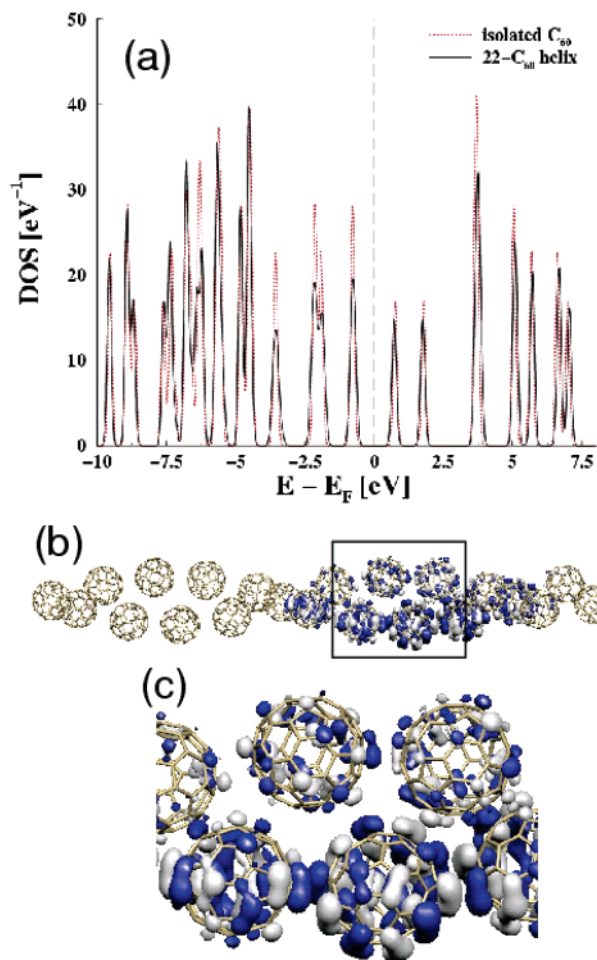


Figure 8. (a) Ab initio density of states (DOS) of the isolated C_{60} molecule and a double-helix formed by 22 C_{60} fullerenes. (b) The HOMO of the respective double helix. (c) Zoom of the black rectangle region shown in (b).

This electronic analysis suggests that the fullerene structures formed inside the CNTs would behave more likely as a set of weakly interacting molecules, independent of the arrangement type. Thus, the electronic properties of the packing phases (e.g., double, triple helices, etc.) are essentially the same of the isolated molecules.

Different from the case of peapods²⁴ where the electronic levels of the encapsulated fullerenes can appear within the band gap region of the encapsulating CNTs, thus affecting the electronic structure of the whole system (fullerenes + CNT), for the case of complex ordered phases the electronic structure is dominated by the metallic tube features. This is a consequence of the following aspects. It is well-known that the CNT band gap decreases with increasing nanotube diameter.²⁵ As we can see, the formation of ordered phases (double, triple, helices, etc.) is due to the presence of encapsulating carbon nanotubes with relatively larger diameter than the case of peapods. This leads to the use of CNTs having metallic characteristics, independently of the tube chirality. Therefore, due to this metallic behavior, one can expect no substantial electronic coupling between the internal phases (molecular large band gap, Figure 8) and the nanotube. Thus, the electronic structure of the nanorod (tube

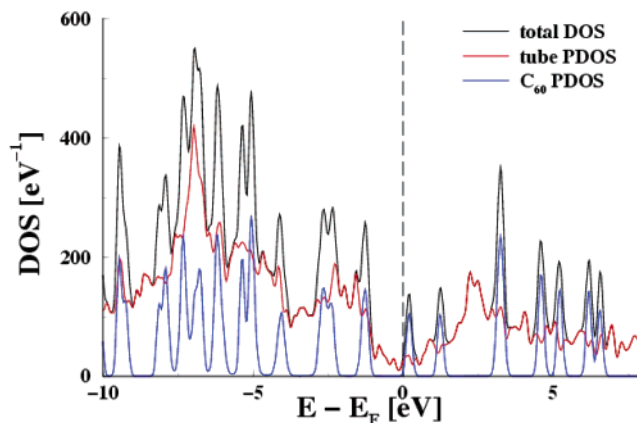


Figure 9. Ab initio density of states of a C_{60} zigzag arrangement (six C_{60} molecules) encapsulated in a (13,13) CNT (length 53.7 Å). Partial density of states (PDOS) of the tube and the fullerenes are also presented.

+ fullerenes), at least near the Fermi level, would be basically that of the tube. Figure 9 illustrates this aspect through the ab initio DOS of a C_{60} zigzag arrangement (eight C_{60} molecules) encapsulated in a (13,13) CNT (length 60.8 Å), totaling 1780 atoms. This is the smallest tube diameter considered in this work that allows a different arrangement rather than the linear packing. Thus, for larger tube diameters and other packing phases the metallic behavior would be more pronounced. We can see that the total DOS of the whole system is practically the sum of the partial DOS of the tube and C_{60} molecules, indicating a weak interaction between fullerenes and nanotube. Thus we expect that different packing arrangements do not produce significant changes in the electronic structure of carbon nanotubes.

Summary and Conclusions. We have studied the encapsulation of C_{60} , C_{70} , and C_{78} fullerenes into single-walled carbon nanotubes using molecular dynamics simulations. Different fullerene ordered phases have been found and shown to be tube diameter dependent, in agreement with continuum and hard-sphere models. Despite the asymmetrical shapes presented by C_{70} and C_{78} molecules, similar types of C_{60} ordered arrangements were obtained. The same patterns found for C_{70} and C_{78} packing were observed for C_{60} in tubes with smaller diameters. We have verified that the fullerene size as well as the local rotational disorder within the pattern can determine the volume fraction of the packing. New types of ordered phases, however, can be expected in situations where the asymmetry is more pronounced, e.g., in the case of exohedrally functionalized fullerenes.²⁶ Work along this direction is in progress.

High-resolution transmission electron microscope (HR-TEM) images have been simulated in order to provide additional information for future comparisons against HR-TEM experiments.

Ab initio electronic structure analysis for the tube, the fullerene arrangements, and the composed system (tube + fullerenes) has been also performed. The results have revealed that the obtained packing arrangements behave more as a set of weakly interacting molecules, presenting a large band gap. The encapsulating carbon nanotubes used in this

work tend to exhibit metallic behavior as a function of their large diameters. The encapsulation of a large band gap structure (fullerenes) inside a carbon nanotube (metallic) would present no substantial electronic coupling, and the metallic characteristic of the encapsulating tube would dominate the electronic features.

In summary, our results show that, despite rotational disorder, which makes more difficult the formation of ordered phases, complex arrangements (very similar to the ones observed for C₆₀) are also possible for asymmetric fullerenes such as C₇₀ and C₇₈. These are the first theoretical predictions for the existence of such phases, and we hope the present study could stimulate further experimental studies to prove their existence.

Acknowledgment. We are grateful to D. Ugarte for useful suggestions about the HRTEM simulations. The authors also acknowledge financial support from the Brazilian agencies CNPq, CAPES, FINEP, IMMP/MCT, and FAPESP. R.R. acknowledges the financial support of the Generalitat de Catalunya through a NANOTEC fellowship.

Supporting Information Available: Video mentioned in this letter. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) Smith, B. W.; Monthieux, M.; Luzzi, D. E. *Nature* **1998**, *396*, 323.
- (2) Berber, S.; Kwon, Y.-K.; Tománek, D. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 185502.
- (3) Zhang, Z. X.; Pan, Z. Y.; Wei, Q.; Li, Z. J.; Zang, L. K.; Wang, Y. X. *Int. J. Mod. Phys. B* **2003**, *17*, 4667.
- (4) Hirahara, K.; Bandow, S.; Suenaga, K.; Sato, H.; Okazaki, T.; Shinohara, H.; Iijima, S. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 115420.
- (5) Okada, S.; Saito, S.; Oshiyama, A. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3835.
- (6) Pickett, G.; Gross, M.; Okuyama, H. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 3652.
- (7) Hodak, M.; Girifalco, L. A. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 075419.
- (8) Hodak, M.; Girifalco, L. A. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 085405.
- (9) Khlobystov, A.; Britz, D. A.; Ardavan, A.; Briggs, G. A. D. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 245507.
- (10) Mickelson, W.; Aloni, S.; Han, W.-Q.; Cumings, J.; Zettl, A. *Science* **2003**, *300*, 467.
- (11) Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A., III; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- (12) Root, D.; Landis, C.; Cleveland, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4201.
- (13) www.accelrys.com.
- (14) Legoas, S. B.; Coluci, V. R.; Braga, S. F.; Coura, P. Z.; Dantas, S. O.; Galvão, D. S. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 055504.
- (15) Legoas, S. B.; Coluci, V. R.; Braga, S. F.; Coura, P. Z.; Dantas, S. O.; Galvão, D. S. *Nanotechnology* **2004**, *15*, S184.
- (16) Braga, S. F.; Coluci, V. R.; Legoas, S. B.; Giro, R.; Galvão, D. S.; Baughman, R. H. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 881.
- (17) Cioslowski, J. *Electronic Structure Calculations on Fullerenes and their Derivatives*; Oxford University Press: New York, 1995.
- (18) Soler, J.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejon, P.; Sanchez-Portal, D. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745.
- (19) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (20) Troullier, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993.
- (21) Kleinman, L.; Bylander, D. M. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 1425.
- (22) We have compared the C₆₀ electronic density of states with that obtained with a highly converged double- ξ polarized basis set, observing a maximum peak shift of 0.1 eV in an energy window of ± 3 eV around the Fermi level.
- (23) Artacho, E.; Sanchez-Portal, D.; Ordejon, P.; Garcia, A.; Soler, J. M. *Phys. Status Solidi B* **1999**, *215*, 809.
- (24) Otani, M.; Okada, S.; Oshiyama, A. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 125424.
- (25) Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*; Imperial College Press: London, 1999.
- (26) Britz, D. A.; Khlobystov, A. N.; Wang, J.; O'Neil, A. S.; Poliakoff, M.; Ardavan, A.; Briggs, G. A. D. *Chem. Commun.* **2004**, 176.

NL047930R

Capítulo 4

Estudo atomísticos do encapsulamento de diamondóides em nanotubos de carbono

Atomistic study of the encapsulation of diamondoids inside carbon nanotubes

K S Troche, V R Coluci, D S Galvão

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

E-mail: coluci@ifi.unicamp.br

Abstract. The encapsulation of hydrogen-terminated nanosized diamond fragments, the so-called diamondoids into armchair single walled carbon nanotubes with diameters in the range of 1.0 up to 2.2 nm has been investigated using classical molecular dynamics simulations. Diameter dependent molecular ordered phases were found for the encapsulation of adamantane ($C_{10}H_{16}$), diamantane ($C_{14}H_{20}$), and dihydroxy diamantane ($C_{14}H_{20}O_2$). The same types of chiral ordered phases (double, triple, 4- and 5-stranded helices) observed for the encapsulation of C_{60} molecules were also observed for diamondoids. On the other hand, some achiral phases comprising layered structures were not observed. Our results also indicate that the modification of diamantane through functionalization with hydroxyl groups can lead to an enhancement of the packing of molecules inside the nanotubes compared to non-functionalized compounds. Comparisons to hard-sphere models are also presented revealing differences, specially when more asymmetrical diamondoids are considered. For larger structures (adamantane tetramers) we have not observed long-range ordering for nanotubes with diameters in the range of 1.49 to 2.17 nm but only a tendency to form incomplete helical structures.

Submitted to: *Nanotechnology*

1. Introduction

The discovery of the C_{60} fullerene [1], carbon nanotubes [2, 3] and the first realization of encapsulation of C_{60} in carbon nanotubes [4] have generated high interest in many research areas in nanotechnology. The large amount of experimental and theoretical works for these materials have been demonstrated their variety of functionalities making them a new and interesting class of nanostructured materials.

The structure of single walled carbon nanotubes (SWCNTs) containing a linear arrangement of C_{60} fullerenes, generically called “nano-peapods” [4], has motivated experimental studies of ordered phases of C_{60} inside boron nitride [5] and carbon nanotubes [6] of large diameters. A model of cylindrically confined hard spheres has been employed to demonstrate the emergence of ordered phase formation due to packing maximization [7]. A systematic theoretical study using a continuum model was applied to the packing of C_{60} inside SWCNTs and demonstrated that the formation of different ordered phases of C_{60} molecules, resulting from the configuration of minimum energy of the system, is SWCNT diameter dependent [8]. These phases consist of zigzag, double and triple helices, and more complex arrangements. Some of these predicted ordered phases have been experimentally observed by Khlobystov *et al.* [6] during the encapsulation of C_{60} fullerenes inside double walled carbon nanotubes with internal diameters of from 1.1 up to 2.6 nm. Atomistic studies using molecular dynamics simulations of the encapsulation of C_{60} [9] and smaller fullerenes (C_{20} and C_{28}) [10] into SWCNTs have shown a good agreement with the hard-sphere and continuum models. In addition, atomistic studies of the encapsulation of C_{70} and C_{78} also showed the dependence on the tube diameter, revealing similar types of ordered arrangements as the ones observed in C_{20} , C_{28} , and C_{60} cases, despite of the asymmetrical shapes of C_{70} and C_{78} molecules [9].

