

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física ‘Gleb Wataghin’

Dissertação de Mestrado

Estrutura e Dinâmica de Nanofitas de Carbono

Bruno Vieira da Cunha Martins

Orientador: Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Pablo Zimmermann Coura

Prof. Dr. Varlei Rodrigues

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

Fevereiro 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

M366e	Martins, Bruno Vieira da Cunha Estrutura e dinâmica de nanofitas de carbono / Bruno Vieira da Cunha Martins. -- Campinas, SP : [s.n.], 2006.
	Orientador: Douglas Soares Galvão. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".
1	1. Simulação computacional. 2. Nanoestruturas de carbono.
2	3. Dinâmica molecular. I. Galvão, Douglas Soares.
3	II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb
4	Wataghin". III. Título.
	5 (vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Structure and dynamics of carbon nanobelts
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Computational simulations
 2. Carbon nanostructures
 3. Molecular dynamics
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em física
- **Banca examinadora:**

Prof. Douglas Soares Galvão
Prof. Pablo Zimmermann Coura
Prof. Varlei Rodrigues
- **Data da defesa:** 22.02.2006



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **BRUNO VIEIRA DA CUNHA MARTINS – RA 970326**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 22/02/2006.

COMISSÃO JULGADORA:

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

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

Prof. Dr. Pablo Zimmermann Coura – Depto. Física/ICE/UFJF

Agradecimentos

Gostaria de fazer alguns agradecimentos:

- ao Fernando Sato, grande amigo e mestre que me orientou no árduo mas recompensador caminho do Linux;
- ao Prof. Douglas Galvão pela orientação, pelo apoio e pelo suporte excepcional;
- ao Vitor Coluci pela grande ajuda;
- ao grande mestre Prof. Richard Landers, orientador de vida;
- aos professores Sérgio Legoas e Sócrates Dantas pelas discussões sobre o método;
- aos amigos William Moreira, Alexandre Pancotti, Gustavo Viana, Gustavo Rodrigues, Gustavo Bruneto, Marcelo Ratão Carazzolle, Alexandre Abdalla, Bianca Rizzo, Giovana Gadioli, Felipe Arretche, Myriano Henriques, Teresinha Fazan e Rita Vinhas;
- ao CNPQ pelo apoio financeiro desse trabalho;
- ao pessoal da CPG: Super Cássia, Prof. Kleinman, Maria Ignez e Armando
- à comunidade do software livre em especial aos desenvolvedores do Slackware Linux e do Debian;
- aos meus pais, Nícia e Agapito;
- e claro à minha linda, Ana Paula, a patroa.

Resumo

Apresenta-se neste trabalho um estudo teórico baseado em uma nova família de nanoestruturas de carbono, as chamadas nanofitas de carbono. Estas consistem em fitas delgadas de grafeno com a singular característica de possuírem uma conformação de equilíbrio na forma espiral, a qual pode ser mais estável que a conformação planar, viabilizada pelo delicado equilíbrio de forças entre a interação de van der Waals e a tensão elástica gerada pelo empenamento. Sua proximidade topológica com as nanoespirais, das quais foram inspiradas, permite o estabelecimento de paralelos estruturais e funcionais que orientam o trabalho.

Os métodos de cálculo consistem em mecânica e dinâmica molecular clássicas utilizando o campo de força reativo de Brenner. O modelo, construído de acordo com princípios quânticos incorporados de forma paramétrica, permite a descrição da formação e quebra de ligações químicas a partir de informações sobre o ambiente onde o átomo está inserido.

As simulações indicam a viabilidade da obtenção de espirais a partir de fitas para baixas temperaturas, o que em princípio permite que estas substituam as nanoespirais em suas aplicações como nanoatuadores. A possibilidade de formação de anéis a partir de condições geométricas especiais também é explorada. A diversidade topológica e a viabilidade de obtenção de estruturas diferenciadas em função da temperatura constituem propriedades únicas com um potencial de aplicação no desenvolvimento de nanoestruturas de formato variável. Em relação às nanoespirais, o trabalho soluciona o problema da formação de estruturas cônicas em processos dinâmicos.

Abstract

This work presents a theoretical study based on a novel family of carbon nanostructures, the carbon nanobelts. These structures consist in narrow graphene stripes having the spiral form as one of its equilibrium configurations, which may be more stable than the planar conformation. This stability condition is determined by a delicate balance between the van der Waals interactions and the elastic tension generated by the bending. Its topological proximity with the nanoscrolls, from which they were inspired, allows the obtention of their common structural and functional features.

The calculation methods consist in classical molecular mechanics and dynamics using the reactive Brenner forcefield. The model, constructed in accordance with quantum principles incorporated in a parametric form, allows the description of formation and broken of chemical bonds from the informations about the environment where the atoms are inserted.

The simulations point to the viability of obtention of spirals from belts at low temperatures, what in principle allows the substitution of nanoscrolls in its applications as nanoactuators. The possibility of formation of rings from special geometric conditions is explored. The topological diversity and the viability of obtention of differentiated structures as a function of the temperature constitute unique properties with a potential application in the development of variable shape nanostructures. In relation to nanoscrolls, this work solves the problem of formation of conical structures in dynamical processes.

Sumário

1	Introdução	3
1.1	Propostas de Síntese e Trabalhos experimentais	5
1.2	Motivação e Proposta de Trabalho	8
2	Simulações de Sistemas Moleculares	9
2.1	Introdução	9
2.2	A Dinâmica Molecular	12
2.2.1	Fundamentos	12
2.2.2	A Função Energia Potencial	16
2.2.3	O Campo de Força CHARMM	17
2.3	O Campo de Força Reativo	19
2.3.1	Introdução	19
2.3.2	O Pseudopotencial Químico	20
2.4	A Parametrização Empírica	24
2.5	Principais Parametrizações	30
2.5.1	A Formulação de Tersoff	31
2.5.2	A formulação de Brenner	33
2.6	O Termo de Lennard-Jones	34
2.7	A Energia de Equilíbrio do Grafite	35
3	Análises de Nanofitas de Carbono via Métodos Clássicos	37
3.1	Introdução	37
3.2	Modelo de Interações e Análise Estrutural	38
3.2.1	Variação da energia com o raio interno	39
3.2.2	A Superfície de Energia Potencial	42
3.2.3	Relação Energética entre Espirais e Anéis	43
3.2.4	Preferência de Direção de Enrolamento	44

3.3	Estudos de Dinâmica Molecular	46
3.4	Aproximação das regiões de equilíbrio	47
3.4.1	Influência da temperatura na estabilidade de fitas empenadas	49
3.4.2	Formação de estruturas organizadas tipo espiral a partir de planos	52
3.4.3	Estudo sobre a obtenção de anéis a partir de fitas curtas	58
3.4.4	Formação de espirais perfeitas a partir de planos	63
3.5	Interação de nanofitas com nanotubos	65
3.6	Interação de nanofitas com água	66
3.7	Estudo sobre a formação de cones a partir de espirais	69
4	Discussão e Conclusões	74
4.1	Potencial de Brenner	74
4.2	Nanofitas	74
4.3	Cálculos de Mecânica Molecular	75
4.4	Dinâmica molecular para fitas longas	75
4.5	Dinâmica molecular para fitas curtas	76
4.6	Obtenção de espirais perfeitas	77
4.7	Simulações com Argônio para fitas curtas	77
4.8	Estudo sobre a formação de cones em nanoespirais	78
4.9	Conclusões Finais	78

Capítulo 1

Introdução

A possibilidade da síntese de nanotubos de carbono [1] constituiu um dos principais avanços na pesquisa em estruturas de escala nanométrica. Suas características eletrônicas e mecânicas não-usuais tornaram-no um elemento de grande importância no novo cenário em construção da nanotecnologia. Tamanha versatilidade contrasta com a simplicidade de sua estrutura, topologicamente obtida através do enrolamento de um ou mais planos de grafeno de acordo com um eixo de simetria comum. Este conceito de nanoestruturas derivadas de planos de grafeno é a inspiração para a proposta de uma nova classe de objetos de carbono conhecidos pelo nome de nanoespirais [2, 3, 4].

Assim como os nanotubos, nanoespirais (figura 1.1) possuem forma aproximadamente cilíndrica. A diferença entre ambos reside no fato de que nanoespirais não possuem ligações em suas bordas, consistindo em estruturas abertas. Seu volume interno por consequência é variável, e a mobilidade proporcionada pela liberdade das bordas permite a adaptação aos mais variados intercalantes. Esta característica é única dentre as nanoestruturas de carbono e constitui uma grande vantagem em aplicações que requerem sistemas com conformação variável. Neste sentido, destacam-se as possibilidades na adsorção, na resistência elástica, devido à possibilidade de resposta à pressão via reorganização geométrica, e na eletroatuação através das alterações mecânicas induzidas pela injeção de carga [4]. Enquanto a viabilidade da primeira proposta ainda encontra-se em fase de discussão [5], a última se afigura como uma possibilidade real, contando inclusive com propostas de aplicação na construção de músculos artificiais [4].

Apesar de sua flexibilidade, nanoespirais consistem em estruturas estáveis quando em sua conformação de equilíbrio. Esta estabilidade provém de um delicado equilíbrio entre duas forças: a interação atrativa de van der Waals entre planos adjacentes das diversas camadas da espiral e a interação restituidora elástica gerada pelo tensionamento da estrutura devido ao seu enrolamento. A dependência da primeira com a área sobreposta induz o sistema a buscar conformações que maximizem tal sobreposição entre planos adjacentes, o que justifica a conformação espiral. Esta possui

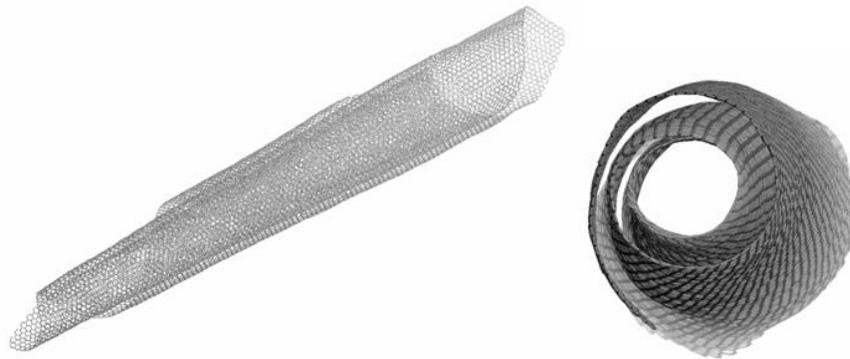


Figura 1.1: Nanoespirais em forma cônica [4]

a peculiar característica de possuir energia total inferior à do plano, consistindo portanto em uma estrutura de grande estabilidade.

Estruturas que se encontrem no limite em que a relação comprimento-largura torna-se muito grande (pelo menos 10 vezes) recebem o nome particular de nanofitas. Estas consistem em estruturas delgadas com propriedades mecânicas e eletrônicas particulares que sugerem aplicações em ramos diversos. Neste sentido, pode-se salientar os recentes esforços no desenvolvimento de técnicas de síntese [6] que possibilitaram a obtenção de nanofitas baseadas em óxidos semicondutores: ZnO, SnO, InO, CdO e GaO, os quais possuem grande potencial em aplicações em nanodispositivos eletrônicos. Aplicações em fotônica e optoeletrônica também são sugeridas a partir de nanofitas de prata [7] e as propriedades mecânicas dos compostos de ZnO são utilizadas para a construção de nanoalavancas para a microscopia de força atômica [8].

Diante do grande número de possibilidades em nanofitas, este trabalho concentra-se apenas naquelas obtidas a partir do carbono, estruturas com hibridização do tipo sp^2 derivadas do grafite. O interesse provém principalmente do sucesso das aplicações com os nanotubos de carbono e das dificuldades relacionadas ao processo de síntese das nanoespirais. Estas decorrem principalmente da utilização no processo de grafite pirolítico altamente orientado e de grande pureza, um material de difícil obtenção e de alto valor agregado que inviabiliza as propostas de utilização em larga escala para aplicações tecnológicas. Neste sentido torna-se interessante o desenvolvimento de uma estrutura que mantenha as principais características estruturais e funcionais das nanoespirais mas que a princípio possa ser obtida a partir de métodos usuais de síntese polimérica [9] [10]. Deve-se notar, entretanto, que apesar deste interesse imediato, as pesquisas com este composto tanto em nível teórico quanto experimental encontram-se ainda em um nível preliminar.