Recently, other carbon nanostructures, known as diamondoids, have also attracted the attention of the scientific community [11, 12]. Diamondoids are essentially hydrogen-terminated nanosized diamond fragments (Fig. 1). Adamantane (Fig. 1(a)), diamantane (Fig. 1(b)), and triamantane, present in petroleum crude oil at low concentrations [12], are the smaller diamondoids molecules, each one having only one isomer. The first structural elucidation of the smallest diamondoid, adamantane, occurred in 1913 [13]. It was found and isolated from Czechoslovakian petroleum in 1933 [14, 15] but only in 1957 it was synthesized [16]. Small (1-2 nm in diameter) and large (> 2 nm in diameter) diamondoids are found in multiples of adamantane. Larger diamondoids can appear in many shapes - rods, disks and even screws. Adamantane oligomers [17] and polymers present high stability, strength, and hardness. Due to their flexible chemistry, pure diamondoids are particularly attractive for preparation of pharmacological active compounds with pronounced membrane activity due to lipophilicity of the aliphatic diamondoid core structure [12, 18]. On the other hand, functionalized diamondoids [19] are ideal candidates for molecular building blocks in nanotechnology [20], and for molecular electronic applications when the incorporation

of functionalized groups allows their attachment to metal surfaces to form self-assembled monolayers [21].

McIntosh *et al.* [22] have studied the structural, electronic, and encapsulation properties of adamantane and diamantane using density functional theory. The encapsulation was investigated in (n,n) armchair SWCNTs ranging from $n = 4$ up to 8. They found that the encapsulation of diamantane into armchair SWCNTs with diameter larger than 9.5 Å ($n \geq 7$) may occur spontaneously without any energetic cost. As pointed out by McIntosh *et al.* [22], carbon nanotubes are promising structures to be used in assembling diamondoids. However, investigations of the diamondoid encapsulation in larger diameter SWCNTs ($n > 8$) have not been yet carried out. For this reason, in this work, we have carried out atomistic molecular dynamics simulations to study the encapsulation of small diamondoids inside armchair SWCNTs to investigate the possibility of formation of ordered phases.

A good agreement between the ordered phases predicted by the hard-sphere and continuum models, and atomistic simulations has been observed for the C_{60} molecule due to its spherical symmetry [9]. On the other hand, one may not expect such agreement for asymmetric diamondoid structures. Aspects such as functionalization of diamondoids either by atom substitution or insertion, can lead to asymmetrical characteristics in geometrically symmetrical unmodified diamondoids. The asymmetry is more difficult to be addressed with analytical/continuum methods but can be easily and directly addressed in atomistic simulations.

2. Methodology

We performed classical molecular dynamics simulations using the universal force field [23, 24] implemented in the Cerius² package [25] which includes van der Waals, bond stretch, bond angle bend, inversion and torsional rotation terms. This methodology has been proved very effective in the dynamical aspects of carbon based nanostructures [26, 27, 28]. The dynamics of diamondoids molecules within a cylindrically confined environment produced by the SWCNT is mainly due to van der Waals interactions. A Lennard-Jones 6-12 potential was used to describe the van der Waals interaction between carbon, hydrogen and oxygen atoms, i.e.,

$$E_{ij}^{vdW}(x) = D_{ij} \left[-2 \left(\frac{x_{ij}}{x} \right)^6 + \left(\frac{x_{ij}}{x} \right)^{12} \right] \quad (1)$$

where x is the separation distance between the atoms i and j , and

$$D_{ij} = \sqrt{D_i D_j} \quad x_{ij} = (1/2)(x_i + x_j), \quad (2)$$

with $i, j = C$ (carbon), H (hydrogen), or O (oxygen). The following parameter values were used [23, 24]: $D_C = 0.105$ kcal/mol, $x_C = 3.851$ Å, $D_H = 0.044$ kcal/mol, $x_H = 2.886$ Å, $D_O = 0.060$ kcal/mol, and $x_O = 3.5$ Å.

We have considered (n,n) armchair SWCNTs with $8 \leq n \leq 16$, and length of 12 to 15 nm. Based on results for the C_{60} [9], where the nanotube chirality presents a

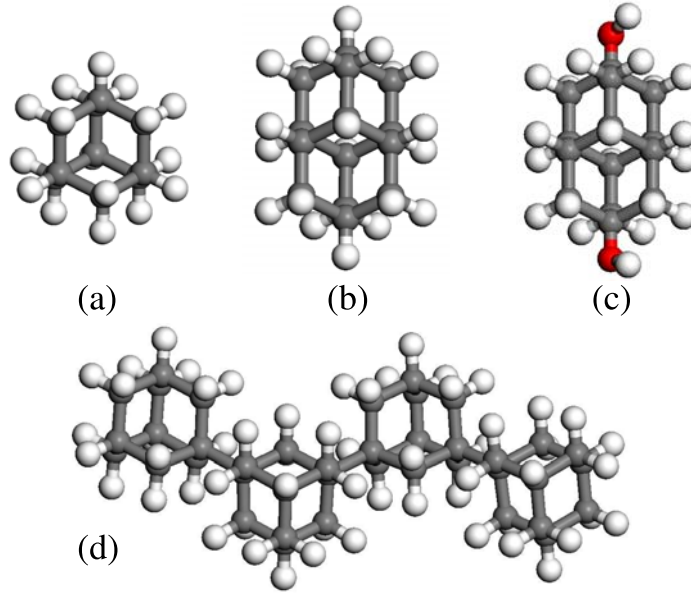


Figure 1. Molecular structure of (a) adamantane, (b) diamantane, (c) dihydroxy diamantane, and (d) 1,3-adamantane tetramer. Carbon atoms are represented in gray, hydrogen in white, and oxygen in red.

minor effect on the types of ordered phases, we also expect the same behavior for the encapsulation of adamantane and diamantane. The tubes were kept fixed during the simulations. We used the (8,8) nanotube as the smallest nanotube since the entry process of diamantane is energetically favorable for this nanotube [22]. We have investigated the encapsulation of adamantane T_d ($C_{10}H_{16}$, Fig. 1(a)), diamantane C_{2h} ($C_{14}H_{20}$, Fig. 1(b)), functionalized dihydroxy diamantane ($C_{14}H_{20}O_2$, Fig. 1 (c)) [29], and 1,3-adamantane tetramer ($C_{40}H_{58}$, Fig. 1 (d)) [17].

For SWCNTs with $n < 12$ we started the simulation by introducing the diamondoids one by one, until the complete filling of the nanotube. For the other cases, two or three linear arrangements of diamondoids have been initially inserted. The molecular dynamics simulations were then carried out in the canonical ensemble during hundreds of ps (time step=0.5 fs) at 300 K. For controlling temperature the Nosé thermostat [30] was used. To avoid local minima, the temperature has been gradually increased until 700 K by steps of 100 K per 50 ps. After that, a temperature decreasing of the system is carried out back to 300 K. At this final stage, all structures were geometrically optimized with convergence tolerances for energy and force of 10^{-4} Kcal/mol and 5×10^{-3} Kcal/mol/Å, respectively. The resulting optimized structures were used to identify the ordered phases.

3. Results

Adamantane and diamantane inside armchair SWCNTs with $n = 8$ and $n = 9$ were predicted to form a linear arrangements. Different ordered phases were obtained when $n > 9$ to $n = 16$. The obtained phases for these diamondoids molecules are listed in Table 1. We can see that the same type of ordered phases observed for C_{60} molecules can also be present in the encapsulation of adamantane and diamantane, i.e, zigzag, double, triple, 4- and 5-stranded helices. However, some C_{60} achiral phases such as two- and three-molecule layers were not observed for adamantane and diamantane for the SWCNTs considered here. For the C_{60} encapsulation [8], these phases appear between double and triple helix phases, and triple and 4-stranded helix phases, respectively. For adamantane and diamantane, we can see a direct transition from double to triple helix phase and from triple to 4-stranded helix phase without these intermediate achiral phases. Excluding the linear and zigzag achiral phases, our simulation results suggest that adamantane and diamantane show a tendency to preferentially form chiral phases, at least until diameters up to about 2.2 nm. It is an indication that not only the nanotube diameter but also the structure of the encapsulated molecule play important roles on the ordered phase type that eventually is formed within the SWCNT.

Figures 2 and 3 show some of the ordered phases obtained for adamantane and diamantane, respectively. For the (16,16) tube (Fig. 2), the adamantane molecules form a cylindrical shell consisting of a 5-stranded helix on the internal nanotube wall. This phase has been predicted by Hodak and Girifalco as the minimum energy configuration of C_{60} fullerenes inside (21,21) SWCNT [8]. It is important to notice the presence of several holes (Figs. 2 and 3), corresponding to missing molecules, in the packing configurations. These holes along helix configurations appear to be most frequently observed for diamantane arrangements. Despite the presence of such defects, which cause a local disorder in the arrangement, it is still possible to observe some degree of organization that indicates the existence of an ordered phase. From the geometrical point of view, an analogy between adamantane and C_{60} , and between diamantane and C_{70} can be made due to the more pronounced asymmetry presented by diamantane and C_{70} molecules. In fact, more disorder is observed in the arrangement presented by the encapsulation of diamantane than in the case of adamantane, similarly to the cases of ordered phases of C_{60} and C_{70} [9]. This disorder plays an important role in the phase formation as seen for the specific case of (16,16) SWCNT encapsulated with diamantane (Figure 3). In this case, an incomplete 4-stranded helix is observed, acting as a intermediate phase between a 4- and 5-stranded helix, the former appearing in the (15,15) and the latter expected to be possibly formed in the (17,17) SWCNT.

In addition to pharmacological applications of functionalized diamondoids, McIntosh *et al.* have proposed that they can be used to increase the interaction between adjacent diamondoids within a SWCNT [22]. The functionalization would enhance bonding and would allow the connection between encapsulated diamondoids, favoring a diamondoid polymerization inside the encapsulating tube. They proposed the substitution of

Table 1. Packing phases obtained from molecular dynamics simulations of diamondoids inside armchair SWCNTs of different diameters. The arrangements presented by C_{60} molecules are also shown for comparison [9].

Nanotube	C_{60} fullerene	Adamantane	Diamantane	Dihydroxy-diamantane
(8, 8)	—	Linear	Linear	Linear
(9, 9)	—	Linear	Linear	Linear
(10, 10)	Linear	Zigzag	Zigzag	Linear
(11, 11)	Zigzag	Zigzag	Zigzag	Zigzag
(12, 12)	Zigzag	Double helix	Zigzag	Double helix
(13, 13)	Zigzag	Triple helix	Double helix	Double helix
(14, 14)	Zigzag	4-stranded helix	Triple helix	Triple helix
(15, 15)	Zigzag	5-stranded helix	4-stranded helix	4-stranded helix
(16, 16)	Double helix	5-stranded helix	Incomplete 4-stranded helix	5-stranded helix

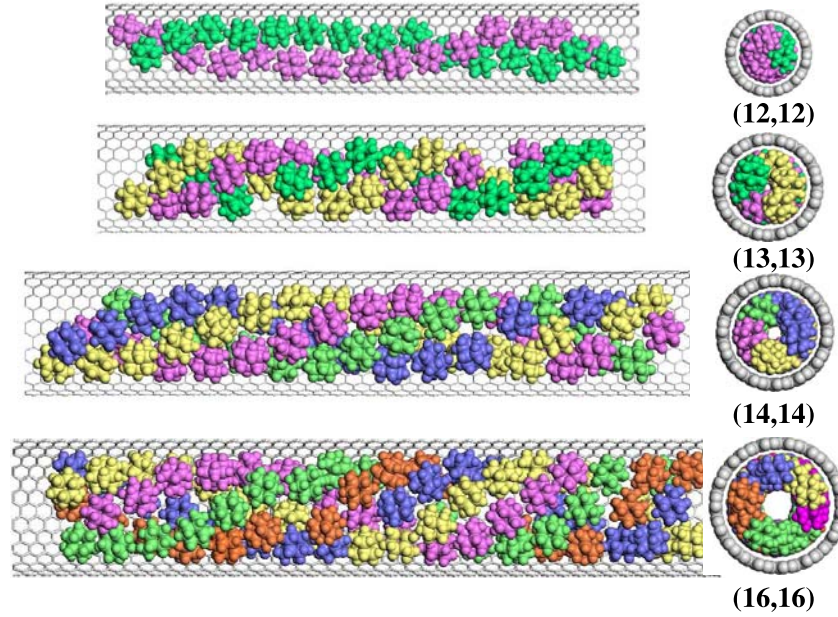


Figure 2. Double, triple, 4-stranded, and 5-stranded helix molecular phases obtained from molecular dynamics simulations of adamantane encapsulated in (12,12), (13,13), (14,14), and (16,16) SWCNTs, respectively. Different colors are used to represent the helical structures.

terminal carbon atoms by boron and nitrogen in adjacent diamantanes in a linear arrangement. For this case, they obtained a value of 1.64 eV for the binding energy of functionalized diamantanes in contrast to 0.13 eV of the unmodified ones. While this type of functionalization has not yet been produced, other types have been already synthesized. An example is the dihydroxy diamantane (Fig. 1 (c)) [29]. Preliminaries calculations involving the reaction of two dihydroxy diamantane molecules to form the $C_{14}H_{18}O$ dimer through the release of water have indicated a highly endothermic process, which would forbid the diamantane polymerization. In despite of that, we have investigated

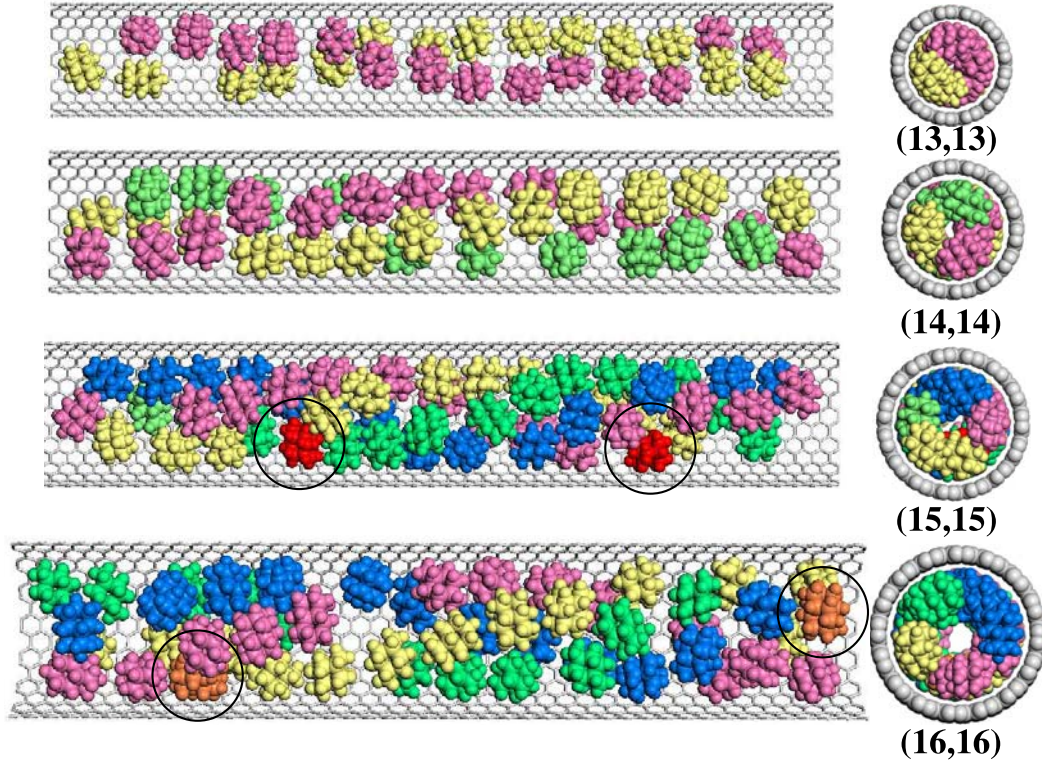


Figure 3. Double, triple, 4-stranded and incomplete 4-stranded helix molecular phases obtained from molecular dynamics simulations of diamantane encapsulated in (13,13), (14,14), (15,15), and (16,16) SWCNTs, respectively. Circles indicate molecules that were found to not belong to any of the identified helices of the arrangement.

the encapsulation properties of the dihydroxy diamantane since hydroxyl group usually enhances the molecular reactivity that could allow diamondoid polymerization inside the nanotube through alternative reaction pathways.

We have also observed the formation of ordered phases for the dihydroxy diamantane but with some differences with respect to the unmodified diamantane. The obtained phases are also shown in Table 1 and some of them presented in Figure 4. The dihydroxy diamantane forms a linear structure inside armchair nanotubes with $8 \leq n \leq 10$. For $n \geq 9$ local disorder was observed to be more pronounced. A zigzag arrangement was observed when the molecules are confined into (11,11) SWCNT. The double helix arrangement was obtained for (12,12) SWCNTs. For the same SWCNT a zigzag pattern was found instead for the unmodified diamantane. We can also see a double helix arrangement in (13,13) SWCNT encapsulated with dihydroxy diamantane but with a different pitch of the one of the helices observed in (12,12) SWCNT. However, a similar pitch is found for the helices presented in (13,13) SWCNT encapsulated with dihydroxy diamantane and diamantane, respectively. Increasing even further the SWCNT diameter, complex helical arrangements are also formed such as a 5-stranded

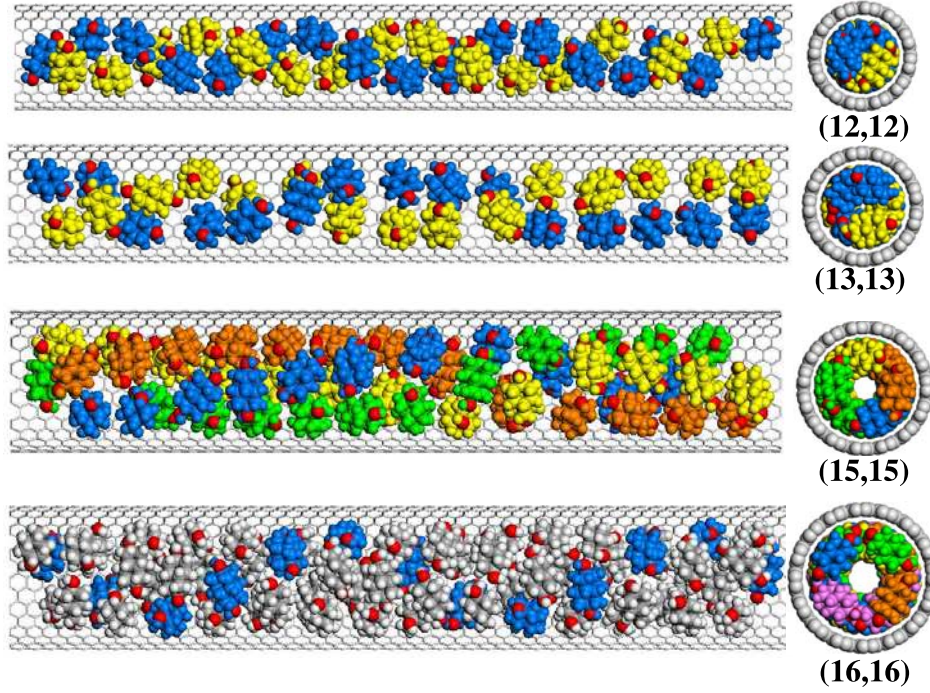


Figure 4. Double, 4-stranded and 5-stranded helix molecular phases obtained from molecular dynamics simulations of dihydroxy diamantane encapsulated in (12,12) and (13,13), (15,15), and (16,16) SWCNTs, respectively.

helix in (16,16) SWCNT, instead of the 4-stranded helix observed for unmodified diamantane molecules encapsulated into the same SWCNT. From these results we can conclude that the functionalization with hydroxyl groups in diamantane (Fig. 1 (c)) seems to optimize the packing.

For the more asymmetrical diamondoid-based compound investigated here, i.e., 1,3-adamantane tetramer (Fig. 1 (d)) we have found that the smallest tube where it can be encapsulated is the (10,10) (Fig. 5). We have observed the formation of cylindrical shells around of the SWCNT internal wall with some tendency to form helices for (11,11) up to (16,16) SWCNTs. However, in general, we could not see the presence of totally complete ordered phases during the simulation time used in our simulations. For instance, in Figure 5, we can see an incomplete 4-stranded helix arrangement in (16,16) SWCNT where the incomplete helix (yellow) appears due to some misalignment of some molecules inside the nanotube (inside the circle).

Analyzing the volume fraction [31] as a function of nanotube diameter was possible to compare the C_{60} packing with results obtained from the hard-sphere model [9]. A good agreement with the hard-sphere model was obtained for SWCNTs with $n \geq 15$, when the ordered phases are three-dimensional [9]. In order to make comparisons between the packing of diamondoids predicted by atomistic simulations and by the hard-sphere model, we have used the value of the available SWCNT diameter $D = D_n - \Delta$,

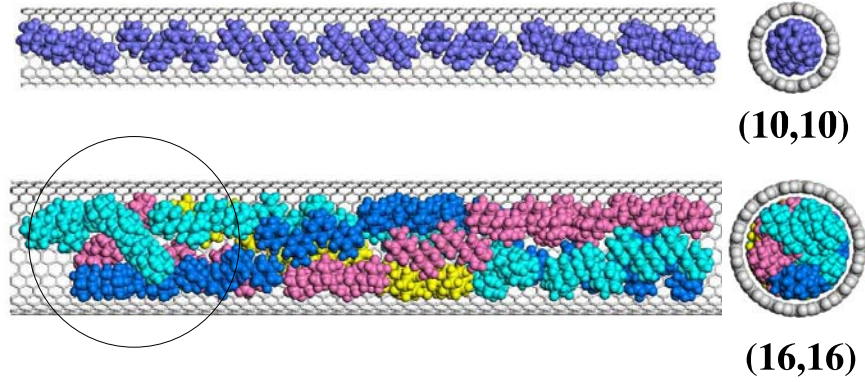


Figure 5. Linear chain and incomplete 4-stranded helix molecular phases obtained from molecular dynamics simulations of 1,3-adamantane tetramer encapsulated in (10,10) and (16,16) SWCNTs, respectively. The circle indicates molecules that are misaligned with the helix pattern.

where D_n is the diameter of the SWCNT optimized with the universal force field [9], and $\Delta = 3.38 \text{ \AA}$ is the thickness of the nanotube wall. For the hard-sphere model D is written in units of the ball diameter [7]. For each diamondoid curve we have expressed D in units of its molecular diameter d assuming a spherical shape, i.e., $d = 2(3V/4\pi)^{1/3}$, where V is the molecular volume comprised by the Connolly surface [32]. The obtained volume values for adamantane, diamantane, dihydroxy diamantane, and C_{60} were (in $\text{\AA}^3$) 156.8, 205.1, 217.1, and 490.6, respectively. With the volume calculated for the C_{60} molecule by this method, the corresponding value of the C_{60} diameter is in agreement with the intermolecular distance $0.97 \pm 0.02 \text{ nm}$ obtained for the linear arrangement in the (10,10) SWCNT [9].

Figure 6 shows the volume fraction as function of D for the encapsulation of adamantane, diamantane, dihydroxy diamantane, and C_{60} molecules. We can see that all diamondoids for the linear arrangement in the (8,8) SWCNT ($D = 1$) present a volume fraction smaller than $2/3$ (the expected value for the encapsulation of hard spheres in a hard cylinder of the same sphere diameter). Due to the spherical symmetry presented by the C_{60} molecule, a reasonable agreement with the hard-sphere model is seen for $D > 1.7$. For $D < 1.7$ an increase in the volume fraction is observed for the C_{60} packing. In this region the phases are basically two-dimensional and, therefore, the number of encapsulated fullerenes is limited by the nanotube length. As a direct

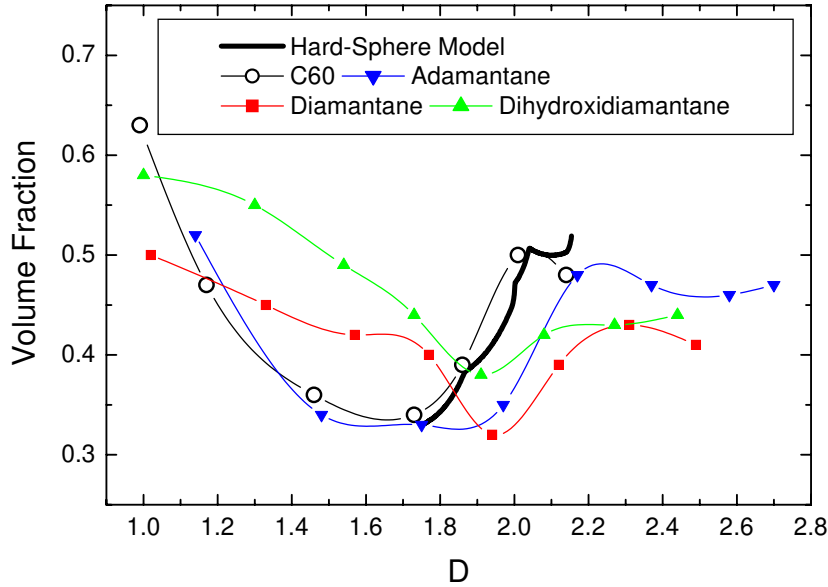


Figure 6. Volume fraction as function of the available diameter D expressed in units of each molecular diameter. The lines connecting the points are only to help visualization.

consequence, increasing the nanotube diameter causes the volume fraction value to decrease. The behavior of the volume fraction shown by the adamantane encapsulation is qualitatively similar to the C_{60} , which can be associated with an approximated spherical shape also shown by the adamantane. In both cases we can see an increase of the volume fraction during the transition of the zigzag to double helix arrangements ($D \simeq 1.73$). Furthermore, the behavior for the adamantane is qualitatively different for the other diamondoids considered here. For both diamantane and dihydroxyi diamantane, the volume fraction begins to increase after $D \simeq 1.93$ where the double helix arrangement is present ((13,13) SWCNT). The effect of functionalization also reflects on the volume fraction values. For the functionalized diamantane (dihydroxy diamantane) we can see higher values of the volume fraction than the unmodified diamantane, indicating a packing enhancement produced by the introduction of hydroxyl groups in diamantane. This enhancement is more evident for the achiral linear and zigzag phases ($D \lesssim 1.7$).

4. Conclusions

Using atomistic molecular dynamics simulations we were able to identify molecular ordered phases on the encapsulation of diamondoids into armchair single walled carbon nanotubes. We have verified that the arrangement types depend on the diameter of the encapsulating nanotube as well as the structure of the encapsulated molecule. For the SWCNTs considered in this work the investigated diamondoids have not shown some achiral phases that have been previously predicted on the encapsulation of C_{60} molecules.