Apesar da origem diretamente relacionada às nanoespirais, nanofitas de carbono possuem pro-



Figura 1.2: Exemplos de Nanofitas em sua forma espiral.

priedades particulares, possíveis apenas devido à sua relação de dimensões, onde o comprimento é muito maior que a largura. Destaca-se principalmente sua versatilidade geométrica que lhe permite assumir diferentes conformações em função tanto de sua geometria plana original quanto de sua relação com o ambiente, no caso pressão e temperatura. Este tipo de propriedade não pode ser encontrada em nanoespirais pelo fato destas possuírem uma grande rigidez estrutural intrinsecamente relacionada às suas dimensões. A possibilidade de conversão de estruturas simples de carbono em padrões complexos pode portanto ser de interesse tecnológico no desenvolvimento de nanodispositivos de geometria variável.

1.1 Propostas de Síntese e Trabalhos experimentais

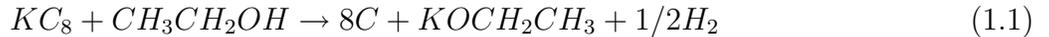
As metodologias para a obtenção de nanoespirais e nanofitas são variadas. A síntese de nanorolos já se encontra em um nível razoavelmente bem fundamentado, utilizando o grafite pirolítico como matéria-prima e fontes externas de energia para induzir o enrolamento. Já a síntese de nanofitas encontra-se em um estágio preliminar sem uma metodologia unificada de obtenção.

A observação de estruturas enroladas baseadas em grafeno remete ao trabalho original de Bacon [2] que em 1960 descreve a existência dos chamados "Graphite Whiskers" ou agulhas de grafite. O método utilizado consiste na aplicação de uma corrente contínua através de um arco voltaico em uma matriz de grafite sob uma pressão de argônio de 92 atm, atingindo uma temperatura de 3900 K na amostra. Neste trabalho, o autor reporta a obtenção de uma grande variedade de formas incluindo hélices e redes interconectadas com comprimentos de até 5 cm e larguras de $0.01 \mu\text{m}$ a $200 \mu\text{m}$.

O termo nanoespirais surge apenas em um trabalho recente de Lavin e Tomanek [11] onde propõe-se a conversão entre nanoespirais e nanotubos multicamadas através do chamado efeito de "zipping". Este consiste na propagação de ligações entre átomos de carbono sp^2 ao longo de um defeito, região onde existem átomos com valência incompleta nas bordas. No caso da nanoespiral,

o defeito seria a borda livre da folha de grafeno. Esta suposição indica para uma possibilidade de síntese de nanotubos a partir de nanoespirais.

A possibilidade de obtenção de nanoespirais a partir de uma rota de síntese bem fundamentada é exposta em dois trabalhos desenvolvidos de modo independente por Shioyama [3] e Viculis [12]. O método utilizado consiste na exfoliação de uma matriz de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) através da intercalação de Potássio entre as folhas de grafeno. A adição de etanol produz uma reação altamente exotérmica:



A solvatação dos íons de potássio aumenta a distância entre folhas de grafeno, diminuindo a intensidade da interação de Van der Waals. Isto associado à liberação de gás hidrogênio permite a exfoliação do grafite e o isolamento de folhas de grafeno. A energia necessária ao empenamento das folhas provém da energia liberada na reação (altamente exotérmica) no caso de Shioyama ou de uma fonte externa de ondas de choque (sonicador) no caso de Viculis. Neste último, ondas com potência de 500 W pelo período de uma hora geram uma produção eficiente de rolos com um aproveitamento de 80%, enquanto que a não utilização da sonicação reduz a eficiência para apenas 10%. Esta rota mostra-se portanto como um caminho confiável para a obtenção destas estruturas. A alta potência utilizada no experimento pode ser justificada pela altura da barreira de potencial envolvida no enrolamento [4]. Esta, com uma altura de aproximadamente $0.2 eV$ por átomo iria requerer uma temperatura em torno de 1000 K para propiciar o enrolamento.

Duas fortes indicações da possibilidade de interconversão entre nanoespirais e nanotubos são os experimentos realizados por Ruland [13] e por Kang [14]. O primeiro descreve a obtenção de nanoespirais utilizando a mesma técnica de síntese de nanotubos multicamada, no caso a decomposição catalítica do ferro. As análises por difração de elétrons e microscopia eletrônica indicam claramente a presença destas estruturas. O segundo expõe a obtenção de nanotubos multicamada a partir de uma rota de síntese muito semelhante à exposta acima, utilizando novamente o grafite pirolítico como substrato. A diferença entre os experimentos está na adição de água a baixa temperatura ($0^\circ C$) na etapa da reação exotérmica, o que provavelmente induz a formação das ligações entre as pontas das folhas de grafeno empenadas.

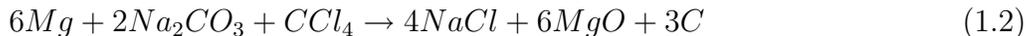
Apesar de constituir um caminho seguro para a síntese de nanorolos, estas metodologias possuem o inconveniente de necessitarem do uso do grafite pirolítico altamente orientado, uma dificuldade técnica considerável uma vez que este é um material de difícil obtenção e de custo elevado. A viabilização da produção em larga escala é, como já exposto, a motivação para a busca de novas soluções que possam manter as qualidades da nanoespiral, mas também agregar elementos como

facilidade de síntese e baixo custo de produção.

Propostas para a obtenção de nanofitas são variadas e muito recentes. Basicamente quatro linhas de síntese são exploradas, sendo entretanto os resultados ainda incipientes.

A primeira de Savan et al. [15] e Lin et al. [16] propõe que nanofitas com comprimentos de até $6\ \mu\text{m}$ podem ser obtidos a partir de deposição utilizando o método ECR-CVD (electron-cyclotron resonance), uma variação do CVD convencional, utilizando metais como Fe, Co, Ni como catalisadores e o gás CH_4 como fonte de átomos de carbono. A temperatura de reação de 425°C é baixa e viabiliza aplicações em larga escala. Nota-se a grande semelhança deste método com os utilizados para a síntese de nanotubos [17].

A segunda, proposta por Liu et al. [9], é a síntese a partir do método de "Medial Reduction", o qual utiliza Na_2CO_3 e CCl_4 como fontes de carbono e Mg como um redutor. A reação ocorre a uma temperatura de 500°C :



O resultado é a produção de fitas muito longas ($1\ \mu$), compostas por planos de carbono sobrepostos.

A terceira, proposta por Gutierrez et al. [18], é a obtenção de nanofitas a partir de um maço de nanotubos de camada única obtidos por arco voltaico. A coalescência destes tubos ocorrida entre as temperaturas de 1400°C e 1800°C implica na produção de nanotubos multicamada, gerados por uma maciça reorganização de ligações químicas. À temperatura de 2200°C , a oscilação térmica induz a aproximação das paredes internas, as quais interagindo via van der Waals colapsam, dando origem a camadas sobrepostas de fitas planas encapsuladas pela parede mais externa que preserva a forma tubular. Nanofitas deste tipo possuem de 4 nm a 20 nm de largura. A abertura da camada externa propicia a obtenção de fitas perfeitamente planas como as utilizadas como condições iniciais para alguns cálculos neste trabalho.

A quarta e mais importante envolve a grande semelhança estrutural existente entre nanofitas poliméricas com nanofitas de grafeno. Neste sentido processos de síntese polimérica poderiam a princípio possibilitar a construção de nanofitas estreitas (2 ou 3 anéis aromáticos de largura - 0.23 nm por anel) e de grande comprimento. O processo descrito por Kawase et al. [10] envolve a síntese do cíclico 6-9 parafenilenoacetileno, um composto de carbono com hibridização sp^2 em forma de fita capaz de dar origem a anéis e a complexos de camadas sobrepostas. As fitas obtidas possuem comprimento da ordem de 10 nm e largura de 2 anéis aromáticos, constituindo estruturas muito semelhantes às utilizadas neste trabalho. As possibilidades desta metodologia ainda não foram completamente exploradas.

1.2 Motivação e Proposta de Trabalho

O estudo realizado neste trabalho tem como objetivo inicial a reprodução dos padrões estruturais das nanoespirais em nanofitas estabelecendo paralelos estruturais e funcionais. A motivação, como anteriormente exposta, envolve as dificuldades relacionadas à síntese de nanoespirais e a aparente possibilidade da síntese de nanofitas poder ser realizada a partir de métodos químicos convencionais, o que viabilizaria a produção em larga escala. Por outro lado, além da conformação espiral, características peculiares das fitas permitem seu acesso a certas configurações inacessíveis às nanoespirais, no caso anéis de grafeno e estruturas do tipo carbono vítreo. A análise das condições que envolvem a obtenção de cada uma destas estruturas é o objetivo principal do trabalho.

O estudo dividido em duas fases baseia-se exclusivamente em cálculos de mecânica e dinâmica molecular utilizando o potencial reativo de Brenner [19] e o potencial CHARMM [20] para cálculos em meio aquoso. A primeira fase, baseada em cálculos de mecânica molecular, é destinada à determinação de algumas propriedades estruturais como altura da barreira de potencial e raio crítico para o enrolamento. Estes resultados possuem como objetivo principal o mapeamento do problema e o direcionamento dos cálculos de dinâmica molecular. Estes, por sua vez, constituem a segunda fase, a qual possui quatro objetivos principais:

- provar que fitas longas não respondem da mesma forma que nanoespirais à aplicação de uma fonte externa de ondas de choque, um dos elementos principais do método de síntese das últimas;
- demonstrar que devido às baixas energias da barreira de potencial, as fitas podem dar origem a estruturas organizadas formadas por sobreposição de planos em uma forma semelhante à organização de espirais;
- obter a partir de certas condições especiais de dimensões e temperatura estruturas em formato de anel;
- determinar o comportamento das fitas quando submetidas a certas condições especiais como imersão em água e inserção no interior de um tubo. Ambos os métodos possuem como objetivo a estabilização e ordenação da estrutura final.

Além dos resultados com nanofitas, um resultado de interesse envolvendo os padrões geométricos não-usuais de nanoespirais obtido de forma complementar a este estudo é apresentado ao fim do trabalho como uma forma de ilustrar a influência da geometria sobre o comportamento energético destas estruturas.

Capítulo 2

Simulações de Sistemas Moleculares

2.1 Introdução

O problema da dinâmica de sistemas atômicos e moleculares remonta aos primórdios da mecânica quântica. O estabelecimento da equação de Schrödinger como base para a descrição formal de fenômenos submicroscópicos possibilitou grandes êxitos como as soluções do espectro do átomo de Hidrogênio e do oscilador harmônico quântico. Estes, entretanto, fazem parte de uma pequena classe de problemas que podem ser resolvidos de maneira analítica com soluções exatas. Mesmo problemas muito simples como o átomo de Hélio devem ser tratados de maneira aproximada através da introdução de termos perturbativos no Hamiltoniano. Torna-se claro que a solução das dificuldades associadas à resolução de problemas de muitos corpos requer a introdução de aproximações de modo a viabilizar um tratamento analítico satisfatório.

Considerando-se um átomo de hidrogênio, sabe-se que a relação entre as massas nuclear e eletrônica é dada por $m_p/m_e = 1840$. Conclui-se portanto que a massa atômica é determinada principalmente pela massa do núcleo. Logo, a partir de uma argumentação semi-clássica, parece apropriado considerar-se que a velocidade de translação do núcleo é muito menor que a velocidade instantânea dos elétrons em sua órbita. De certa forma pode-se admitir que os elétrons movem-se sob a ação de potenciais atrativos de núcleos aproximadamente estáticos. Este argumento é a base da chamada aproximação de Born-Oppenheimer, a qual estabelece a separação dos problemas eletrônico e nuclear [21].