The asymmetry presented by the diamondoids can lead to local disorders on the arrangement that do not affect the long-range ordering. An enhancement on the packing and a favoring to chiral phases were obtained in the encapsulation of functionalized diamondoids. The more packed phases shown by functionalized diamondoids may serve as candidates for diamondoid polymerization inside carbon nanotubes. The encapsulation of larger structures (1,3-adamantane tetramers) was only found for tubes with diameters larger than 1.36 nm ((10,10) SWCNT). For those diamondoid-based polymers we have not observed long-range ordering for diameters larger than 1.49 nm but only a tendency to form incomplete helical structures. This long-range ordering is precluded by misaligned molecules within the helical arrangements.

Acknowledgments

We acknowledge the financial support from the Instituto de Nanociências, THEO-NANO, IMMP/CNPq, the Brazilian agencies FAPESP, Capes, and CNPq.

References

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E, 1985 *Nature (London)* **318** 162.
- [2] Iijima S, 1991 *Nature (London)* **354** 56.
- [3] Monthieux M, and Kuznetsov V L, 2006 *Carbon* **44** 1621.
- [4] Smith B W, Monthieux M, Luzzi D E, 1998 *Nature (London)* **396** 323.
- [5] Mickelson W, Aloni S, Han W Q, Cumings J, Zettl A, 2003 *Science* **300** 467.
- [6] Khlobystov A N, Britz D A, Ardavan A, Briggs G A D, 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 245507.
- [7] Pickett G T, Gross M, Okuyama H, 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3652.
- [8] Hodak M, Girifalco L A, 2003 *Phys. Rev. B* **67** 075419.
- [9] Troche K S, Coluci V R, Braga S F, Chinellato D D, Sato F, Legoas S B, Rurali R, Galvão D S, 2005 *Nano Lett.* **5** 349.
- [10] Zhou L, Pan Z Y, Wang Y X, Zhu J, Liu T J, Jiang X M, 2006 *Nanotech.* **17** 1891.
- [11] Dahl J E, Liu S G, Carlson R M K, 2003 *Science* **299** 96.
- [12] Mansoori G A, Principles of Nanotechnology. Molecular-Based study of Condensed Matter in Small Systems. (World Scientific, Singapore, 2005).
- [13] Marchand A P, 2003 *Science* **299** 52.
- [14] Landa S, 1933 *Chem. Listy*, **27** 415.
- [15] Landa S, 1933 *Chem. Listy*, **27** 443.
- [16] von Schleyer P R, 1957 *J. Am. Chem. Soc.* **79** 3292.
- [17] Ishizone T, Tajima H, Matsouka S, Nakahama S, 2001 *Tetrahedron Lett.* **42** 8645.
- [18] Marchand A P, 1995 *Aldrichimica Acta* **28** 95.
- [19] Fort R C, Adamantane: The chemistry of Diamond Molecules (Dekker, New York, 1976).
- [20] Merkle R C, 2000 *Nanotech.* **11** 89.
- [21] Tkachenko B A, Fokina N A, Chernish L V, Dalh J E P, Liu S, Carlson R M, Fokin A A, Schreiner P R, 2006 *Org. Lett.* **8** 1767.
- [22] McIntosh G C, Yoon M, Berber S, Tománek D, 2004 *Phys. Rev. B* **70** 045401.
- [23] Rappé A K, Casewit C J, Colwell K S, Goddard III W A, Skiff W M, 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10024.
- [24] Root D, Landis C, Cleveland T, 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 4201 .
- [25] <http://www.accelrys.com>.

- [26] Legoas S B, Coluci V R, Braga S F, Coura P Z, Dantas S O, Galvão D S, 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 055504.
- [27] Legoas S B, Coluci V R, Braga S F, Coura P Z, Dantas S O, Galvão D S, 2004 *Nanotechnology* **15** S184.
- [28] Braga S F, Coluci V R, Legoas S B, Giro R, Galvão D S, Baughman R H, 2005 *Nano Lett.* **4** 881.
- [29] Schreiner P R, Fokina N A, Tkachenko B A, Hausmann H, Serafin M, Dahl J E P, Liu S G, Carlson R M, Fokin A A, 2006 *J. Org. Chem.* **71** 6709.
- [30] Nosé S, 1991 *Prog. Theor. Phys., Suppl.* **103** 1.
- [31] The volume fraction is ratio of the volume of N packed molecules (NV) and the nanotube volume, i.e., $NV/(\pi D^2 L/4)$, where L is the nanotube length and D is the nanotube diameter.
- [32] The Connolly surface is at the boundary between a probe and the atoms as the probe rolls over the surface that intersects with the van der Waals radii of the atoms in the structure. The calculations were performed in Cerius²[25] using a probe of radius of 1.0 Å with a grid resolution of 0.15 Å.

Capítulo 5

Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono zig zag preenchidos com pequenos fulerenos

Structural and electronic properties of zigzag carbon nanotubes filled with small fullerenes

K S Troche¹, V R Coluci¹, R Rurali² and D S Galvão¹

¹ Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas, Unicamp 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

² Departament d'Enginyeria Electrònica, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain

E-mail: coluci@ifi.unicamp.br

Received 19 March 2007

Published 15 May 2007

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/19/236222

Abstract

In this work we investigated the encapsulation of C₂₀ and C₃₀ fullerenes into semiconducting carbon nanotubes to study the possibility of bandgap engineering in such systems. Classical molecular dynamics simulations coupled to tight-binding calculations were used to determine the conformational and electronic properties of carbon nanotubes with an increasing fullerene concentration. We have observed that C₂₀ fullerenes behave similarly to a n-type dopant while C₃₀ can provide p-type doping in some cases. The combined incorporation of both types of fullerenes (hybrid encapsulation) into the same nanotube leads to a behaviour similar to that found in electronic pn-junctions. These aspects can be exploited in the design of nanoelectronic devices using semiconducting carbon nanotubes.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

The discovery of fullerenes [1] and carbon nanotubes [2, 3] opened a new and enormous field in theoretical and experimental research. The development and improvement of the manipulation and fabrication methods of these structures, especially single-walled carbon nanotubes (SWNTs), have allowed a large number of technological applications. Hence, there is a growing need for a detailed understanding of the experimental results, as well as the exploration of promising properties due to the remarkable electronic and/or mechanical characteristics of these systems.

Depending on their structure, SWNTs are either metallic or semiconducting, a feature that has been intensively investigated and exploited in prototype devices. Armchair (n, n) SWNTs are metallic, while zigzag ($n, 0$) SWNTs, when n is not a multiple of 3, are semiconducting.

However, for zigzag tubes with large diameters, i.e., for large values of n , metallic behaviour is again observed [4].

An increasing interest is being devoted to the tuning of the electronic and mechanical properties through the process of incorporation of organic and inorganic compounds into SWNTs. The encapsulation of C_{60} into SWNTs, generically called peapods [5], opened a wide research field in chemistry and physics, involving, for instance, molecular phase formation confined by the packing effect [6–8], and the transformation of peapods into double-walled carbon nanotubes [9, 10]. The encapsulation of C_{60} within SWNTs can not only affect the electronic structure, but it also alters the vibrational modes associated with the expansion and contraction of the tubes [11]. Okada *et al* [12], using density functional theory within the local density approximation, have obtained that the (10, 10) peapod presents a metallic behaviour, and it shows significant change of the electronic distribution either on the tube or over the C_{60} chain. Esfarjani *et al* [13] have proposed that using donor atoms (potassium) on one side and acceptors (iodine) on the other, semiconducting (10, 0) SWNTs can work as nanodiodes, showing a nonlinear rectifying effect. Lee *et al* [14] have also shown that metallofullerenes can be used as bandgap modulators in semiconducting SWNTs. They also suggested that, with the insertion of different types of metallofullerenes, complex bandgap engineering could be possible. First-principles calculations have shown that the encapsulation of electrophilic (nucleophilic) organic molecules inside semiconducting SWNTs leads to a controllable p-type (n-type) doping [15].

While the encapsulation of C_{60} in small-diameter (<6.4 Å [12]) SWNTs occurs as an endothermic process, other smaller fullerenes, such as C_{20} and C_{30} , could potentially provide exothermic encapsulation and thus be more suitable candidates to modify the properties of semiconducting SWNTs through a peapod configuration. In recent years the interest in fullerenes smaller than C_{60} has considerably increased after the chemical synthesis of the cage C_{20} [16] and studies of the amazing thermodynamical stability of the fullerenes C_i ($i = 30$ –82) [17, 18]. Using molecular dynamics simulations, Du *et al* [19] have studied the deposition of C_{20} fullerenes on a diamond surface used to produce diamond-like carbon films [20]. Recently, Zhou *et al* [21] have theoretically investigated three-dimensional configurations of encapsulated C_{20} and C_{28} in SWNTs. They have obtained similar configurations to the ones predicted for C_{60} encapsulation [6–8].

The diameter-selective encapsulation and the related energetics of C_{60} are relatively well known, and have been studied in several works [22–24]. Okada *et al* [23], for instance, found that the electronic properties of peapods could be modified simply by changing the available space between fullerenes and the nanotube. On the other hand, little is known about the physics of small fullerenes inserted into carbon nanotubes and the effect of the tube's diameter on the electronic structure of the resulting peapod. In this work we focus our interest especially on the feasibility of bandgap engineering in small-diameter zigzag semiconducting SWNTs through the encapsulation of small fullerenes.

2. Methodology

We have considered three zigzag $(n, 0)$ ($n = 11, 13$ and 17) SWNTs as the confining structures for the small fullerenes. Tubes made of 30 unit cells of the zigzag nanotubes were constructed corresponding approximately to 126 Å in the axial direction.

In order to envisage the possible realization of an SWNT-based pn-junction, i.e., a nanodiode, we have chosen to encapsulate fullerenes that might have complementary properties concerning their doping properties. Specifically, we need the highest occupied molecular orbital energy of one fullerene type to be close to the lowest unoccupied molecular orbital of the

other type. C_{20} and C_{30} fullerenes satisfy these conditions reasonably well, and they are thus good candidates (preferred to the pair C_{60} and C_{70} , which was also considered). Furthermore, due to their reduced size, these fullerenes can also be encapsulated into small-diameter SWNTs and therefore dope relatively wide bandgap structures.

The zigzag single-walled carbon nanotubes were initially optimized using the universal force field [25, 26], implemented on the Cerius2 package [27]. This force field includes van der Waals, bond stretch, bond angle bend, inversion, torsion and rotation terms, and it has been used with success in the study of dynamical properties of crystalline and complex carbon nanostructures [28]. In this work we have used the following Lennard-Jones 6–12 potential to describe the van der Waals interactions between carbon atoms, separated by a distance x ,

$$E_{\text{vdW}} = D \left[-2 \left(\frac{x_0}{x} \right)^6 + \left(\frac{x_0}{x} \right)^{12} \right], \quad (1)$$

where D is equal to $0.105 \text{ kcal mol}^{-1}$ and x_0 is equal to $3.851 \text{ \AA}$.

For each zigzag nanotube, 1–12 fullerenes C_i ($i = 20$ or 30) were inserted into the tubes. We label the first (second) group of structures $kC_{20}@ (n, 0)$ ($kC_{30}@ (n, 0)$) with $n = 11, 13$, or 17 , and $1 \leq k \leq 12$. A third group was composed of SWNTs filled with 50% of C_{20} and 50% of C_{30} , and named $lC_{20} C_{30}@ (n, 0)$ with $n = 11, 13$, or 17 , with $1 \leq l \leq 4$ corresponding to the number of fullerenes of each type encapsulated into the nanotube. The total number of atoms for the different peapod configurations varied from 1300 up to 2100.

Classical molecular dynamics simulations were used to simulate the encapsulation of C_{20} and C_{30} molecules into SWNTs. Firstly, the fullerenes were placed at an edge of the nanotube. Secondly, a molecular dynamics simulation in the canonical ensemble at 300 K was run for 200–300 ps (time step = 1 fs) to encapsulate the fullerene. This procedure led to the structure $kC_i@ (n, 0)$ ($k = 1$). The process was repeated until $k = 12$. The structure formed was then geometrically optimized to obtain the minimum energy of the system. These final geometrical optimizations were performed for two cases: one where the tubes are kept fixed (mimicking a multiwalled nanotube environment, where the tube deformation is small due to the confinement caused by the neighbouring tubes) and another where they are also relaxed (mimicking a real single-walled nanotube environment).

The geometries obtained from the molecular dynamics simulations were converted in supercells. The tubes in the supercells were placed $60 \text{ \AA}$ apart in the perpendicular direction from their periodic images of the neighbouring cells to avoid self-interaction. Using these supercells we have calculated the electronic band structure of $kC_i@ (n, 0)$ and $lC_{20} C_{30}@ (n, 0)$ using the tight-binding model of Porezag *et al* [29] implemented in the TROADERO package [30]. This model employs a non-orthogonal s–p basis, in which the hopping matrix elements have been parameterized with density functional theory calculations using the same basis set, but disregarding three-centre contributions to the Hamiltonian. This method has been successfully applied to the prediction of allotropic forms of carbon [31], and it has proved to combine accuracy and reduced computational effort, especially for large systems. The use of the Γ -point for the Brillouin-zone sampling has been shown to be sufficient for the total-energy convergence for the structures considered here.

We have analysed the electronic structure of nanotubes containing C_{20} and C_{30} for two different configurations: firstly, the case of *pure* encapsulation, i.e., only one type of fullerene is inside the nanotube; secondly, the case of an ordered hybrid encapsulation (both types present, C_{20} at one side of the SWNT and C_{30} at the opposite side).

Table 1. Formation energy for the encapsulation of four fullerenes into the zigzag nanotubes considered in this work. Results from tight-binding calculations.

SWNT	ΔE (kcal mol ⁻¹)	
	C ₂₀	C ₃₀
(11, 0)	476	1004
(13, 0)	-51	-30
(17, 0)	-71	-7

3. Results and discussions

The density of states (DOS) for the SWNTs without fullerenes shows an absence of states (gap) around the Fermi energy, indicating the semiconductor characteristic as expected. The bandgap, within the tight-binding method considered here, is about 0.8, 0.7 and 0.5 eV for (11, 0), (13, 0) and (17, 0) SWNTs, respectively. These values are in agreement with results from the theoretical prediction that the bandgap energy E_{gap} depends on the inverse of nanotube diameter d , i.e., $E_{\text{gap}} = 2\gamma_0 a_{\text{C-C}}/d$ [4] with the C–C tight-binding overlap energy $\gamma_0 = 2.7$ eV obtained from experimental data fitting [32], and the nearest-neighbour C–C distance $a_{\text{C-C}} = 0.142$ nm.

Depending on the relation between the nanotube and fullerene diameters (and assuming the absence of dynamical barriers) the encapsulation process (equation (2)) can be either endothermic ($\Delta E > 0$) or exothermic ($\Delta E < 0$):

$$kC_n + \text{SWNT}(n, 0) \rightarrow kC_n @ \text{SWNT}(n, 0) - \Delta E. \quad (2)$$

In order to obtain information about the energetics of the encapsulation process of the structures investigated here, we estimated the required energy for the incorporation of C₂₀ (C₃₀) molecules inside the $(n, 0)$ SWNT for $n = 11, 13$ and 17 , by calculating the total energy of the configurations represented in equation (2) and the formation energy (ΔE).

Table 1 shows the values of formation energy of the systems considered in this work for the resulting structures after full geometrical relaxation. The incorporation of C₂₀ and C₃₀ fullerenes into the SWNT (11, 0) turned out to be a highly endothermic process, but it is exothermic in the cases of SWNTs (13, 0) and (17, 0).

Previous theoretical studies using bond-order empirical potentials have demonstrated that the incorporation of C₂₀ into (n, n) nanotubes occurs as an exothermic process when $n > 8$, forming a peapod configuration without tube deformation [21]. Our results confirm this tendency since the (13, 0) SWNT has approximately the (8, 8) SWNT diameter. This is an important point, as the exothermicity would greatly ease the encapsulation process.

In figure 1 we show the DOS of the endothermic system C₃₀@(11, 0) in two complementary situations: single—where the tube is free to relax together with the encapsulated fullerenes—and multiwalled environments—in this case the tube is maintained fixed (see section 2). In both cases the fullerenes assume a linear configuration inside the tube. For the multiwalled environment the incorporation of C₃₀ into the zigzag nanotubes leads to additional states in the DOS of the SWNT at the top of the valence band with no changes in the electronic structure of the tube. This is expected since the tube is not allowed to relax in this case. Furthermore, the position of the Fermi level is in the middle of the band generated by the C₃₀ fullerenes. On the other hand, for the single-walled environment, smaller distortions of the C₃₀ molecule occur together with tube deformations. This leads to changes in the electronic structure of the tube but still keeping the C₃₀ states within the gap, similarly to the previous case. Thus, we can see that the common aspect in both cases is that the encapsulation of C₃₀

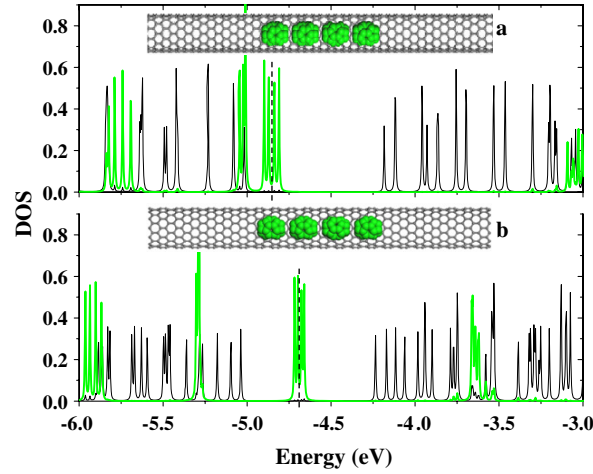


Figure 1. Partial density of states (DOS) of the carbon nanotube (black) and the C_{30} fullerenes (green/thicker) for the $4C_{30}@(11, 0)$ when the tube is (a) fixed and (b) relaxed. In all DOS graphs the dashed line indicates the value of the Fermi energy and the DOS units are in arbitrary units.

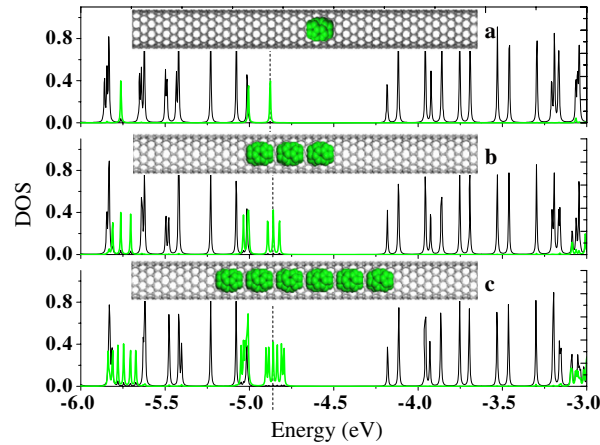


Figure 2. Partial density of states (DOS) of the carbon nanotube (black) and the C_{30} fullerenes (green/thicker) for the (a) $1C_{30}@(11, 0)$, (b) $3C_{30}@(11, 0)$, and (c) $6C_{30}@(11, 0)$ cases.

fullerenes in the SWNT (11, 0) alters the semiconductor characteristics of the empty tube, through the new states that appear in the gap region. However, there is a qualitative difference between the two cases. While for the multiwalled nanotube (modelled with a *frozen* single-walled tube, as explained in section 2) the C_{30} states are shallow and their use as acceptor states could be envisaged, the states associated with the fullerenes in the single-walled nanotube are rather deep to serve as doping levels, and their use in this sense should be questioned.

The width of the additional states is proportional to the fullerene concentration, similarly to the case of doping in semiconductors through the incorporation of impurities [33]. This can be clearly seen in figure 2 for the DOS of the configurations $1C_{30}@(11, 0)$, $3C_{30}@(11, 0)$, and $6C_{30}@(11, 0)$ for the multiwalled environment.

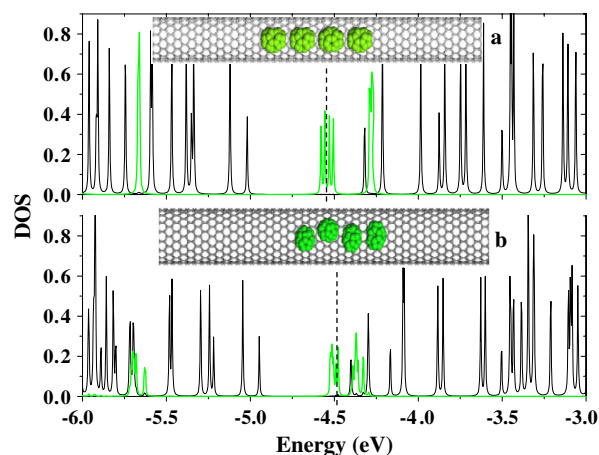


Figure 3. Partial density of states (DOS) of the carbon nanotube (black) and the C₃₀ fullerenes (green/thicker) for the (a) 4C₃₀@(13, 0) and (b) 4C₃₀@(17, 0) cases.

When the tube diameter is increased, the encapsulation of C₃₀ becomes exothermic (see table 1). For these cases we have not observed significant differences between the two types of environment considered, and the encapsulation in single-walled and multiwalled nanotubes has similar features. Figure 3 shows the DOS and the fullerene configurations of the systems 4C₃₀@(13, 0) and 4C₃₀@(17, 0). In both cases we can see that the incorporation of the C₃₀ fullerenes also alters the electronic structure of the SWNTs, by reducing their bandgap value. Similarly to the case of C₃₀@(11, 0) in single-walled nanotubes discussed above, the state associated with the encapsulated molecules appears too deep to be thermally activated and these molecules will likely act as carrier traps, rather than dopants. This is a serious inconvenience that shows that, although C₃₀ encapsulation exhibits some promising properties, it can be simultaneously problematic.

For the *k*C₃₀@(13, 0) peapods (figure 3(a)) the linear arrangement is still observed but with the fullerenes not so compressed by the tube as in the *k*C₃₀@(11, 0) case. Thus, the whole band associated with the C₃₀ fullerenes inside the bandgap region is shifted towards the conduction band, also changing the Fermi level position. This behaviour also occurs in the *k*C₃₀@(17, 0) case (figure 3(b)) where the C₃₀ associated band is even closer to the bottom of the conduction band. However, in this case the larger diameter of the nanotube allows more mobility to the fullerenes and some disorder appears in the resulting zigzag arrangement.

For the *k*C₂₀@(n, 0) structures, the encapsulation patterns of C₂₀ into the (11, 0) and (13, 0) SWNTs (figure 4(a)) follows a linear arrangement, while for the (17, 0) SWNT, the arrangement of the fullerene molecules presents zigzag features (figure 4(b)). These arrangements are similar to those observed for ordered phases of C₆₀ and they are a consequence of the confinement caused by the carbon nanotube [4, 6–8, 24]. Our calculations suggest that this can be a general feature, also common to small fullerenes.

For the exothermic cases, our tight-binding study reveals the presence of additional states (associated with the C₂₀ fullerene) close to the bottom of the conduction band. The states associated with the *k*C₂₀@(13, 0) and *k*C₂₀@(17, 0) peapods (figure 4) turned out to be located well inside the conduction band, so they are depleted and their electrons fall to the bottom of the conduction band. Hence, the Fermi level is no longer pinned by the fullerene states and the peapod is metallic. Therefore, the effect of the C₂₀ encapsulation can be seen as like an n-type

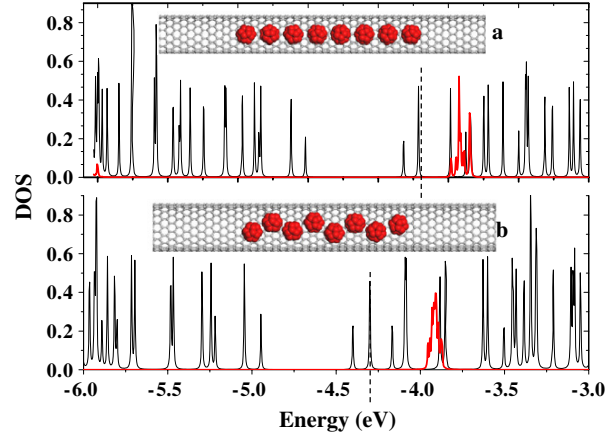


Figure 4. Partial density of states (DOS) of the carbon nanotube (black) and the C_{20} fullerenes (red/thicker) for the (a) $8C_{20}@(13, 0)$ and (b) $8C_{20}@(17, 0)$ cases.

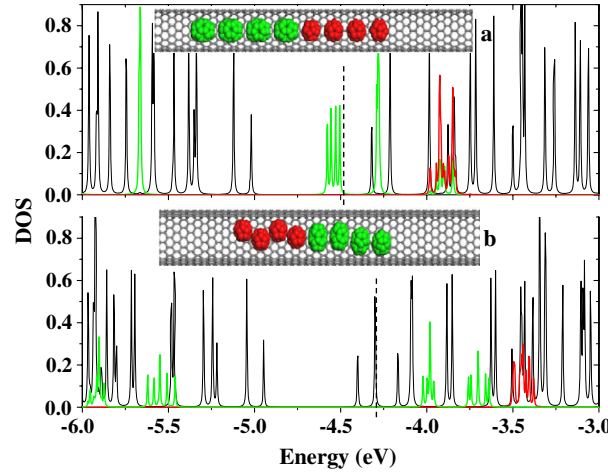


Figure 5. Partial density of states (DOS) of the carbon nanotube (black/thinner), C_{20} (red/thicker), and the C_{30} fullerenes (green) for the (a) $4C_{20} C_{30}@(13, 0)$ and (b) $4C_{20} C_{30}@(17, 0)$ cases.

doping process. The change of the molecular phase of C_{20} (linear to zigzag), possible in these larger SWNTs, does not significantly affect the characteristics of DOS distributions.

We have also considered the case where both fullerene types (C_{20} and C_{30}) are incorporated into the same nanotube, in order to investigate the possibility of these arrangements working as a pn-junction, envisaging an SWNT-based nanodiode. Figure 5 shows the results for the (13, 0) and (17, 0) SWNTs. For $4C_{20} C_{30}@(13, 0)$ we can see that the resulting density of states is the superposition of the cases of the pure encapsulation of C_{20} and C_{30} , with the C_{20} pushing the Fermi level towards the conduction band edge. Since this system exhibits a semiconductor aspect, it shows an example of a possibility of the construction of an SWNT-based nanodiode based on the encapsulation of both C_{20} and C_{30} fullerenes. For the encapsulation in larger tubes ($4C_{20} C_{30}@(17, 0)$) the disorder of the internal fullerenes is even higher, and it causes a larger

spreading of the fullerene states over the energy region close to the Fermi level. In this case the influence of C_{20} fullerenes in the electronic structure is stronger, and the whole system presents a metallic behaviour.