Nessas condições, um dado Hamiltoniano total cuja solução é dada pela equação de autovalores:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \tag{2.1}$$

pode ser separado em duas componentes que satisfazem às chamadas equações eletrônica e nuclear:

$$H_e|\phi_e\rangle = E_e|\phi_e\rangle \quad (2.2)$$

$$H_n|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (2.3)$$

definidas respectivamente pelos Hamiltonianos eletrônico (H_e) e nuclear (H_n). A forma funcional mais simples de um Hamiltoniano total de um sistema molecular arbitrário constituído de M núcleos e N elétrons, é construída como a soma de termos cinéticos e potenciais dependentes de distâncias entre elétrons ($r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$), distâncias entre núcleos ($R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$) e distâncias entre elétrons e núcleos ($r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$):

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.4)$$

Nesta equação, escrita em unidades atômicas ($m_e = \hbar = e = 1$), pode-se identificar os operadores cinéticos para coordenadas eletrônicas e nucleares e os três termos de interações eletrostáticas: interação elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo. Seguindo a prescrição da aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano eletrônico assume a forma:

$$H_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Nota-se aqui a dependência do problema eletrônico com as coordenadas nucleares através do termo de interação elétron-núcleo. Esta consiste em uma dependência paramétrica das funções de onda e das energias eletrônicas com as posições nucleares, as quais são aproximadamente fixas:

$$\phi_e = \phi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) \quad (2.6)$$

$$E_e = E_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) \quad (2.7)$$

Portanto, diferentes arranjos espaciais dos núcleos implicam em diferentes distribuições de elétrons. Por outro lado, deve-se também levar em consideração que a distribuição eletrônica possui a capacidade de influenciar a lenta dinâmica nuclear através de interações atrativas. Novamente a partir da aproximação de Born-Oppenheimer, justifica-se que para a dinâmica nuclear a influência eletrônica pode ser tomada como um valor médio sobre o Hamiltoniano eletrônico. Este termo médio somado

à repulsão nuclear compõe o Hamiltoniano nuclear:

$$H_n = - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_e(\mathbf{R}_A) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.8)$$

Esta formulação teórica veio a apresentar-se como fundamental para um desenvolvimento viável de métodos de cálculo quânticos como por exemplo o de Hartree-Fock. Estes em sua maior parte concentram-se na resolução do problema eletrônico tendo como fim o entendimento dos espectros energéticos atômicos e moleculares. Entretanto, além de consistirem em métodos extremamente complexos e com alto custo computacional, estes não possuem informação sobre a dinâmica do sistema, uma vez que a resolução autoconsistente do Hmailtoniano de Hartree-Fock possui como objetivo a determinação das configurações de menor energia.

Por outro lado, se o problema da determinação de funções de onda pudesse ser reduzido ao problema da dinâmica de partículas clássicas, a simplicidade das soluções permitiria a princípio a análise da estrutura e dinâmica de sistemas maiores e mais complexos. Essa suposição é viável e respaldada pela própria aproximação de Born-Oppenheimer através da equação (2.8). Nesta pode-se notar que a inclusão do valor médio da energia eletrônica eliminou a presença explícita de coordenadas de elétrons na dinâmica do sistema, o qual depende agora apenas das coordenadas nucleares. Os núcleos, por sua vez, podem ser aproximados por partículas clássicas pontuais no limite em que o comprimento de onda térmico de de Broglie:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B T}} \quad (2.9)$$

satisfaz a relação $\Lambda \ll a$ onde a é a distância média entre vizinhos, M é a massa atômica e T a temperatura. Isto é justificado pelo fato de que neste limite a superposição de funções de onda de átomos vizinhos é muito pequena, o que torna irrelevantes efeitos puramente quânticos de correlação eletrônica. Neste sentido, as ligações podem ser consideradas fixas e as moléculas aproximadas por sistemas massa-mola. Portanto, para massas suficientemente grandes e temperaturas suficientemente altas, o comprimento de onda assume valores cada vez menores e melhor se torna a aproximação clássica. Logo este artifício possibilita que o problema da dinâmica quântica de muitos corpos seja reduzido ao problema da dinâmica de partículas clássicas em uma superfície de energia potencial. Este simples argumento fundamenta o desenvolvimento do método de cálculo conhecido pelo nome de Dinâmica Molecular Clássica, a qual constitui a principal ferramenta utilizada neste trabalho devido principalmente à sua capacidade de lidar com grandes sistemas.

2.2 A Dinâmica Molecular

2.2.1 Fundamentos

Dado um sistema fechado composto por N partículas clássicas interagindo através de uma função energia potencial, pode-se afirmar que sua evolução temporal é determinística e regida de modo completo pelas leis da mecânica, em sua formulação Newtoniana, Lagrangeana ou Hamiltoniana. Portanto, de modo simples, o método da dinâmica molecular consiste tão somente na resolução das N equações de Newton acopladas que descrevem o sistema:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -\nabla V(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

para as coordenadas das N partículas clássicas. Todas as informações sobre as características do sistema e sobre o modelo utilizado para descrever as interações estão portanto contidas na função energia potencial $V(\mathbf{r})$. Deve-se ressaltar que esta equação é válida somente para campos potenciais onde não há a presença de forças dissipativas.

Enquanto método computacional, a dinâmica molecular deve fazer uso de um algoritmo de integração numérica para a resolução de equações diferenciais. Dentre os variados métodos existentes para este tipo de cálculo, um dos mais simples e utilizados é o chamado método de diferenças finitas, o qual, por sua vez, pode também assumir diversas formas de implementação. A mais tradicional é o chamado algoritmo de Verlet [22], um método muito simples, reversível no tempo mas com baixa precisão nos cálculos de energia. Uma forma mais sofisticada, utilizada neste trabalho, é o chamado algoritmo Preditor-Corretor na formulação de Nordsieck.

Como todo algoritmo de integração numérica, o algoritmo Preditor-Corretor assume um tempo discreto evoluindo em passos de comprimento δt . O método consiste em duas fases distintas, identificadas como fase de predição e fase de correção. A primeira é caracterizada pela expansão das quatro grandezas a serem evoluídas em séries de Taylor [23]:

$$\mathbf{r}^p(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\delta t + \frac{\mathbf{a}\delta t^2}{2} + \frac{\mathbf{b}\delta t^3}{6} + \dots \quad (2.11)$$

$$\mathbf{v}^p(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}\delta t + \frac{\mathbf{b}\delta t^2}{2} + \dots \quad (2.12)$$

$$\mathbf{a}^p(t + \delta t) = \mathbf{a}(t) + \mathbf{b}\delta t + \dots \quad (2.13)$$

$$\mathbf{b}^p(t + \delta t) = \mathbf{b}(t) + \dots \quad (2.14)$$

sendo \mathbf{r} o vetor posição, \mathbf{v} o vetor velocidade, \mathbf{a} o vetor aceleração e \mathbf{b} um vetor auxiliar sem significado físico definido. Este consiste na primeira derivada da aceleração em relação ao tempo e possui valor inicial nulo. As expansões não possuem informação alguma sobre o modelo, uma vez que a função energia potencial não é envolvida nestes cálculos. Estas portanto constituem as chamadas grandezas preditas uma vez que descrevem apenas de maneira grosseira o comportamento da partícula se deslocada para um estado imediatamente próximo do estado atual. A partir da equação (2.10) pode-se obter um segundo valor para a aceleração:

$$\mathbf{a}^c = -\frac{1}{m}\nabla V(r) \quad (2.15)$$

onde o potencial é calculado para as posições no tempo t . Inicia-se aqui a segunda fase onde estas acelerações são comparadas com aquelas calculadas via série de Taylor, de modo a fornecer o parâmetro de correção:

$$\Delta\mathbf{a}(t + \delta t) = \mathbf{a}^c(t + \delta t) - \mathbf{a}^p(t + \delta t) \quad (2.16)$$

que irá corrigir as grandezas obtidas na fase de predição:

$$\mathbf{r}^c(t + \delta t) = \mathbf{r}^p(t + \delta t) + c_0\Delta\mathbf{a}(t + \delta t) \quad (2.17)$$

$$\mathbf{v}^c(t + \delta t) = \mathbf{v}^p(t + \delta t) + c_1\Delta\mathbf{a}(t + \delta t) \quad (2.18)$$

$$\mathbf{a}^c(t + \delta t) = \mathbf{a}^p(t + \delta t) + c_2\Delta\mathbf{a}(t + \delta t) \quad (2.19)$$

$$\mathbf{b}^c(t + \delta t) = \mathbf{b}^p(t + \delta t) + c_3\Delta\mathbf{a}(t + \delta t) \quad (2.20)$$

Nota-se aqui a presença dos coeficientes de Nordsieck (c_0, c_1, c_2, c_3), que constituem parâmetros previamente escolhidos de modo a fornecer a melhor relação entre estabilidade e acurácia [24]. Em comparação com o método de Verlet, onde as posições são evoluídas em uma única fase, a separação em duas fases do método Preditor-Corretor propicia vantagens em relação a estabilidade da dinâmica, condição importante para simulações de tempos longos [23]. Apesar de não ser reversível no tempo como o método de Verlet, o que consiste em uma de suas principais deficiências, o método Preditor-Corretor é utilizado neste trabalho devido à sua precisão no cálculo da energia, essencial para aplicações utilizando o potencial reativo.

A sistemática desenvolvida até aqui soluciona a dinâmica do sistema para condições ideais de isolamento onde a energia total é conservada. Esta abordagem corresponde ao chamado ensemble microcanônico da mecânica estatística e sua extrema simplicidade torna-o insuficiente para a análise de sistemas que pretendam reproduzir condições que envolvam interação com o ambiente. O fato de o sistema encontrar-se distante do limite termodinâmico devido ao reduzido número de partículas quebra a equivalência dos ensembles e impede uma definição precisa da temperatura, a qual pode

ser rigorosamente definida apenas em termos de um reservatório térmico. Este é o argumento que motiva a implementação do chamado ensemble canônico, o qual consiste no acoplamento de um banho térmico ao sistema em questão. O banho térmico encontra-se por definição no limite termodinâmico e possui a propriedade de definir a chamada temperatura termodinâmica do sistema. Esta difere da temperatura cinética da partícula, que é definida através do princípio da equipartição da energia em termos de sua energia cinética K [25]:

$$T_{cin} = \frac{2K}{N_f k_B} \quad (2.21)$$

Nesta expressão, N_f é o número de graus de liberdade e k_B a constante de Boltzmann. A temperatura termodinâmica passa então a ser definida como o valor médio sobre o ensemble da energia cinética do sistema:

$$T = \frac{2\langle K \rangle}{N_f k_B} \quad (2.22)$$

Estas definições permitem o estabelecimento de métodos computacionais de reprodução do ensemble canônico, os chamados termostatos. Estes baseiam-se principalmente no controle da temperatura termodinâmica via atuação sobre a temperatura cinética de cada partícula através de um reescalamiento de velocidades. Deve-se destacar que a maior parte dos métodos reproduz o ensemble canônico apenas de forma grosseira, o grau de precisão da reprodução sendo inversamente proporcional à velocidade do algoritmo. Dentre os modos de implementação, o mais simples e intuitivo é baseado em uma razão de velocidades:

$$\left(\frac{\mathbf{v}'(t)}{\mathbf{v}(t)} \right)^2 = \frac{T}{T_{cin}} \quad (2.23)$$

onde $\mathbf{v}'(t)$ é a velocidade corrigida no instante t e $\mathbf{v}(t)$ é a velocidade original calculada pelo integrador no mesmo instante. A temperatura T é a chamada temperatura termodinâmica alvo, a qual é fixada como condição inicial para o reservatório, atuando como referência para a atualização de velocidades do sistema. Apesar de muito simples este método possui o grave defeito de atuar sobre as velocidades de uma forma abrupta, uma vez que não leva em consideração o tempo de relaxação do sistema, conduzindo a resultados que em geral podem não reproduzir de modo satisfatório o modo pelo qual a energia é dissipada [25].

Métodos mais sofisticados possuem a capacidade de levar em conta acoplamentos mais realistas a banhos térmicos, considerando inclusive aspectos randômicos. O chamado termostato de Langevin [26], baseado na equação de mesmo nome, é um dos mais bem sucedidos. Este consiste na imersão do sistema em um fluido virtual que possui as características de um reservatório termodinâmico. A equação que descreve a dinâmica de uma partícula do soluto consiste em uma extensão estocástica

da equação de Newton:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}(t) - \beta \mathbf{v}(t) + \mathbf{R}(t) \quad (2.24)$$

O primeiro termo à direita é a força derivada do potencial. O segundo consiste em uma força de atrito representando a viscosidade do fluido. O terceiro descreve o processo de colisões randômicas com partículas virtuais do fluido, as quais obedecem a uma distribuição gaussiana com valor médio nulo e variância dependente da temperatura T do reservatório e do passo de integração:

$$\sigma^2 = \frac{2m\beta k_B T}{\Delta t} \quad (2.25)$$

Neste modelo o efeito das colisões randômicas dependentes da temperatura do sistema é atenuado pela presença da força de atrito determinada pelas velocidades das partículas, sendo este balanço o mecanismo pelo qual a temperatura é controlada. Deve-se notar que o campo de força ainda satisfaz a condição de ser potencial, o que permite a aplicação da equação (2.10), sendo os termos dissipativos adicionados arbitrariamente.

O método de Langevin não apenas acopla o sistema globalmente ao banho térmico como também o sujeita localmente a um ruído. A imposição da manutenção do acoplamento global com o mínimo de distúrbio local é a base para o desenvolvimento do termostato de Berendsen, um método muito simples e eficaz, que possui uma boa relação entre desempenho computacional e precisão de descrição do ensemble. Segundo Berendsen [27] a utilização do acoplamento fraco com o banho térmico aproxima a perturbação do que ocorre em um experimento ideal de não-equilíbrio. Além do mais, como a intensidade do acoplamento pode ser variada, o efeito deste pode ser controlado. A abordagem de Berendsen, portanto, elimina qualquer perturbação randômica local, atualizando as velocidades apenas com base em um parâmetro global λ dependente da temperatura do reservatório T , da temperatura cinética T_{cin} , do tempo de integração Δt e do tempo de relaxação do sistema τ_T :

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.26)$$

A partir deste parâmetro, que pode ser maior ou menor que zero, a atualização de velocidades $v'_i(t) = \lambda v_i(t)$ no instante t deve ser realizada para todas as partículas do sistema a cada passo de integração, de modo a que a temperatura cinética instantânea aproxime-se da temperatura termodinâmica alvo do reservatório. A intensidade do acoplamento entre o sistema e o banho térmico é controlada através do uso de uma constante de tempo τ_T apropriada. Em seu trabalho [27], Berendsen discute que a escolha da constante de tempo não altera de modo significativo valores médios estáticos como a energia total. Por outro lado, discute também sua forte influência sobre as propriedades dinâmicas do sistema, determinando um valor ideal de $\tau_T = 0.1 \text{ ps}$.

2.2.2 A Função Energia Potencial

A função Energia Potencial ou Campo de Força deveria a princípio conter os termos potenciais presentes na expressão do Hamiltoniano nuclear (2.8), ou seja, a média da interação eletrônica e a atração nuclear. A primeira, entretanto, não possui uma forma bem definida, a qual só seria possível via cálculos de primeiros princípios. Tal limitação pode ser contornada pela introdução de funções analíticas das coordenadas de posição dos átomos, com parâmetros livres ajustáveis que possibilitem a reprodução da forma da superfície de energia potencial. Estes podem ser determinados basicamente por duas técnicas: via cálculos de primeiros princípios ou via resultados experimentais. Em ambos os casos, o potencial deve ser desenhado com um limite de aplicabilidade bem determinado. Dentro deste limite, o potencial deve ser capaz de fornecer resultados corretos mesmo para condições diversas daquelas onde os parâmetros foram obtidos, característica essencial para garantir o poder preditivo das simulações.

O modelo de função potencial mais simples é o chamado potencial de Lennard-Jones:

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{x}{\sigma} \right)^{-12} - \left(\frac{x}{\sigma} \right)^{-6} \right] \quad (2.27)$$

Este consiste em uma função de interação de dois corpos composta pela soma de dois termos: uma interação atrativa do tipo van der Waals $\propto x^{-6}$ e uma interação repulsiva de curto alcance $\propto x^{-12}$ associada à repulsão entre orbitais atômicos devido ao princípio da exclusão de Pauli. Identificam-se também os termos ϵ como uma medida da profundidade do poço de potencial e o termo σ como o coeficiente da expressão da distância de equilíbrio do par de átomos $r_{eq} = 2^{1/6}\sigma$. A extrema simplicidade deste modelo de potencial limita em muito seu intervalo de aplicação, o qual restringe-se basicamente a gases nobres e a descrições da interação de van der Waals quando esta é relevante.

De uma forma mais geral, a função potencial consiste em uma expansão em termos de muitos corpos:

$$V = \sum_i v_i + \sum_i \sum_{j>i} v_{ij} + \sum_i \sum_j \sum_k v_{ijk} + \dots \quad (2.28)$$

onde a soma infinita fornece uma descrição ideal e completa de todas as interações do sistema. Como somas infinitas não são computacionalmente viáveis, um procedimento usual é a truncagem da série. Este artifício é amplamente utilizado, sendo justificado pelo fato de que em geral um número finito de termos descreve de maneira satisfatória as principais interações. Potenciais clássicos baseados em modelos de interação tipo massa-mola possuem expansões explícitas em geral até termos de quarta ordem (como no caso do potencial Universal). Uma outra opção é levar-se em consideração termos com ordem superior à segunda de uma forma efetiva, embutidos na expressão do termo de

dois corpos:

$$V = \sum_i v_i + \sum_i \sum_j v_{ij}^{efetivo} \quad (2.29)$$

Este procedimento é o utilizado pelo potencial reativo, onde o termo da ordem de ligação entre dois corpos depende do ambiente, ou seja, dos átomos na vizinhança próxima.

2.2.3 O Campo de Força CHARMM

Um bom exemplo de potencial puramente clássico é o chamado Potencial ou Campo de Força CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) [28]. Este consiste, como discutido acima, em uma soma de funções de interação com inspiração clássica no modelo massa-mola. Sua grande semelhança com o potencial Universal [29] provém do objetivo comum de desenvolvimento de campos de força de grande generalidade capazes de tratar a maior parte da tabela periódica, mesmo que às custas da precisão dos cálculos. Este constitui o principal revés em relação aos chamados potenciais dedicados, desenhados especificamente para uma espécie química em condições bem estabelecidas. A importância de potenciais gerais reside no fato de constituírem uma boa aproximação inicial ao problema e um bom parâmetro de comparação entre espécies químicas diversas. O CHARMM em particular, possui um desenvolvimento específico voltado para o tratamento de moléculas orgânicas e sistemas biológicos, sendo que seu sucesso provém de sua boa capacidade de tratamento da solvatação em água. Esta constitui uma condição essencial para descrições biológicas e ao mesmo tempo um desafio técnico monumental, uma vez que não existe um campo de força unificado, mesmo especialista, que descreva com precisão todas as fases da água. Esta capacidade de lidar com a água aliada ao código paralelo do pacote NAMD (código aberto) [30] são exploradas para o estudo de comportamento de nanofitas solvatadas.

O campo de força é baseado em uma soma de seis termos, quatro "ligados" (figura 2.1) e dois "não-ligados":

$$E = E_R + E_\theta + E_\phi + E_\omega + E_{vdw} + E_{el} \quad (2.30)$$

Os quatro primeiros são, nesta ordem, a energia elástica de ligação, a energia angular, a energia de torção (diedral próprio) e a energia de inversão (diedral impróprio ou fora do plano). Os dois últimos são os responsáveis pelas descrições da interação de van der Waals, via termo de Lennard-Jones, e da energia eletrostática. A energia elástica de ligação consiste em um termo harmônico de interação de dois corpos que descreve a oscilação do comprimento de ligação em torno da posição de equilíbrio, ou seja, a energia potencial da mola:

$$E_R = K_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^e)^2 \quad (2.31)$$

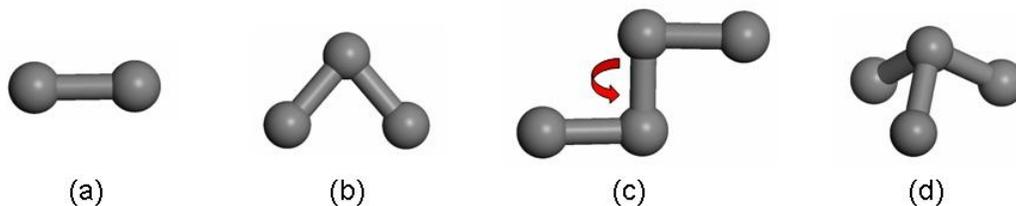


Figura 2.1: Termos "ligados" do potencial CHARMM. (a) energia elástica, (b) energia angular, (c) energia de torção, (d) energia de inversão.

O termo $1/2$ é incorporado à constante da mola, a qual é parametrizada para uma dada espécie química a partir de dados empíricos ou cálculos de primeiros princípios. A descrição da ligação química baseada em um modelo harmônico implica em uma oscilação do comprimento de ligação limitada por um poço de potencial formado por duas barreiras infinitas de energia. Esta característica, apesar de computacionalmente simples, impede a dissociação molecular ou a formação de ligações, uma vez que não há possibilidade de a energia de ligação tender a um valor nulo para comprimentos de ligação muito grandes, distantes do comprimento de equilíbrio. Essa característica constitui uma séria restrição a este modelo principalmente em sistemas onde a dinâmica de ligações deve ser levada em consideração. Uma proposta de descrição satisfatória da formação e quebra de ligações é o chamado potencial tipo Morse [31], o qual por consistir em um potencial de dois corpos, poderia a princípio substituir o termo harmônico.

A energia angular consiste em um termo de três corpos que descreve a energia associada à formação de ângulos na estrutura:

$$E_{\theta} = K_{ijk}(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^e)^2 \quad (2.32)$$

Novamente, o termo possui a forma da energia potencial da mola, sendo θ_{ijk}^e o ângulo de equilíbrio da configuração e K_{ijk} uma constante de mola de três corpos. A oscilação neste caso é do ângulo no átomo central e não mais do comprimento como no caso anterior. Esta abordagem é uma das principais diferenças em relação ao potencial universal que descreve o termo angular em termos de uma série de Fourier.

A energia de torção (diedral próprio) consiste em uma interação de quatro corpos, a expressão sendo construída utilizando os dois primeiros termos da série de Fourier do ângulo de torção:

$$E_{\phi} = K_{ijkl}(1 - \cos(n\phi_{ijkl})) \quad (2.33)$$

O ângulo de torção é definido como o deslocamento angular do segmento que une os átomos i e j

em relação ao segmento que une k e l , os coeficientes aqui sendo também determinados de modo a minimizar a energia nos ângulos de equilíbrio do sistema referência.

A energia de inversão (diedral impróprio) consiste no segundo termo de quatro corpos, possuindo a mesma forma harmônica encontrada nos termos de ligação e angular:

$$E_{\omega} = K_{ijkl}(\xi_{ijkl} - \xi_{ijkl}^e)^2 \quad (2.34)$$

O ângulo de inversão é aquele formado entre um dado segmento il em relação ao plano ijk . Novamente o ângulo ξ_{ijkl} representa o estado de equilíbrio. A variação angular corresponde à oscilação de um átomo de referência em relação ao plano formado pelos três outros átomos.

Entre os termos não ligados, o potencial de Lennard-Jones (equação 2.27) descreve a interação de Van der Waals enquanto que a lei de Coulomb em sua forma usual descreve a interação eletrostática:

$$E_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (2.35)$$

Modelos elásticos clássicos não constituem a única forma possível de desenvolvimento de potenciais de muitos corpos. Desenvolvimentos baseados em princípios quânticos podem conduzir a potenciais de maior precisão específicos para a descrição de casos de interesse. Nesta classe incluem-se os chamados potenciais reativos, desenvolvidos especificamente para a descrição da dinâmica de formação e quebra de ligações químicas em materiais covalentes. No caso o interesse específico encontra-se nos elementos da coluna IVA como o carbono, silício e germânio.

2.3 O Campo de Força Reativo

2.3.1 Introdução

A Teoria do Potencial Reativo tem suas origens nos trabalhos de P.W. Anderson [32] e W.H. Adams [33] sobre orbitais localizados. Estes têm como objetivo principal o estabelecimento de um método LCAO ("Linear Combination of Atomic Orbitals") modificado, que utilize em sua expansão funções de base atômicas perturbadas, as quais carregam em sua forma informações sobre o meio onde o sistema molecular está inserido. Segundo ambos os autores, ao contrário do método LCAO usual baseado em orbitais atômicos convencionais não-perturbados, o uso de orbitais perturbados permite a obtenção de funções de onda moleculares arbitrariamente próximas da forma exata. A proposta de Anderson, em particular, consiste na construção de uma base não-ortogonal com funções centradas nos sítios atômicos. Os coeficientes da expansão devem ser obtidos a partir de uma equação autoconsistente, onde o Hamiltoniano possui, além dos termos cinético e potencial usuais,

um termo identificado com um pseudopotencial que descreve a interação de um dado átomo com o meio. Este é o chamado pseudopotencial químico, o qual difere do pseudopotencial convencional que é introduzido por efeitos de blindagem de elétrons de valência por camadas internas atômicas. Uma vez que este modelo incorpora de maneira mais natural a interação entre átomos em uma molécula, G.C. Abell [34] o tomou como ponto de partida para sua teoria empírica da ligação química, a qual por sua vez constitui a base das formulações de J. Tersoff [35] [36] e D.W. Brenner [19] para o método do potencial reativo.