4. Conclusions

We have investigated the electronic properties of zigzag carbon nanotubes filled with C_{20} and C_{30} fullerenes (peapods) by using force-field structural determinations and electronic structure calculations from a tight-binding approximation. The encapsulation of C_{20} and C_{30} fullerenes alters the electronic features of the peapod, which can behave as an n-type and p-type dopant, respectively. However, the latter case is especially critical, and we have shown that under certain circumstances the fullerene levels are too deep to be thermally activated and, instead of acceptors, they rather behave as traps. Comparatively, n-type doping is much more robust.

The presence of both fullerene types (C_{20} and C_{30}) into the (13, 0) (ordered hybrid encapsulation) yields to the superposition of the individual pure behaviours. In such cases, the donor state of the C_{20} pins the Fermi level close to the bottom of the conduction band, while the C_{30} provides new localized states close to the edge of the valence band, thus giving rise to an effective shrinking of the bandgap. In these systems, the peapod could work as a pn-junction, thus allowing the realization of an SWNT-based nanodiode.

In conclusion, the encapsulation of small fullerenes in small-diameter semiconducting (zigzag) single-walled carbon nanotubes can provide alternative ways for p- and n-doping, generating new possibilities for the bandgap tuning necessary in electronic devices using semiconducting carbon nanotubes. Under certain circumstances, the encapsulation might lead to deeper states that can potentially act as traps, decreasing the mobility of the device. Under this point of view, small fullerenes certainly offer some novel and promising properties—here reported for the first time—to dope carbon nanotubes, but also present the challenges typical of such a complex system. We hope that this work will stimulate experimental verification of these structures and further theoretical analysis, which are certainly needed.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support provided by the Brazilian agencies CNPq, CAPES, and FAPESP, and the computational facilities of the CENAPAD-SP. Support from IMMP/CNPq, IN/CNPq, and THEO-NANO is also acknowledged. RR acknowledges financial support from Spain's Ministerio de Educación y Ciencia through the Juan de la Cierva programme.

References

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F and Smalley R E 1999 *Nature* **318** 162
- [2] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [3] Monthieux M and Kuznetsov V L 2006 *Carbon* **44** 1621
- [4] Saito R, Dresselhaus G and Dresselhaus M S 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press)
- [5] Smith B W, Monthieux M and Luzzi D E 1998 *Nature* **396** 323
- [6] Hodak M and Girifalco L A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 075419
- [7] Khlobystov A N, Britz D A, Ardavan A and Briggs G A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 245507
- [8] Troche K S, Coluci V R, Braga S F, Chinellato D D, Sato F, Legoas S B, Rurai R and Galvão D S 2005 *Nano Lett.* **5** 349
- [9] Bandow S, Takizawa M, Hirahara K, Yudasaka M and Iijima S 2001 *Chem. Phys. Lett.* **337** 48

- [10] Hernández E, Meunier V, Smith B W, Rurali R, Terrones H, Nardelli M B, Terrones M, Luzzi D E and Charlier J C 2003 *Nano Lett.* **3** 1037
- [11] Sloan J, Luzzi D E, Kirkland A I, Hutchison J L and Green M H L 2004 *MRS Bull.* **29** 265
- [12] Okada S, Saito S and Oshiyama A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3835
- [13] Esfarjani K, Farajian A A, Hashi Y and Kawazoe Y 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 79
- [14] Lee J, Kim H, Kahng S J, Kim G, Son Y W, Ihm J, Kato H, Wang Z W, Okazaki T, Shinohara H and Kuk Y 2002 *Nature* **415** 1005
- [15] Lu J, Nagase S, Yu D, Ye H, Han R, Gao Z, Zhang S and Peng L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 116804
- [16] Prinzbach H, Weiler A, Landenberger P, Wahl F, Wrth J, Scott L T, Gelmont M, Olevano D and Issendorff B V 2000 *Nature* **407** 60
- [17] Kroto H W 1987 *Nature* **329** 529
- [18] Kietzmann H, Rochow R, Gantefor G, Eberhardt W, Vietze K, Seifert G and Fowler P W 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 5378
- [19] Du A J, Pan Z Y, Ho Y K, Huang Z and Zhang Z X 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035405
- [20] Paillard V, Melinon P, Dupuis V, Perez A, Perez J P, Guiraud G, Fornazero J and Panczer G 1994 *Phys. Rev. B* **49** 11433
- [21] Zhou L, Pan Z Y, Wang Y X, Zhu J, Liu T J and Jiang X M 2006 *Nanotechnology* **17** 1891
- [22] Otani M, Okada S and Oshiyama A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125424
- [23] Okada S, Otani M and Oshiyama A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 205411
- [24] Yoon M, Berber S and Tománek D 2005 *Phys. Rev. B* **71** 155406
- [25] Rappé A K, Casewit C J, Colwell K S, Goddard W A III and Skiff W 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10024
- [26] Root D M, Landis C R and Cleveland T 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 4201
- [27] www.accelrys.com
- [28] Legoas S B, Coluci V R, Braga S F, Coura P Z, Dantas S O and Galvão D S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 055504
- [29] Porezag D, Frauenheim Th, Kohler Th, Seifert G and Kaschner R 1995 *Phys. Rev. B* **51** 12947
- [30] Rurali R and Hernández E 2003 *Comput. Mater. Sci.* **28** 85
- [31] Terrones H, Terrones M, Hernández E, Grobert N, Charlier J-C and Ajayan P M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1716
- [32] Wildoer J W G, Venema L C, Rinzler A G, Smalley R E and Dekker C 1998 *Nature* **391** 59
- [33] Pankove J I 1975 *Optical Processes in Semiconductors* (New York: Dover)

Capítulo 6

Propriedades Mecânicas

6.1 Nanotubos de Carbono

Além das potenciais aplicações originadas pelas características eletrônicas dos nanotubos, eles também possuem algumas propriedades mecânicas de interesse^{1,2}.

As características mecânicas dos nanotubos estão estreitamente relacionadas às do grafeno³, mesmo que a anisotropia tubular afete o comportamento do mesmo. A ligação sp^2 (como no caso do grafite, que é uma das mais fortes ligações químicas) nos leva a prever uma força axial muito alta e uma força de atrito muito fraca entre nanotubos.

Para o caso dos SWNT a dificuldade experimental originada pela dimensão do diâmetro dos nanotubos e sua tendência a estarem agrupados, faz com que as medições das propriedades mecânicas^{4,5,6,7} de esticamento e compressão sejam comprometidas na sua exatidão.

Apesar das diferenças metodológicas nas medições, pode-se assumir que tanto para os SWNT e MWNT o valor do módulo de Young está ao redor de 1TPa. Este valor coloca os nanotubos como um dos materiais mais fortes conhecidos. Com as dificuldades experimentais da medição direta das propriedades mecânicas, algumas aproximações indiretas através de matrizes também são usadas^{8,9}.

Medidas da resistência à tração de estiramento (que correspondem à força de ruptura) para SWNT¹⁰ indicaram valores no intervalo de 13 a 52 GPa .

No entanto, as dificuldades experimentais provocadas pela nano dimensão faz que os estudos teóricos sejam importantes e amplamente utilizados para caracterizar as propriedades mecânicas e entender os mecanismos de deformação¹¹. As simulações nunca serão o substituto para a experiência, mas podem produzir resultados que ajudam a entender e explicar esses mecanismos.

No caso dos estudos teóricos, a magnitude da resistência à tração de estiramento dos nanotubos é bem mais alta em comparação com os valores determinados experimentalmente¹². As diferenças entre os resultados dos trabalhos teóricos e experimentais podem ser explicadas parcialmente pela presença de imperfeições estruturais nos nanotubos, que mesmo em um único ponto podem afetar a resistência mecânica¹³. Ainda que com valores experimentais menores que os determinados teoricamente, os nanotubos mostram uma alta resistência à tração de alongamento¹⁴ onde a deformação plástica ocorre para altos níveis de tração e temperatura.

As mudanças nas propriedades mecânicas provocadas pela inserção de vários tipos de moléculas no interior dos nanotubos de carbono são de grande interesse nas possíveis aplicações de melhora do desempenho (ou não) nas propriedades mecânicas.

Experimental¹⁵ e teoricamente¹⁶, o preenchimento dos nanotubos com moléculas de Ne, CH₄ e fulereno C₆₀ aumenta a força de resistência ao dobramento do nanotubo de carbono, em comparação aos SWNT vazios, sem mudanças significativas no módulo de Young.

Condições e Características na determinação das propriedades mecânicas dos Nanotubos de Carbono:

Com o objetivo de obter uma descrição realista do sistema, os estudos teóricos das propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono vêm mostrando a necessidade de escolher adequadamente as condições iniciais do sistema. Alguns fatores importantes nas simulações estão sendo considerados e discutidos por vários pesquisadores^{17,18,19}.

Primeiro, a seleção apropriada do potencial de interação atômica precisa descrever a deformação e ruptura de nanotubos tracionados (no caso do estiramento) de forma correta. E em segundo lugar, o tratamento impróprio do aumento da temperatura pode conduzir a resultados fictícios durante o processo de tração.

Tendo em consideração os pontos tratados nos artigos das referências (17-19) este trabalho compara qualitativamente a resposta dos nanotubos preenchidos com C₆₀ e “diamondóides” submetidos às trações de dobramento por compressão e estiramento das pontas com relação aos SWNTs vazios.

Nos itens que seguem detalharemos o estudo comparativo das propriedades mecânicas de SWNT (10,10) preenchidos com fulerenos C_{60} , adamantano e diamantano.

6.2 Investigação sobre a influencia da inserção de C_{60} , Adamantano e Diamantano em nanotubos de Carbono no desempenho e resposta à tração de estiramento e compressão

6.2.1 Metodologia

Na avaliação da resposta mecânica dos nanotubos de carbono preenchidos com os nanotubos de carbono vazios foram feitas simulações de dinâmica molecular com o potencial AIREBO.

Para o estudo das propriedades mecânicas foram escolhidos nanotubos de carbono *armchair* (10,10) com um comprimento $L = 117\text{\AA}$, e extremos abertos. Eles foram preenchidos com moléculas de: C_{60} , $C_{10}H_{16}$, $C_{14}H_{20}$. Obtendo uma densidade molecular dentro dos nanotubos de: 1.5 g/cm^3 para o nanotubo contendo C_{60} , 0.46 g/cm^3 para o nanotubo com adamantano e de 0.62 g/cm^3 para o nanotubo preenchido com o diamantano.

As configurações estáveis das estruturas híbridas de encapsulamento foram obtidas com simulações de dinâmica molecular utilizando o campo de força universal (UFF). As moléculas foram inseridas uma a uma nos nanotubos de carbono até o enchimento dos mesmos mantendo a temperatura em 300 K. Logo após a formação das fases moleculares os sistemas foram aquecidos a 500 K durante 50 ps e depois até 700 K por 50 ps. Logo após o aumento de temperatura, os sistemas foram otimizados para obter as configurações de menor energia.

Após obter as estruturas estáveis, as bordas dos nanotubos foram fixadas e duas folhas de *grafeno* foram colocadas nas bordas abertas do nanotubo. Para evitar a saída das moléculas encapsuladas nos testes de deformação mecânica.

As interações Carbono-Carbono, Carbono-Hidrogênio, Hidrogênio-Hidrogênio, do sistema híbrido são descritas pelo potencial AIREBO.

O valor da distância de ruptura da ligação covalente foi mudado de 1.7 para 1.95 Å, para evitar uma superestimação na força ligação²⁰.

Antes do início das simulações os sistemas foram inicialmente relaxados durante 50 ps para alcançar um estado de equilíbrio.

Durante a simulação da dinâmica molecular as equações de movimento newtonianas foram integradas usando o método corretor *preditor Nordsieck* de terceira ordem usando intervalos de tempo de 0.5 fs.

Nas simulações de compressão e estiramento dos nanotubos e das estruturas híbridas, utilizamos dois esquemas de simulação.

No primeiro, a DM do sistema foi realizada movimentando as folhas de *grafeno* e as bordas fixas do nanotubo a uma velocidade constante de 5 m/s até a ruptura do nanotubo (ou colapso para o caso da compressão).

No segundo caso a movimentação foi feita por passos de 0.05Å, seguidos de uma equilibrção de 5 ps. Este procedimento se repete até atingir a ruptura (ou colapso) do sistema.

Na determinação da força aplicada são somadas as forças inter-atômicas dos átomos ao longo da extremidade do nanotubo onde o ocorre o deslocamento. A variável “strain ϵ ” (adimensional) é definida como $\epsilon = (L - L_0) / L_0$, onde L_0 e L são os comprimentos inicial e o atual, respectivamente.

Questões a respeito da conversão do calor como componente importante para uma simulação de dinâmica molecular correta foi levantada por Mylvaganam *et al.* em 2004 e por Heo *et al.* em 2007. Mostrando que o tipo de termostato e o esquema do número relativo de átomos com termostato são relevantes para uma ótima consistência dos resultados. Em nosso estudo a temperatura do sistema foi mantida a 300K com os dois termostatos escolhidos: Termostato de *Berendsen*²¹ e Termostato de reescalonamento de velocidades²².

6.2.2 Resultados e Discussões

Avaliação do Potencial inter-atômico

Mudanças na morfologia do nanotubo vazio provocadas pela compressão foram estudadas para testar se o potencial descreve de maneira correta a deformação física do nanotubo. Comparamos os padrões de deformação do nanotubo, com os que foram observados teórica¹³ e experimentalmente²³.

Movimentamos ambas as pontas com as paredes de *grafeno* ao longo do eixo do tubo com pequenos passos de 0.05 Å, após cada passo o sistema foi otimizado pelo método do gradiente conjugado.