2.3.2 O Pseudopotencial Químico

Dado um sistema molecular composto por N átomos, cada um dos quais possuindo isoladamente um conjunto bem definido de níveis de energia, pode-se definir um Hamiltoniano molecular H que tem como autofunções os orbitais moleculares do sistema:

$$H |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle \quad (2.36)$$

Por construção estas autofunções são ortogonais e possuem a propriedade de gerar um subespaço de orbitais moleculares do espaço de Hilbert, subespaço este definido pelo projetor:

$$P = \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (2.37)$$

Nota-se aqui que P e H comutam:

$$[P, H] = 0 \quad (2.38)$$

e que P possui a propriedade de projeção:

$$P^2 = P \quad (2.39)$$

O sistema molecular é composto por N subsistemas atômicos, os quais são descritos individualmente por funções de onda atômicas não-perturbadas $|\phi_a^0\rangle$, autofunções do Hamiltoniano atômico H_a :

$$H_a |\phi_a^0\rangle = \epsilon_a^0 |\phi_a^0\rangle \quad (2.40)$$

Na aproximação de um elétron, este Hamiltoniano descreve o comportamento de um elétron que interage apenas com o valor médio da densidade eletrônica em sua vizinhança. A abordagem aqui é a mesma da teoria de Hartree-Fock [21] onde esta aproximação é justificada de modo a eliminar do Hamiltoniano as integrais de dois corpos (integral de Coulomb e integral de Troca), substituídas pelo chamado potencial efetivo de Hartree-Fock.

A nova base por sua vez deve ser completa, permitindo a expansão dos orbitais moleculares:

$$|\psi_i\rangle = \sum_a c_{a,i} |\phi_a^0\rangle \quad (2.41)$$

e do projetor P :

$$P = \sum_a |\phi_a^0\rangle \langle \phi_a^0| \quad (2.42)$$

A interação do átomo com o meio onde está inserido é adicionada ao Hamiltoniano atômico através de um termo arbitrário W :

$$(H_a + W) |\phi_a\rangle = \epsilon_a |\phi_a\rangle \quad (2.43)$$

O novo Hamiltoniano H irá possuir portanto uma nova base de autofunções $|\phi_a\rangle$. A forma de W , ainda em aberto, deve estar sujeita a dois vínculos: o termo deve ser pequeno de modo que possa ser tratado como uma perturbação e o novo Hamiltoniano deve ser capaz de descrever a energia mínima do sistema corretamente, o que é garantido pelo método variacional.

A primeira condição, ao supor que o termo W é uma perturbação, permite que a energia perturbada para o caso não degenerado, independente do tempo, seja escrita da forma usual:

$$\epsilon_a = \epsilon_a^0 + \langle \phi_a^0 | W | \phi_a^0 \rangle = \langle \phi_a^0 | H_0 | \phi_a^0 \rangle + \langle \phi_a^0 | W | \phi_a^0 \rangle \quad (2.44)$$

A expansão da nova base em termos da antiga:

$$|\phi_a\rangle = \sum_b |\phi_b^0\rangle \langle \phi_b^0 | \phi_a \rangle \quad (2.45)$$

e o projetor (2.42) permitem que a expressão (2.43) seja expressa na forma:

$$\begin{aligned} H|\phi_a\rangle &= \sum_b |\phi_b^0\rangle \langle \phi_b^0 | H | \phi_b^0 \rangle \langle \phi_b^0 | \phi_a \rangle \\ &= PHP|\phi_a\rangle \end{aligned} \quad (2.46)$$

que consiste no primeiro vínculo. Este portanto estabelece que a variação em relação à base não-perturbada deve existir mas deve ser mínima, atuando apenas como uma correção. A nova base deve também ser completa, o que permite uma nova expressão para o projetor P , agora em uma

forma não-ortogonal:

$$\begin{aligned}
 P &= \sum_a \sum_b |\phi_a\rangle \langle \phi_a | \phi_b\rangle \langle \phi_b| \\
 &= \sum_a \sum_b |\phi_a\rangle (S^{-1})_{ab} \langle \phi_b|
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

onde $S = \langle \phi_a | \phi_b \rangle$ é a matriz de overlap, que surge aqui em sua forma inversa para garantir a validade da relação $P|\phi_a\rangle = |\phi_a\rangle$. A nova base possui também a propriedade de gerar o subespaço de orbitais moleculares, o que portanto valida a expansão inversa:

$$\begin{aligned}
 |\phi_a\rangle &= \sum_i c_{a,i}^{-1} |\psi\rangle \\
 &= \sum_i d_{a,i} |\psi\rangle
 \end{aligned} \tag{2.48}$$

Uma vez que as funções de onda perturbadas são construídas na aproximação de um elétron, estabelece-se por simplicidade que os átomos são monovalentes. Isso implica em que cada função de onda atômica presente na expansão do orbital molecular corresponde à função de onda do único elétron de valência presente em cada átomo.

O segundo vínculo é obtido a partir do princípio variacional. Dada uma tentativa de orbital atômico $|\phi_a\rangle$, pode-se calcular o valor esperado do Hamiltoniano atômico a partir de um funcional E deste orbital:

$$E[\phi_a] = \langle \phi_a | H_a | \phi_a \rangle \tag{2.49}$$

Varia-se a função por um valor arbitrariamente pequeno $\phi \rightarrow \phi + \delta\phi$, o que permite que esta seja expandida em uma série:

$$\begin{aligned}
 E[\phi_a + \delta\phi_a] &= \langle \phi_a + \delta\phi_a | H_a | \phi_a + \delta\phi_a \rangle \\
 &= E[\phi_a] + \langle \delta\phi_a | H_a | \phi_a \rangle + \langle \phi_a | H_a | \delta\phi_a \rangle + \dots \\
 &= E[\phi + a] + \delta E + \dots
 \end{aligned} \tag{2.50}$$

onde δE é a variação em primeira ordem de E . O objetivo é encontrar a função ϕ_a para a qual $E[\phi_a]$ é um mínimo, o que é determinado pela condição $\delta E = 0$. Esta garante que E é estacionário em relação a qualquer variação de ϕ_a . Substitui-se a expansão (2.48) em (2.50):

$$E = \langle H_a \rangle = \sum_{i,j} d_{a,i}^* d_{a,j} \langle \psi_i | H_a | \psi_j \rangle \tag{2.51}$$

A minimização deve estar sujeita ao vínculo de que a função de onda tentativa deve permanecer normalizada:

$$\langle \phi_a | \phi_a \rangle - 1 = \sum_{i,j} d_{a,i}^* d_{a,j} \langle \psi_i | \psi_j \rangle - 1 = 0 \quad (2.52)$$

A introdução do vínculo é feita através de um multiplicador de Lagrange E . Define-se portanto um novo funcional L que deve ser minimizado em relação aos coeficientes $d_{a,j}$,

$$\begin{aligned} L &= \langle \phi_a | H_a | \phi_a \rangle - E (\langle \phi_a | \phi_a \rangle - 1) \\ &= \sum_{i,j} d_{a,i}^* d_{a,j} \langle \psi_i | H_a | \psi_j \rangle - E \left(\sum_{i,j} d_{a,i}^* d_{a,j} \langle \psi_i | \psi_j \rangle - 1 \right) \end{aligned} \quad (2.53)$$

Para uma variação nula em primeira ordem em L :

$$\begin{aligned} \delta L &= \sum_{ij} \delta d_{a,i}^* d_{a,j} \langle \psi_i | H_a | \psi_j \rangle - E \sum_{ij} \delta d_{a,i}^* \langle \psi_i | \psi_j \rangle + \sum_{ij} d_{a,i}^* \delta d_{a,j} \langle \psi_i | \psi_j \rangle \\ &\quad - E \sum_{ij} d_{a,i}^* \delta d_{a,j} \langle \psi_i | \psi_j \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.54)$$

O funcional pode ser dividido em duas partes:

$$\sum_i \delta d_{a,i}^* \left[\sum_j H_{ij} d_{a,j} - E S_{ij} d_{a,j} \right] + \sum_j \delta d_{a,j} \left[\sum_i H_{ij} d_{a,i}^* - E S_{ij} d_{a,i}^* \right] = 0 \quad (2.55)$$

onde $H_{ij} = \langle \psi_i | H_a | \psi_j \rangle$ é um termo da matriz do Hamiltoniano e $S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$ é a integral de sobreposição. Como os coeficientes $\delta d_{a,i}^*$ e $\delta d_{a,j}$ são arbitrários, as duas quantidades entre colchetes devem ser nulas separadamente, o que simplifica a solução:

$$\sum_i [\langle \psi_i | H_a | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \phi_a \rangle - E \langle \psi_i | \psi_j \rangle \langle \psi_i | \phi_a \rangle] = 0 \quad (2.56)$$

O multiplicador E pode ser identificado com a energia do átomo. Isola-se o bra e recupera-se a forma do projetor P :

$$\sum_i \langle \psi_i | [H_a P | \phi_a \rangle - \epsilon_a P | \phi_a \rangle] = 0 \quad (2.57)$$

o que conduz à forma final do segundo vínculo:

$$P H_a P | \phi_a \rangle = \epsilon_a | \phi_a \rangle \quad (2.58)$$

Esta equação possui N autofunções não triviais como solução, sendo que apenas a menor corresponde

ao orbital do elétron de valência em seu estado fundamental no átomo a , as demais correspondendo a estados excitados. As N autofunções dos estados fundamentais dos N átomos, apesar de não-ortogonais, devem ser linearmente independentes de modo que possam gerar a base de orbitais atômicos.

A partir da soma dos vínculos (2.46) e (2.58), pode-se obter a expressão geral para o cálculo dos orbitais perturbados:

$$\begin{aligned} H|\phi_a\rangle - PHP|\phi_a\rangle + PH_aP|\phi_a\rangle &= \epsilon_a|\phi_a\rangle \\ [H_a + U_a - PU_aP]|\phi_a\rangle &= \epsilon_a|\phi_a\rangle \end{aligned} \quad (2.59)$$

Define-se $U_a = H - H_a$ como a interação devido a todos os demais átomos no meio. Utilizando-se a propriedade do projetor $P|\phi_a\rangle = |\phi_a\rangle$, obtém-se a forma não-Hermitiana desta equação:

$$[H_a + U_a - PU_a]|\phi_a\rangle = \epsilon_a|\phi_a\rangle \quad (2.60)$$

Portanto a perturbação proposta tem a forma $W = U_a - PU_a$, sendo este termo conhecido como o pseudopotencial químico. A expressão (2.60) é não linear devendo ser resolvida através de um método iterativo autoconsistente, como ocorre para a equação de Hartree-Fock. A partir da expansão (2.48), os orbitais atômicos perturbados ϕ_a podem ser escritos em termos dos orbitais moleculares ψ_i , o que permite a obtenção de uma equação matricial para os coeficientes d_{ai} . Esta pode ser invertida, fornecendo os coeficientes c_{ia} que definem de maneira única o orbital molecular através da expansão (2.41).

2.4 A Parametrização Empírica

A partir deste desenvolvimento inicial de P.W.Anderson [32], G.C. Abell obtém uma expressão geral que descreve a energia de ligação atômica a partir de um potencial inspirado no tipo Morse, contendo termos repulsivos e atrativos, sendo estes últimos ponderados por um termo que descreve a influência do meio, a chamada ordem de ligação [37]. Abell parte da definição de uma forma explícita para o Hamiltoniano molecular na aproximação de um elétron:

$$H = T + \sum_a V_a \quad (2.61)$$

onde T é o operador energia cinética e $V_a = V_{ee} + V_{en}$ é o potencial efetivo exercido pelo átomo sobre o elétron de valência em questão, o qual consiste em uma soma de um termo de interação elétron-elétron (de um dado átomo a) com um termo de interação elétron-núcleo. Como o interesse é apenas no problema eletrônico, o termo de interação núcleo-núcleo não é considerado, evidenciando

a utilização da aproximação de Born-Oppenheimer. Substitui-se esta forma na expressão (2.60),

$$\left[T + V_a + \sum_{b \neq a} (V_b - PV_b) \right] |\phi_a\rangle = \epsilon_a |\phi_a\rangle \quad (2.62)$$

Assume-se que os potenciais são bem localizados sobre cada átomo b , uma aproximação razoável uma vez que o objetivo é a descrição de ligações químicas, as quais consistem em entidades locais. Esta propriedade é descrita pela condição de localidade:

$$PV_b \approx P_b V_b \quad (2.63)$$

onde $P_b = |\phi_b\rangle\langle\phi_b|$. Introdz-se a aproximação na expressão (2.62),

$$\left[T + V_a + \sum_{b \neq a} (V_b - P_b V_b) \right] |\phi_a\rangle = \epsilon_a |\phi_a\rangle \quad (2.64)$$

Esta pode ter seus termos rearranjados de modo a recuperar-se o operador Hamiltoniano original,

$$\begin{aligned} H|\phi_a\rangle &= \epsilon_a |\phi_a\rangle + \sum_{b \neq a} |\phi_b\rangle\langle\phi_b|V_b|\phi_a\rangle \\ &= \sum_b |\phi_b\rangle D_{ba} \end{aligned} \quad (2.65)$$

onde define-se a matriz D com elementos diagonais da forma:

$$D_{aa} = \epsilon_a = \epsilon_0 + \sum_{b \neq a} (\langle\phi_a|V_b|\phi_a\rangle - S_{ab}\langle\phi_b|V_b|\phi_a\rangle) \quad (2.66)$$

e elementos fora da diagonal da forma:

$$D_{ba} = \langle\phi_b|V_b|\phi_a\rangle \quad (2.67)$$

Nestas expressões, identificam-se a matriz de sobreposição S_{ab} e a energia do subsistema atômico $\epsilon_0 = \langle\phi_a|(T + V_a)|\phi_a\rangle$. Multiplicando-se (2.65) pela esquerda por $\langle\phi_c|$,

$$\langle\phi_c|H|\phi_a\rangle = \sum_b \langle\phi_c|\phi_b\rangle D_{ba} \quad (2.68)$$

identifica-se a forma da equação matricial:

$$D = S^{-1}H \quad (2.69)$$

onde D é em geral uma matriz não-Hermitiana uma vez que $[S, H] \neq 0$. Isto é um limitante à análise, uma vez que esta passa a depender das formas particulares das matrizes. Entretanto, uma análise de uma condição especial mais simples ainda pode fornecer informações sobre o sistema. Supõe-se que as matrizes devam descrever um ambiente isotrópico (todos os átomos "enxergam" o mesmo ambiente), o que implica na utilização de matrizes circulantes (matrizes cujas linhas são compostas por listas ciclicamente deslocadas, apropriadas para a descrição de ambientes isotrópicos), as quais possuem a propriedade de possuírem uma transformação de simetria que as diagonaliza simultaneamente. Nessas condições, vale a relação $[S, H] = 0$, o que permite uma nova definição de D :

$$\begin{aligned} SH &= HS \\ S^{3/2}S^{-1/2}H &= HS^{3/2}S^{-1/2} \\ S^{-1/2}H &= HS^{-1/2} \\ D &= S^{-1/2}HS^{-1/2} \end{aligned} \quad (2.70)$$

a qual revela a relação entre os elementos de matriz de D e H :

$$\langle \phi_a | D | \phi_b \rangle = \langle \phi_a^w | H | \phi_b^w \rangle \quad (2.71)$$

A nova base ϕ^w , conhecida como base de Wannier, possui a propriedade de ser ortogonal em sítios atômicos diferentes, condição descrita pela relação de ortogonalidade $\langle \phi_a^w | \phi_b^w \rangle = \delta_{a,b}$. Isto permite que o Hamiltoniano seja escrito em uma nova forma:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{m,n} |\phi_m^w\rangle \langle \phi_m^w | H | \phi_n^w\rangle \langle \phi_n^w | \\ &= \sum_{m,n} |\phi_m^w\rangle \langle \phi_m^w | D | \phi_n^w\rangle \langle \phi_n^w | \\ &= \sum_{m,n} D_{mn} |\phi_m^w\rangle \langle \phi_n^w | \end{aligned} \quad (2.72)$$

Através da substituição das expressões (2.66) e (2.67) na expressão acima:

$$H = \sum_m \left[\epsilon_0 + \sum_{k \neq m} V_R(\mathbf{r}_{km}) \right] |\phi_m^w\rangle \langle \phi_m^w | + \sum_m \sum_{k \neq m} V_A(\mathbf{r}_{km}) |\phi_m^w\rangle \langle \phi_k^w | \quad (2.73)$$

obtém-se uma nova forma para o Hamiltoniano que evidencia a presença dos termos V_A e V_R , que correspondem a interações de dois centros atrativas e repulsivas respectivamente, as quais para uma dada espécie química dependem apenas da separação dos pares $r_{km} = |r_k - r_m|$.

O termo V_A possui a forma :

$$V_A(r_{km}) = \langle \phi_k | V_k | \phi_m \rangle \quad (2.74)$$

Este surge fora da diagonal principal do Hamiltoniano e consiste em uma integral de troca entre elétrons de átomos diferentes que está relacionada à probabilidade de que o elétron de valência do átomo k seja encontrado no átomo m . É portanto um termo atrativo responsável pela formação de ligações químicas entre átomos. Por sua vez, o termo V_R possui a forma:

$$V_R(r_{km}) = \langle \phi_m | V_k | \phi_m \rangle - S_{km} \langle \phi_k | V_k | \phi_m \rangle \quad (2.75)$$

Nesta expressão o primeiro termo consiste em uma integral de Coulomb responsável pela interação eletrostática repulsiva entre o elétron de valência do átomo m e o potencial efetivo (interação com a eletrosfera) do átomo k . O segundo é o termo de troca já descrito, ponderado pela matriz de sobreposição ($0 < S_{km} < 1$), que atenua sua influência na soma.

A energia de ligação é definida como a energia necessária para a constituição molecular a partir de unidades atômicas independentes. É portanto a diferença entre a energia total da molécula e a soma das energias atômicas:

$$E_B = E_T - N\epsilon_0 = \sum_i n_i (\epsilon_i - \epsilon_0) \quad (2.76)$$

onde $n_i = 0$ ou $n_i = 1$ é a ocupação do orbital molecular. O primeiro termo pode ser escrito em termos do Hamiltoniano molecular:

$$\sum_i n_i \epsilon_i = \sum_i n_i \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle \quad (2.77)$$

onde os orbitais moleculares são expandidos em termos da base ortogonal de Wannier:

$$|\psi_i\rangle = \sum_m C_{mi} |\phi_m^w\rangle \quad (2.78)$$

Obtém-se assim uma nova forma para a energia de ligação:

$$E_B = \sum_m \left[q_m \sum_{k \neq m} V_R(r_{km}) + \sum_{k \neq m} p_{km} V_A(r_{km}) \right] \quad (2.79)$$

Define-se também a densidade eletrônica no sítio atômico m :

$$q_m = \sum_i n_i |C_{mi}|^2 \quad (2.80)$$

e a ordem de ligação entre os átomos k e m :

$$p_{km} = \sum_i n_i C_{ki}^* C_{mi} \quad (2.81)$$

Estas expressões foram obtidas com base na suposição de o sistema possuir uma estrutura regular. Com base nisto, dado um átomo de referência, pode-se definir camadas equidistantes em torno deste, denominadas vizinhanças. A partir da equação (2.4), obtém-se a energia de ligação por átomo, a partir de uma soma sobre o índice de vizinhança k :

$$\mathcal{E}_B \equiv \frac{E_B}{N} = \sum_k Z_k (qV_{Rk} + p_k V_{Ak}) \quad (2.82)$$

onde o termo Z_k refere-se à carga na dada vizinhança k . O termo p_k portanto é a ordem de ligação entre o átomo de referência e um átomo na camada k e o termo q é a densidade eletrônica no átomo referência. Supondo-se potenciais repulsivos e atrativos de curto alcance, pode-se limitar sua ação à primeira camada através da utilização da aproximação de primeiros vizinhos na equação (2.82):

$$\mathcal{E}_B \approx Z_1 (qV_{R1} + p_1 V_{A1}) \quad (2.83)$$

A equação (2.83) é o ponto de partida para a introdução da parametrização empírica. O primeiro passo neste sentido é a definição das formas funcionais dos termos atrativo e repulsivo. Seguindo a inspiração de um potencial tipo Morse, utilizam-se funções exponenciais como modelo para o termo repulsivo:

$$V_R = A e^{(-\theta r)} \quad (2.84)$$

e para o termo atrativo:

$$V_A = -B e^{(-\lambda r)} \quad (2.85)$$

sendo A, B, θ, λ grandezas definidas positivas características da espécie química. Estes potenciais são substituídos na expressão da energia de ligação (2.83):

$$\mathcal{E}_B = Z [A q e^{(-\theta r)} - B p e^{(-\lambda r)}] \quad (2.86)$$

onde os índices de primeiros vizinhos foram eliminados. Deve-se ressaltar que esta expressão, apesar

da aparência, não consiste em um potencial de par, uma vez que o termo de ordem de ligação p possui internamente contribuições de todos os demais átomos do sistema. A distância interatômica de equilíbrio r_e é obtida de modo direto:

$$\frac{d\mathcal{E}_B}{dr} = 0 \Rightarrow r_e = (\theta - \lambda)^{-1} \ln \left(\frac{A\sigma q}{Bp} \right) \quad (2.87)$$

A equação (2.87) permite a obtenção de expressões tanto para Aq quanto para Bp :

$$Aq = \frac{Bp}{\sigma} e^{r_e(\theta-\lambda)} \quad (2.88)$$

$$Bp = A\sigma q e^{-r_e(\theta-\lambda)} \quad (2.89)$$

A substituição das duas expressões separadamente na equação (2.86), permite a determinação da energia de coesão $D_e = -\mathcal{E}_B(r_e)$ em duas formas equivalentes:

$$D_e = Z A q (\sigma - 1) e^{(-\theta r_e)} \quad (2.90)$$

$$D_e = Z B p \sigma^{-1} (\sigma - 1) e^{(-\lambda r_e)} \quad (2.91)$$

sendo $\sigma = \theta/\lambda$. Estes coeficientes devem satisfazer a relação $\theta = 2\lambda$ de modo que se possa recuperar o potencial de Morse em sua forma usual [31]. Obtém-se portanto os coeficientes A e B de (2.86) a partir das expressões (2.90) e (2.91) na condição de molécula diatômica neutra $Z = q = p = 1$. Estes são substituídos na expressão (2.86),

$$\mathcal{E}_B(r) = \frac{Z D_e e^{\sqrt{2}\lambda}}{(\sigma - 1)} \left\{ q e^{-\sigma^{1/2}(r-r_e)} - \sigma p e^{-\sigma^{-1/2}(r-r_e)} \right\} \quad (2.92)$$

Esta é a expressão geral base para o desenvolvimento de algoritmos baseados no potencial reativo. Sua forma possui como caso particular o potencial de Morse quando $\sigma = 2$ [31]:

$$V_{Morse}(r) = D_e \left\{ e^{[-2\lambda(r-r_e)]} - 2 e^{[-\lambda(r-r_e)]} \right\} \quad (2.93)$$

Novamente foi utilizada a condição de molécula diatômica uma vez que este é um potencial de dois corpos. O potencial de Morse assim como o potencial reativo, possui um comportamento assintótico no limite

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) \rightarrow 0 \quad (2.94)$$

o que possibilita a descrição de formação e quebra de ligações químicas, ao contrário de potenciais harmônicos usuais. A diferença entre os dois está no fato de que o potencial reativo tem a proprie-

dade de levar em consideração a influência de todos os demais átomos da molécula sobre a ligação de dois corpos através da ordem de ligação dependente do ambiente p que multiplica o termo atrativo da expressão (2.92).

Dados dois átomos referência k e m , a ordem da ligação entre os dois é dada pela expressão (2.81). Esta consiste em uma somatória sobre todos os i átomos do sistema do produto dos coeficientes da expansão do orbital molecular na base atômica C_{ki} e C_{mi} , coeficientes estes que fornecem a intensidade da interação entre os átomos referência e os demais átomos. Uma vez que a função de onda molecular é normalizada, estabelece-se um vínculo entre estes coeficientes de tal forma que se um átomo forma uma interação nova (formação de ligação), todas suas demais interações devem ser enfraquecidas. Cria-se então um equilíbrio entre número de ligações e intensidade de cada ligação, que possui como elemento chave o número de coordenação Z , que descreve o número de vizinhos próximos o suficiente para a formação de ligação.