Avaliando as transições estruturais, a fig. 1 mostra vários estágios da deformação do nanotubo *armchair* (10,10), que acontecem nas singularidades mostradas na parte II nos respectivos valores de deslocamento das bordas do nanotubo.

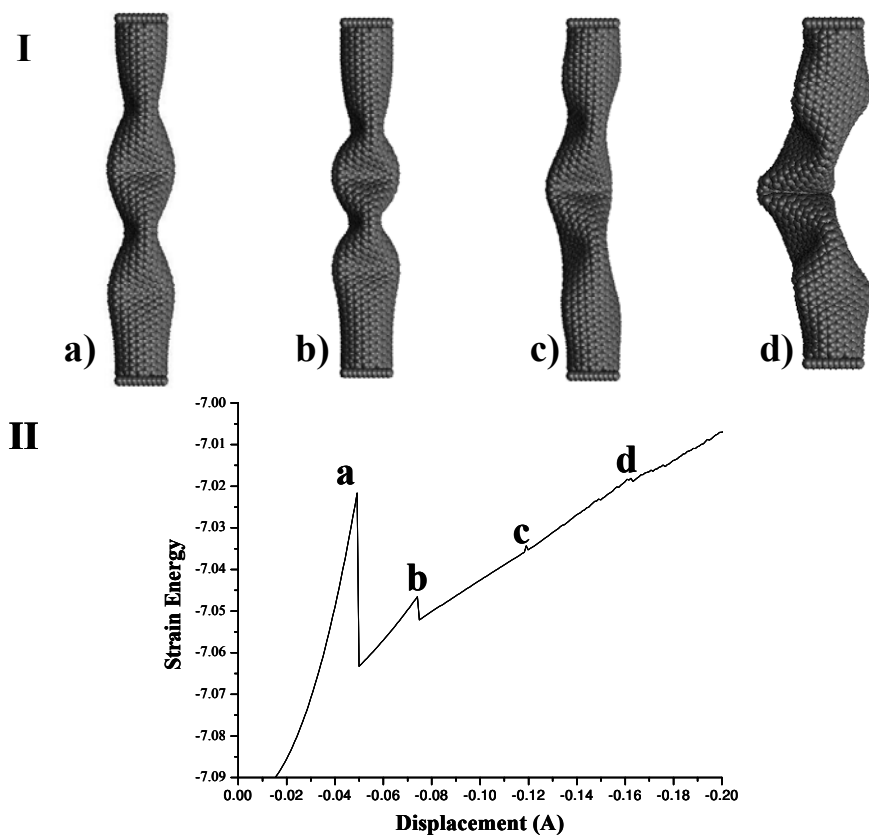


Figura 1. ((I: Padrão de dobramento do nanotubo de carbono sendo comprimido pela movimentação das pontas e paredes, a) 0.05 Å, b) 0.07 Å c) 0.11 Å d) 0.16 Å respectivamente. II Strain energy vs deslocamento do nanotubo de carbono *armchair* (10,10) sobre tração de compressão.

Os dobramentos observados estão em concordância com os obtidos por Yakobson¹³, indicando que este potencial não descreve dobramentos fictícios dos nanotubos de carbono, como por exemplo, dobramentos nas bordas do nanotubo.

Já no caso do estiramento o potencial AIREBO, descreve os mesmos padrões de resposta elástica, e de ruptura no nanotubo obtidos por outros métodos, onde o estiramento do tubo é seguido pela formação de uma cadeia de átomos antes da sua ruptura total¹¹ (fig. 2).

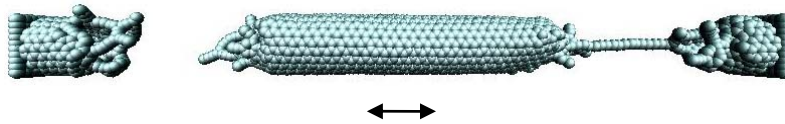


Figura 2: Padrão da ruptura no estiramento do nanotubo de carbono armchair (10,10)

Os resultados anteriores mostram que o potencial AIREBO descreve razoavelmente bem os processos de tração aplicados nos nanotubos de carbono.

Seleção de Termostato e Número de Átomos com Termostato

Algumas propostas são encontradas na literatura onde vários tipos de configurações para a disposição dos termostatos nos átomos do sistema estudado são escolhidos.

Mylvaganam e Zhang¹⁷ mostram a importância da consideração de alguns fatores nas simulações de DM, considerando dos tipos de esquemas:

- No primeiro (esquema 1) os átomos das duas primeiras camadas de ambos os lados do nanotubo estão rígidas e nas quatro seguintes os átomos estão com termostatos, o restante é tratado como átomos newtonianos.
- No segundo (esquema 2) os termostatos estão em todos os átomos do nanotubo de carbono como uma forma eficiente de dissipar o calor.

No entanto Trotter *et al.*¹⁸ com o esquema 1 e usando o termostato de *Langevin* observaram que ao em vez de se dobrarem no meio do tubo que os nanotubos dobravam-se na inter-fase entre os átomos com termostato e os rígidos,. As causas possíveis para este fenômeno ser observado na DM podem estar na variação da razão dos termostatos usados, no grau de equilíbrio das simulações e no tipo do termostato. Estas considerações foram tratadas recentemente por Heo e Sinnott¹⁹ mostrando a importância na escolha dos termostatos e a fração dos mesmos, usados nas simulações de deformações de nanotubos de carbono.

Com estas considerações foram escolhidos os termostatos Berendsen e escalonamento de velocidades. As simulações de compressão e estiramento dos nanotubos e das estruturas híbridas foram feitas com o segundo esquema descrito anteriormente.

A razão dos termostatos do sistema em estudo (RT%) está descrita pela seguinte equação:

$$RT\% = \frac{n_{\text{termostato}}}{n_{\text{termostato}} + n_{\text{ativos}}} 100 ,$$

onde $n_{\text{termostato}}$ é o número de átomos com termostato e n_{ativo} número de átomos que não tem termostato e não estão fixos no nanotubo de carbono. Os valores escolhidos de RT% foram de 5%, 30% e 100% sem a mudança do número de átomos fixos das pontas do nanotubo.

O efeito da razão dos termostatos RT% na compressão do nanotubo de carbono pode ser observado na figura 3.

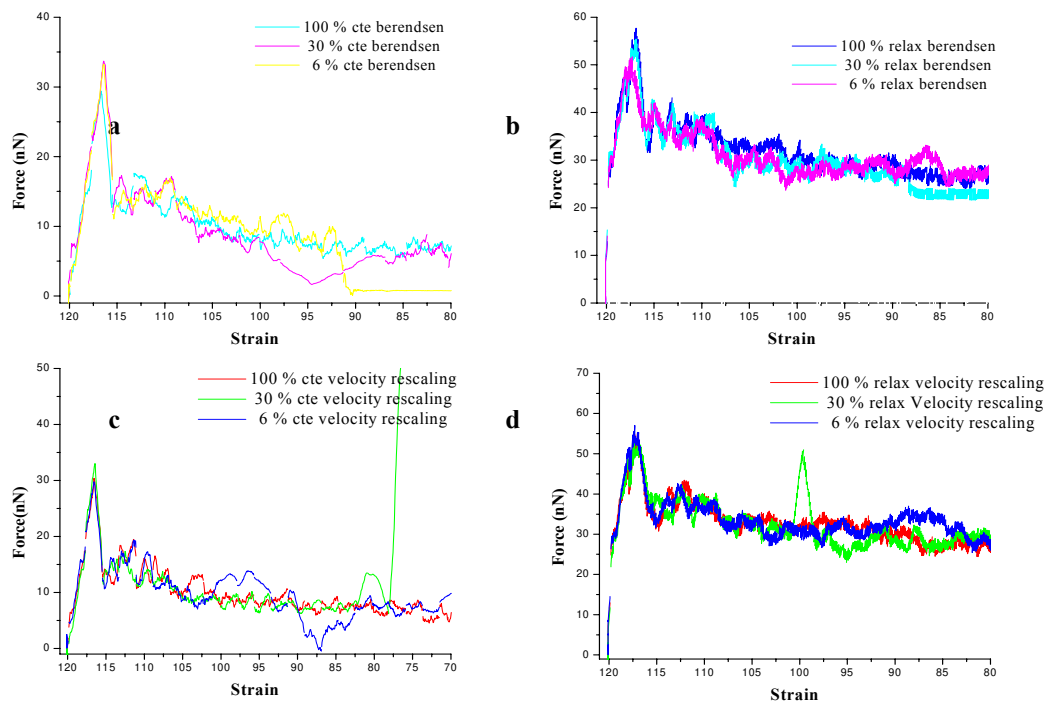


Figura 3: Gráfico de Força vs. Strain.

Comparação da resposta mecânica no processo de compressão do SWNT em função da razão RT%
a) SWNT com compressão constante de 5 m/s e o termostato Berendsen , b) SWNT com passos de 0.05 Å e termalização de 50 ps e termostato Berendsen, c) SWNT com compressão constante de 5 m/s e o termostato velocity rescaling, d) SWNT com passos de 0.05 Å e termalização de 50 ps e termostato reescalonamento de velocidades.

Na figura 3 observamos que a compressão do nanotubo que utiliza o segundo sistema e a razão dos termostatos no valor de 100% evita rupturas nas ligações antes do colapso do nanotubo. As diferenças entre os dois termostatos para o segundo esquema de DM não ficam evidentes, para a razão RT 100% o que nos permite escolher indistintamente qualquer um dos dois termostatos. No entanto escolhemos o termostato de velocidade de reescalonamento pelos resultados encontrados na referencia 20, onde este termostato mostra maior estabilidade e permite uma simulação sem deformações fictícias dos nanotubos.

No caso do estiramento de nanotubos de Carbono até a sua ruptura (Fig.4.), observamos que com o esquema dois da DM o sistema com a razão RT% no valor de 100%, os dois termostatos não provocam diferenças (qualitativas) na descrição da elasticidade do nanotubo.

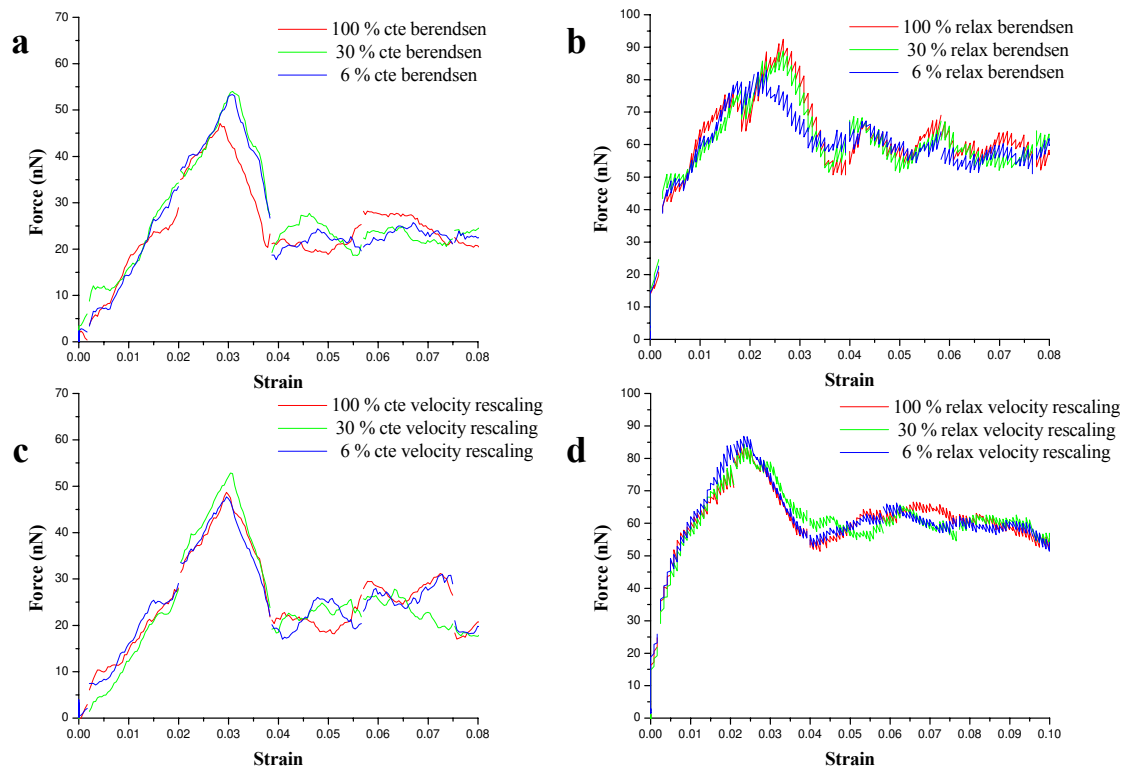


Figura 4: Gráfico de Força vs. Strain.

Comparação da resposta mecânica no processo de estiramento do SWNT em função da razão RT%
a) SWNT com estiramento constante de 5 m/s e o termostato Berendsen , b) SWNT com estiramento de 0.05 Å e termalização de 50 ps e termostato Berendsen, c) SWNT com estiramento constante de 5 m/s e o termostato de reescalonamento de velocidade, d) SWNT com estiramento de 0.05 Å e termalização de 50 ps e termostato reescalonamento de velocidade

Os resultados anteriores nos permitem escolher a DM no regime do esquema dois com o termostato de reescalonamento de velocidade com a razão RT% de 100 %.

Realizamos o estudo comparativo de resistência à tração por compressão e estiramento dos nanotubos preenchidos com fulerenos C₆₀, adamantano e diamantano.