Este cenário permite portanto a distinção de duas situações extremas. A primeira ocorre quando a energia por ligação decresce suficientemente rápido com o aumento da coordenação, o que torna a molécula diatômica a configuração mais estável. Esta baixa coordenação é característica de átomos na extrema direita da tabela periódica, especialmente os do topo, sendo o Flúor o caso extremo. A segunda ocorre se a ligação química depende apenas fracamente com a coordenação, o que favorece a formação de estruturas empacotadas de modo a maximizar o número de ligações. Este extremo de alta coordenação corresponde à ligação metálica que ocorre para espécies químicas à direita e abaixo da tabela periódica. Entre os dois casos, distingue-se uma pequena região especial onde ocorre o equilíbrio que possibilita a formação de coordenações intermediárias, a coluna IVA da tabela periódica. Nesta destacam-se o Carbono, o Silício e o Germânio, espécies químicas caracterizadas pelas ligações covalentes e pelas diversas formas alotrópicas que podem assumir.

2.5 Principais Parametrizações

A expressão para a densidade de energia (2.86) é a base para o desenvolvimento dos métodos de cálculo que utilizam o potencial reativo, sendo incorporada no cálculo da energia total do sistema:

$$E = \sum_{i \neq j} V_{ij} = \sum_{i \neq j} f_c(r_{ij}) [q_{ij} V_R(r_{ij}) + \bar{p}_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (2.95)$$

Nesta expressão identificam-se os termos do potencial atrativo (V_A):

$$V_A(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \frac{D_{ij}^e S_{ij}}{(S_{ij} - 1)} \exp \left[-\sqrt{2/S_{ij}} \lambda_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^e) \right] \quad (2.96)$$

do potencial repulsivo (V_R):

$$V_R(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \frac{D_{ij}^e}{(S_{ij} - 1)} \exp \left[-\sqrt{2S_{ij}} \lambda_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^e) \right] \quad (2.97)$$

e da função de corte (f_c):

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{se } r_{ij} < r_{ij}^{(1)} \\ \frac{1}{2} + \cos \left[\frac{\pi(r_{ij} - r_{ij}^{(1)})}{(r_{ij}^{(2)} - r_{ij}^{(1)})} \right] & \text{se } r_{ij}^{(1)} < r_{ij} < r_{ij}^{(2)} \\ 0 & \text{se } r_{ij} > r_{ij}^{(2)} \end{cases}$$

Esta última é definida de modo a tornar viável a implementação computacional fazendo com que um dado átomo interaja apenas com os vizinhos mais próximos, desprezando os termos de interação com vizinhos distantes que possuem intensidades irrelevantes. As distâncias $r_{ij}^{(1)}$ e $r_{ij}^{(2)}$ definem três regiões. Aquela localizada entre os dois raios, consiste em uma zona de transição que é descrita por uma função suave (no caso o cosseno) de modo que a queda seja a menos abrupta possível.

A expressão (2.95) é a mais geral possível, podendo ser simplificada se for assumido que a densidade de carga é igual para todos os átomos: $q_{ij} = 1$. Em geral, diferentes átomos não "enxergam" o mesmo ambiente, o que faz com que os termos de ordem de ligação entre dois átomos quaisquer não sejam iguais: $p_{ij} \neq p_{ji}$. O termo de ordem de ligação \overline{p}_{ij} é portanto um valor médio entre as ordens de ligação:

$$\overline{p}_{ij} = \frac{p_{ij} + p_{ji}}{2} \quad (2.98)$$

Estas expressões compõem os elementos comuns a todas as metodologias de parametrização do potencial reativo. A forma de cálculo do termo de ordem de ligação p_{ij} é a condição crítica do método, sendo abordado através de formas diferentes pelas diversas formulações.

2.5.1 A Formulação de Tersoff

A parametrização empreendida por J. Tersoff [35] [36] consistiu na primeira aplicação bem sucedida do potencial reativo em problemas computacionais. Seu objetivo era o cálculo de propriedades de sistemas fortemente covalentes, no caso principalmente o Silício e também o Carbono. A razão para o sucesso de sua implementação foi a determinação da forma funcional da ordem de ligação a partir de um modelo construído sobre cálculos de primeiros princípios. Em seu artigo [36], utilizando o método DFT na aproximação LDA, Tersoff calcula a energia de coesão em função da coordenação para cinco estruturas de carbono com alta simetria: dímero, grafite, diamante, cúbica simples e a cúbica de face centrada. A figura (2.2) revela dois padrões de comportamento para a energia de

coesão por átomo: para coordenações pequenas ($Z \rightarrow 1$) há um decréscimo linear enquanto que para coordenações grandes há um crescimento da forma:

$$D_e \propto Z^{1/2} \quad (2.99)$$

seguida de uma saturação. Isto mostra que nesta região há uma independência da energia de

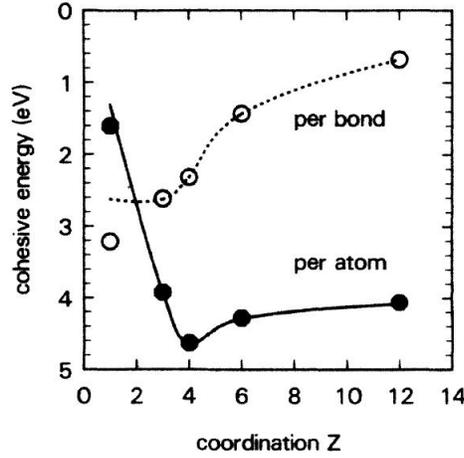


Figura 2.2: Energia de Ligação em função da coordenação [36]

ligação com a coordenação. Nota-se também o valor mínimo da energia de coesão para o diamante, coordenação $Z = 4$, em concordância com a literatura [38].

Segundo a equação (2.91), a relação entre energia de coesão e ordem de ligação é da forma:

$$D_e \propto Z^p \quad (2.100)$$

Para uma molécula diatômica a ordem de ligação é $p = 1$, esta sendo a primeira condição a ser satisfeita. A partir das equações (2.99) e (2.100), a relação de dependência entre ordem de ligação e coordenação será da forma:

$$p \propto Z^{-1/2} \quad (2.101)$$

Esta é a segunda condição a ser satisfeita. Baseado nestas duas condições, Tersoff propõe uma relação que satisfaça a ambas e que esteja contida no intervalo $0 < p < 1$:

$$p_{ij} = \left(1 + \beta^n \xi_{ij}^n\right)^{-1/2n} \quad (2.102)$$

onde n é um parâmetro dependente da espécie química e ξ_{ij} é uma função que contém a informação

sobre a coordenação:

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq (i,j)} G_c(\phi_{ijk}) f_c(r_{ik}) \exp [\lambda^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (2.103)$$

Nesta equação, G_c é uma função que contém a informação sobre os ângulos de equilíbrio para diferentes formas alotrópicas da espécie química:

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos\theta)^2} \quad (2.104)$$

O termo exponencial representa a preferência pela formação de ligações mais curtas.

A formulação de Tersoff para o tratamento de Silício cristalino não obteve o mesmo êxito com o carbono devido ao problema das ligações ressonantes, solucionado apenas na formulação de Brenner.

2.5.2 A formulação de Brenner

Baseado fortemente no modelo de Tersoff, D. W. Brenner [19] desenvolve uma abordagem eficaz específica para o Carbono, de modo a envolver de forma eficiente os hidrocarbonetos e formas alotrópicas intermediárias, além das ligações ressonantes. Estas últimas são extremamente problemáticas uma vez que constituem um aspecto global da molécula. Como dificilmente uma única função analítica de ordem de ligação com parâmetros ajustáveis conseguiria satisfazer todas as condições, são introduzidas funções de interpolação do tipo *spline* com o objetivo de introduzir listas de dados empíricos na descrição destas ligações. A primeira alteração é realizada na função de ordem de ligação média (2.98) através da introdução de uma *spline* tridimensional F_{ij} para a descrição de ligações ressonantes:

$$\overline{p_{ij}} = \frac{p_{ij} + p_{ji}}{2} + F_{ij}(N_i^T, N_j^T, N_{ij}^{conj}) \quad (2.105)$$

A função F_{ij} é função do número total de átomos de carbono e hidrogênio ligados a i ($N_i^T = N_i^H + N_i^C$) e a j ($N_j^T = N_j^H + N_j^C$) e do número de ligações ressonantes N_{ij}^{conj} . Brenner formula a ordem de ligação de uma forma semelhante àquela utilizada por Tersoff (2.102):

$$p_{ij} = (1 + \xi_{ij})^{-\delta} \quad (2.106)$$

onde δ é um parâmetro dependente da espécie química e ξ_{ij} tem a forma:

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq (i,j)} G_c(\phi_{ijk}) f_c(r_{ik}) \exp [\alpha_{ijk} \{ (r_{ij} - r_{ij}^e) - (r_{ik} - r_{ik}^e) \}] \quad (2.107)$$

Nota-se apenas uma pequena diferença na forma do termo exponencial que descreve a preferência por ligações curtas.

2.6 O Termo de Lennard-Jones

Os modelos reativos, assim como a grande maioria dos métodos quânticos de primeiros princípios, sofrem da grave deficiência de não serem capazes de descrever bem a interação de van der Waals, termo perturbativo de segunda ordem do Hamiltoniano da interação de dois átomos, que representa uma interação entre dipolos induzidos em átomos neutros. Apesar de possuir uma intensidade muito inferior à do termo eletrostático, uma implementação correta do termo de van der Waals é essencial para uma descrição satisfatória das formas alotrópicas do carbono. Em particular, a hibridização sp^2 é extremamente influenciada, uma vez que, a interação entre planos de grafite se dá predominantemente através desta força. O termo de van der Waals é incorporado ao modelo de modo arbitrário, através do termo atrativo do potencial de Lennard-Jones (2.27), adicionado à expressão (2.95) da energia de ligação E_B . Espera-se, portanto, que a superfície de potencial possua dois mínimos, o primeiro, mais profundo, correspondente à energia de ligação, e o segundo correspondente à interação de van der Waals. A figura (2.3) mostra o perfil da superfície de energia potencial descrita por este modelo para uma molécula de acetileno (C_2H_2) como função da distância interatômica entre os dois átomos de carbono. O gráfico é construído variando-se a distância interatômica entre os dois átomos de carbono com um passo de 0.01 nm . Os valores da energia são calculados como uma média da energia potencial dos quatro átomos envolvidos. Na figura (2.3), o gráfico à esquerda revela a

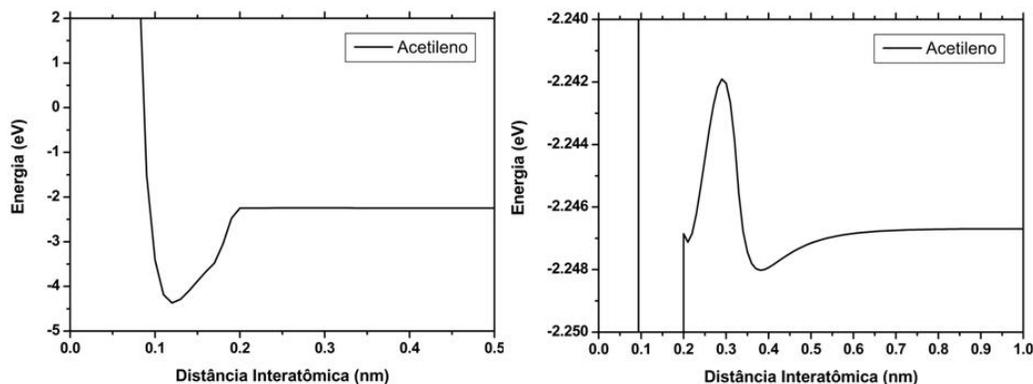


Figura 2.3: Energia de ligação em função da coordenação para um átomo de carbono na molécula de acetileno

presença um poço de potencial bem pronunciado com profundidade de -4.31 eV para a distância de equilíbrio de 1.2 \AA , característica da hibridização sp^2 . Este valor corresponde à energia de ligação

por átomo calculado como a média entre a energia de ligação carbono-carbono tripla (-8.69 eV) e as duas ligações carbono-hidrogênio (-4.28 eV). Tanto as energias como a distância de equilíbrio encontram-se em boa concordância com os valores experimentais descritos na literatura [38], o que contribui para a validação da parametrização. Para valores de distância acima de 0.22 nm , ocorre o rompimento da ligação tripla e a formação de duas moléculas compostas por um átomo de hidrogênio e um de carbono, com energia de ligação constante de -2.14 eV por átomo, exatamente a energia de ligação carbono-hidrogênio. Nota-se aqui a atuação da função de corte, eliminando a ligação carbono-carbono para valores acima de 0.22 nm .