A figura 5 mostra as diferenças dos materiais testados submetidos a uma tração de deformação que provoca o colapso da estrutura. Observamos que a força necessária para comprimir as estruturas híbridas até provocar a sua ruptura, aumenta quando o nanotubo está preenchido com fulerenos e diamantano, no entanto diminui para o caso do nanotubo preenchido com adamantano.

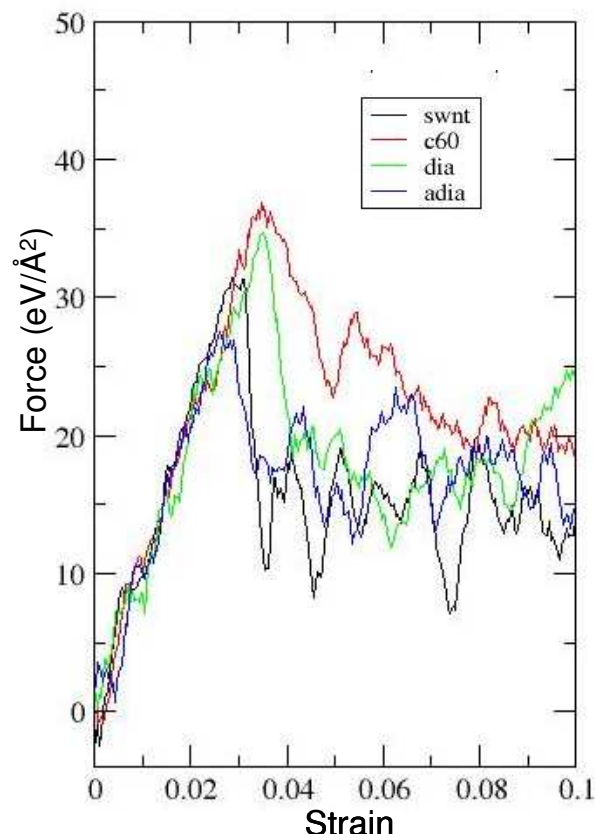


Figura 5: Gráfico de Força vs. Strain.

Descrição da deformação sobre tração de compressão do nanotubo de carbono vazio (linha preta), nanotubo de carbono preenchido com C_{60} (linha vermelha), nanotubo de carbono preenchido com adamantano (linha azul) e nanotubo de carbono preenchido com diamantano (linha verde). Com taxa de termostato RT% de 100% e termostato de rescalonamento de velocidade.

A figura 6 mostra o resultado da tração de estiramento dos nanotubos de carbono preenchidos com os diferentes materiais. Na análise do processo de estiramento dos nanotubos observamos que:

No regime elástico todos os materiais apresentam semelhanças, mas é no regime plástico e até a ruptura do nanotubo onde aparecem as diferenças. Na figura 6, ao comparar os materiais híbridos com o nanotubo de carbono vazio, podemos observar que o nanotubo de carbono preenchido com fulerenos C_{60} é o único que mostra um aumento na resistência a tração de estiramento, aumentando a capacidade plástica sem modificar a elasticidade do nanotubo, o que não acontece para o caso dos nanotubos preenchidos com diamantano e adamantano.

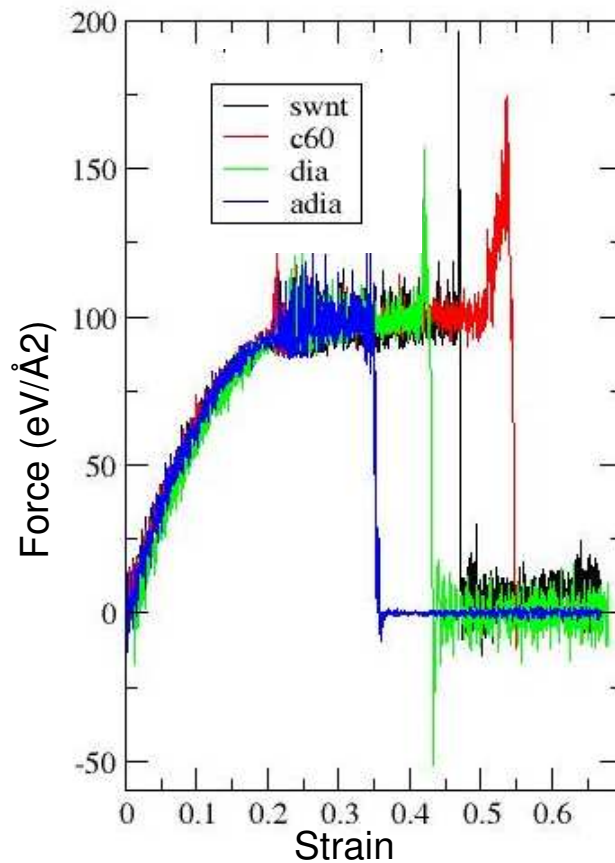


Figure 6: Gráfico de Força vs. Strain.

Descrição da deformação sobre tração de estiramento do nanotubo de carbono vazio (linha preta), nanotubo de carbono preenchido com C_{60} (linha vermelha), nanotubo de carbono preenchido com adamantano (linha azul) e nanotubo de carbono preenchido com diamantano (linha verde). Com taxa de termostato RT% de 100% e termostato rescalonamento de velocidade.

6.2.3 Conclusões

A partir dos resultados teóricos obtidos em nossas simulações podemos concluir que:

Para o caso da compressão

A presença de C_{60} e diamantano encapsulados em nanotubos de carbono aumenta a força de dobramento do SWNT.

E no caso do estiramento

A inserção de diamondóides em nanotubos de carbono diminuem sua resistência à tração de esticamento. No entanto moléculas de C_{60} conseguem aumentar a resistência do sistema híbrido encapsulado à tração de esticamento do SWNT.

Estes resultados nos levam a conclusão de que o aumento ou diminuição da resistência a tração em um nanotubo de carbono preenchido depende especificamente do material utilizado na formação da estrutura híbridas. Não é possível concluir de maneira conclusiva como o preenchimento dos CNT com diamondóides afetam suas propriedades mecânicas. Parece que dependendo do tipo de diamondóides podemos melhorar ou piorar o desempenho nos limites de ruptura ao estiramento/compressão. Mais estudos se fazem necessários para esclarecer esses aspectos. Estudos nessa direção estão em andamento.

Bibliografia

- ¹ A. Dalton, S. Collins, J. razal, E. Munoz, V.H. Ebron, B. G. Kim, J. N. Coleman, J P. Ferraris, Ray H Baughman, Journal of Material Chemistry **14**, 1 (2004).
- ² R. Ruoff, D. C. Lorents, Carbon **33**, 925 (1995).
- ³ J. Tersoff, Physical Review B **46**, 15546 (1992).
- ⁴ M.M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, Nature **381**, 678 (1996).
- ⁵ E.W. Wong, P.E. Sheehan, C. M. Lieber, Science **277**, 1971 (1997).
- ⁶ P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, W.A. de Heer, science **283**, 1513 (1999).
- ⁷ A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M.M.J. Treacy, Physical Review B **58**, 14013 (1998).
- ⁸ F. Li , H. M. Cheng, S. Bai, G. Su, M. S. Dresselhaus, Applied Physics Letters **77**, 3161 (2000).
- ⁹ H. D Wagner, O. Lourie, Y. Feldman, R. Tenne, Applied Physics Letters **72**, 188 (1998).
- ¹⁰ M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Rouff, Physical Review Letters **84**, 5552 (2000).
- ¹¹ R. S. Rouff, D. Qian, W.K. Liu, Physique **4**, 993 (2003).
- ¹² B. I. Yakobson, M.P. Campbell, C. J. Brabec, J. Bernholc, Computation Matter Science **8**, 341 (1997).
- ¹³ M. Sammlkorpi, A. V. Krashennnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, K. Kaski, Physical Review B **71**, 169906 (2005).
- ¹⁴ B.I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc, Physical Review Letters **76**, 2511 (1996).
- ¹⁵ P. Jaroenapibal, S. B. Chikkannanavar, D. E. Luzzi, S. Evoy, Journal of Applied Physics **98**, 044301 (2005)
- ¹⁶ B. Ni, S.B. Sinnott, P.T. Mikulski, J.A. Harrison, Physical Review Letters **88**, 205505 (2002).
- ¹⁷ K. Mylvaganam, L.C. Zhang, Carbon **42**, 2025 (2004).
- ¹⁸ H. Trotter, R. Phillips, B. Ni, Y. Hu, S.B. Sinnott, P. T. Mikulski, J. A. Harrison, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **5**, 536 (2005).
- ¹⁹ S.J. Heo, S.B. Sinnott, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **7**, 1518 (2007).
- ²⁰ B-W Jeong, J-K Lim, S. B. Sinnott, Applied Physics Letters **90**, 023102 (2007).
- ²¹ H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).
- ²² No rescalonamento de velocidades as velocidades das particulas são escolhidas aleatoriamente entre (-0.5, 0.5) e rescalonadas a uma temperatura escolhida, pela relação:

$$\frac{3}{2} Nk_B T = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2$$

No sistema dinâmico, as velocidades são escaladas continuamente para manter a temperatura constante.

- ²³ N. Chopra, L. Benedict, V. Crespi, M. Cohen, S. Louie, A. Zettl, Nature (London) **377**, 135 (1995); R. Ruoff and D. Lorents, Bulletin American Physics Society **40**, 173 (1995).

Capítulo 7

Conclusões Gerais

7.1 Predição de fases ordenadas de fulerenos encapsulados em Nanotubos de Carbono

Utilizando o modelo atômico, realizamos o estudo extensivo do encapsulamento de fulerenos em SWCNT- armchair e zig-zag. A inserção espontânea de fulerenos no modelo atômico mostrou que a *chiralidade* natural de sistemas simétricos, proposta inicialmente no modelo de esferas rígidas e o modelo contínuo de minimização de energia da configuração molecular do C_{60} , confinadas em um cilindro contínuo, é também observada para o caso do C_{60} e feita extensiva para fulerenos não esféricos como o C_{70} e C_{78} .

Para as ordenações lineares, nosso estudo mostra que efetivamente existe um diâmetro mínimo de nanotubo que pode encapsular o fullereno C_{60} sem deformação da molécula e/ou do nanotubo. E que o Campo de Força Universal. (UFF *universal force field*) consegue descrever o sistema estudado, mostrando que as distâncias intermoleculares entre fullereno-parede do nanotubo e fullereno-fullereno determinadas experimentalmente são reproduzidas na simulação de dinâmica molecular.

No caso dos fulerenos C_{70} e C_{78} as simulações mostram os mesmos padrões de ordenamento observados experimentalmente na difração de raios X. Este resultado evidencia que as ordenações *standing* ou *lying* só dependem do diâmetro do tubo

Conformações helicoidais e fases achirais moleculares no caso do fullereno C_{60} foram observadas com o aumento do diâmetro do tubo. Para os fulerenos C_{70} e C_{78} , apesar das desordens locais, provocadas pela assimetria das moléculas as fases moleculares helicoidais também foram observadas.

7.2 Estudo atomístico do encapsulamento de diamondóides em nanotubos de carbono

No estudo atomístico de dinâmica molecular identificamos fases moleculares no encapsulamento dos diamondóides em nanotubos de carbono *armchair*. Os diamondóides apresentam a formação de fases moleculares, similares as observadas para o C₆₀.

No entanto fases *achirais* não foram observadas para os valores de diâmetro investigados.

A funcionalização do diamantane melhora o empacotamento e favorece a formação de fases *chirais*.

Polímeros também podem ser encapsulados e formam camadas cilíndricas na parede interna do SWNT

7.3 Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono (zig-zag) preenchidos com pequenos fulerenos

O trabalho em suas conclusões mostra que a presença dos fulerenos C₂₀ e C₃₀ podem efetivamente mudar as características eletrônicas do nanotubo.

C₃₀ como dopante tipo *p*-

C₂₀ como dopante tipo *n*-

No entanto os níveis eletrônicos do C₃₀ podem atuar como armadilha de eletrons.

No caso do sistema C₂₀C₃₀@(13,0), presença dos dois fulerenos no nanotubo (13,0) leva a superposição das características individuais de cada fullereno. A propriedade do C₂₀ de fornecer estados localizados na banda de condução, levando a nível de Fermi até a borda da banda de condução e no caso do C₃₀ fornecendo novos estados localizados na banda do gap perto da borda da banda de valencia, produz um encolhimento do gap. Onde o peapod pode trabalhar como uma junção *pn*.

7.4 Propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono

A partir dos resultados teóricos obtidos nas simulações de Dinâmica Molecular mostram que no caso da compressão a presença de C₆₀ e diamantano encapsulados em nanotubos de carbono aumenta a força de dobramento do SWNT.

E no caso do estiramento, a inserção de diamondóides em nanotubos de carbono diminuem sua resistência à tração de esticamento. No entanto moléculas de C_{60} conseguem aumentar a resistência do sistema híbrido encapsulado à tração de esticamento do SWNT.

Estes resultados mostram que o aumento ou diminuição da resistência a tração em um nanotubo de carbono preenchido depende especificamente do material utilizado na formação da estrutura híbridas. Não é possível concluir de maneira definitiva como o preenchimento dos CNT com diamondóides afetam suas propriedades mecânicas. Parece que dependendo do tipo de diamondóides podemos melhorar ou piorar o desempenho nos limites de ruptura ao estiramento/compressão. Mais estudos se fazem necessários para esclarecer esses aspectos.