A interação de van der Waals torna-se visível apenas em escalas de energia muito pequenas, da ordem de 1000 ordens de grandeza menor que a energia de ligação. Na figura (2.3), o gráfico da direita revela a forma da superfície de potencial de van der Waals para a interação carbono-carbono. Este encontra-se acoplado ao poço de potencial de ligação através de uma função de interpolação. O mínimo de energia de 2.25 eV ocorre a uma distância interatômica de 0.39 nm , novamente em conformidade com a literatura [38]. Deve-se ressaltar que um único raio de corte ($\approx 0.50\text{ nm}$) é utilizado para ambas as interações, sendo que a intensidade do poço de ligação torna-se relevante apenas para valores de distância pequenos em torno de 0.20 nm .

A grande diferença entre amplitudes revela a natureza perturbativa e de longo alcance do termo de van der Waals. Apesar de sua intensidade muito inferior à energia de ligação, sua importância para uma descrição correta de sistemas de carbono é evidente.

2.7 A Energia de Equilíbrio do Grafite

Como forma de validar a abordagem do potencial reativo, um simples cálculo energético pode ser realizado de modo a se determinar a energia e os comprimentos de equilíbrio para uma célula de grafite. O sistema analisado consiste em uma célula unitária cúbica composta por 4096 átomos de carbono com hibridização sp^2 dispostos em 6 planos sobrepostos. A não utilização da célula unitária não-cúbica do grafite deve-se às dificuldades do método relacionadas ao cálculo da interação de Van der Waals no que se refere ao raio de corte. As dimensões da caixa devem ser maiores que duas vezes o raio de corte ($r_{corte} = 5\text{ \AA}$), de modo que um dado átomo não possa interagir via van der Waals consigo mesmo. Um fator de escala global aplicado a todas as dimensões (inclusive as dimensões da caixa) do sistema permite uma variação homogênea do parâmetro de rede seguida do cálculo da energia da configuração pelo método de ponto fixo (figura 2.4). Os comprimentos padrões utilizados, $a = 0.14\text{ nm}$ para o comprimento de ligação carbono-carbono sp^2 e $b = 0.34\text{ nm}$ para a distância entre planos de grafeno, correspondem aos valores experimentais relatados na literatura [38]. O mínimo de energia de -7.439 eV corresponde a um fator de escala 1, o que confirma os valores

a e b utilizados na parametrização. Este resultado é previsível uma vez que os parâmetros são previamente incluídos no modelo de acordo com os dados experimentais. O objetivo deste cálculo é somente confirmar que o modelo está utilizando os parâmetros corretos para descrever a estrutura de interesse, no caso o carbono com hibridização sp^2 .

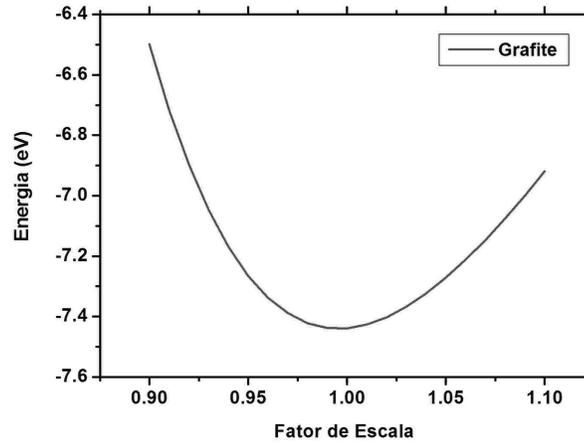


Figura 2.4: Energia de ligação por átomo em função de um fator de escala global para a hibridização sp^2

Capítulo 3

Análises de Nanofitas de Carbono via Métodos Clássicos

3.1 Introdução

A análise estrutural e dinâmica de nanofitas configura-se como um problema complexo cuja resolução depende da utilização de métodos eficientes de cálculo. Dentre as diversas metodologias disponíveis, os cálculos clássicos baseados no conceito de campo de força podem ser destacados como alguns dos mais eficientes em termos computacionais, característica que torna viável o tratamento de sistemas de muitos corpos. A abordagem via potenciais clássicos de forma geral está fundamentada em três formas distintas de técnicas computacionais: Mecânica Molecular, Dinâmica Molecular e Monte Carlo. Este trabalho utiliza as duas primeiras, sendo a mecânica aplicada ao problema estrutural e a dinâmica aplicada ao problema da evolução temporal do sistema.

A questão estrutural, de natureza estática, consiste no estudo da energia do sistema em função de sua conformação, sem levar em consideração efeitos da interação com o meio. A utilização da mecânica molecular clássica possui dois objetivos principais: cálculo da energia potencial de estruturas moleculares estáticas (método de ponto fixo) e busca conformacional de estruturas de mínima energia (métodos de otimização geométrica). As características da mecânica molecular possibilitam sua utilização para o mapeamento do problema através da construção de superfícies de potencial, as quais podem fornecer subsídios para o entendimento dos comportamentos observados na análise dinâmica.

A dinâmica molecular clássica, por sua vez, está baseada em amostragens do sistema, um estudo exploratório de casos com interesses mais específicos, restrição imposta por seu alto custo computacional. Seu poder encontra-se na capacidade de descrever fenômenos complexos que não podem ser apreendidos apenas pela minimização da energia. Sua capacidade de levar em consideração

acoplamentos com banhos térmicos possibilita o estudo da influência da temperatura na condição conformacional de equilíbrio e transições através de regiões de não-equilíbrio. No caso específico do potencial reativo, a metodologia permite a descrição da dinâmica de formação e quebra de ligações químicas.

3.2 Modelo de Interações e Análise Estrutural

Nanofitas de carbono consistem em moléculas em geral longas e estreitas com estrutura muito simples possuindo hibridização do tipo sp^2 , característica do grafite. A estrutura planar original é definida pelo comprimento (C), largura (L) e pelo comprimento de ligação característico de 0.14 nm das ligações ressonantes (figura 3.1). Em geral, possuem duas configurações de equilíbrio nas formas de plano e de espiral separadas por uma barreira de potencial. A primeira conformação é trivial. A segunda possui características peculiares que viabilizam sua estabilidade com energias na maior parte dos casos inferiores à energia da correspondente conformação planar.

A conformação espiral possui em comum com os nanotubos a forma cilíndrica. Entretanto, possui a peculiar característica de não possuir um raio constante, este sendo uma função paramétrica do ângulo. Neste contexto, define-se o raio médio do círculo interno da espiral (R) como uma forma de quantificar o grau de enrolamento da estrutura. Além dos parâmetros estruturais, pode-se ainda definir dois eixos de referência: o transversal, eixo em relação ao qual a fita é enrolada, e o longitudinal, perpendicular ao transversal contido no plano da espiral. A relação energética

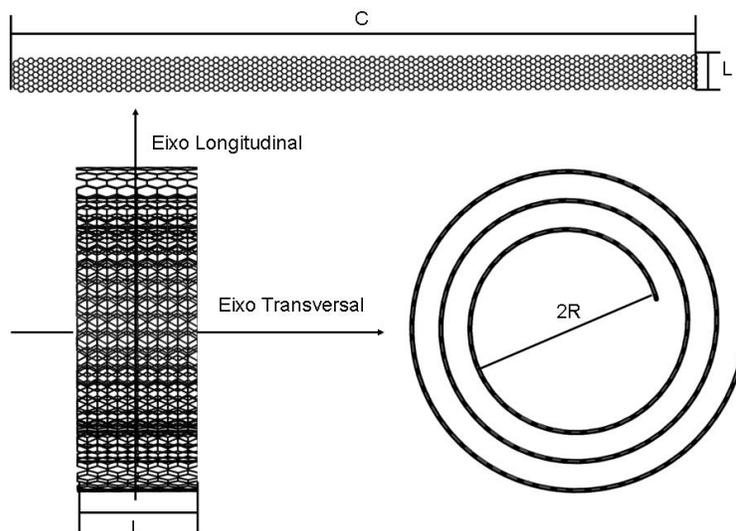


Figura 3.1: Parâmetros relevantes para a descrição de nanofitas

responsável pelo processo de formação de nanoespirais é determinada pelo balanço de intensidades

entre duas componentes: a interação de van der Waals entre folhas sobrepostas e a força elástica, que constitui uma tensão resistente ao empenamento. Um modelo muito simples [39, 40], dedicado ao enrolamento de espirais com eixos axiais infinitos pode ser construído com base apenas na teoria dos meios contínuos elásticos. Apesar de não ser adequado para cálculos em fitas, que possuem dimensões finitas, pode ser útil para o desenvolvimento de algumas hipóteses a respeito do comportamento das forças envolvidas. Dada uma fita de comprimento C e largura L , a energia potencial associada à deformação elástica é dada pela expressão:

$$\Delta E = \frac{\epsilon_{cil}}{2\pi} \int_0^{\theta_{max}} \frac{L}{R(\theta)} d\theta \quad (3.1)$$

sendo a função $R(\theta) = R_{in} + \theta\Delta R/2\pi$, o raio local de curvatura, uma expressão característica da espiral. A constante ϵ_{cil} é um termo característico do material e da conformação cilíndrica, derivado da teoria dos meios elásticos através de seu módulo de Young. Dois aspectos importantes desta equação é a dependência linear da energia correspondente à tensão elástica com o comprimento e o fato desta ser inversamente proporcional ao raio interno. A energia total da fita espiralada é portanto uma soma simples do termo elástico com a contribuição de van der Waals entre folhas sobrepostas:

$$E = L \frac{\epsilon_{cil}}{2\pi} \ln \left(\frac{R_{ext}}{R_{int}} \right) - \epsilon_{vdw} L C(R_{int}, R_{ext}) \quad (3.2)$$

A constante ϵ_{vdw} é uma densidade superficial de energia de van der Waals calculada para o grafite e a separação $\Delta R = 0.34 \text{ nm}$ é a distância característica entre planos nesta estrutura. O segundo termo depende da área de sobreposição entre fitas dada pelo produto entre a largura L e o comprimento de sobreposição C , este último dependente dos raios interno (R_{int}) e externo (R_{ext}) da espiral. Segundo o modelo, o enrolamento da fita acarreta no aumento da superfície de sobreposição entre planos e na conseqüente diminuição da energia potencial do sistema, uma vez que a energia de van der Waals é atrativa. Pode-se então supor a existência de uma área crítica de sobreposição onde a energia elástica é igual à de van der Waals. Esta condição limiar estabelece a altura máxima que a barreira de potencial pode atingir e delimita os dois regimes de equilíbrio. Valores de área menores que a crítica não atingem a estabilidade e a fita tende novamente à forma planar, o estado de menor energia nesta região. Por outro lado, áreas de sobreposição maiores que a crítica induzem o surgimento de espirais estáveis com energias que podem ser inferiores à do plano.

3.2.1 Variação da energia com o raio interno

O primeiro objetivo do estudo estrutural é o mapeamento da dependência da energia potencial da fita com o raio interno e a conseqüente determinação da conformação de menor energia para

diferentes larguras e comprimentos. Estes resultados constituem a informação básica para uma compreensão mínima do processo dinâmico de formação de espirais.

A análise está baseada em seis estruturas (figura 3.2) com comprimentos de 10.0 nm , 20.0 nm e 30.0 nm, sendo que para cada comprimento definem-se duas larguras 1.23 nm (cinco anéis aromáticos) e 4.92 nm (20 anéis aromáticos). As curvas de potencial são construídas com as energias

1		C = 10 nm L = 1.23 nm
2		C = 10 nm L = 4.92 nm
3		C = 20 nm L = 1.23 nm
4		C = 20 nm L = 4.92 nm
5		C = 30 nm L = 1.23 nm
6		C = 30 nm L = 4.92 nm

Figura 3.2: Estruturas utilizadas nos cálculos de mecânica molecular

instantâneas calculadas para as diversas conformações em função do raio interno. O cálculo de ponto fixo utiliza o campo de força reativo de Brenner como potencial. Os perfis (figura 3.3) de energia potencial para as seis estruturas encontram-se agrupados de acordo com o comprimento. O gráfico (d) apresenta uma comparação entre as três curvas para a largura de 4.92 nm. A comparação entre os gráficos torna explícitas algumas características gerais das fitas. Fitas com larguras maiores possuem uma maior tensão elástica, o que demanda uma energia maior para o enrolamento. Isso acarreta em barreiras de potencial mais altas. Por outro lado, estas mesmas fitas possuem uma maior superfície de sobreposição, o que maximiza a interação de van der Waals e minimiza a energia, gerando poços mais profundos. A união destes dois efeitos provoca o cruzamento das curvas observado nos gráficos (b) e (c).

Cálculos realizados para nanoespirais [4] indicam a necessidade da ocorrência de sobreposição entre as pontas da folha para que a intensidade da interação de van der Waals viabilize o enrolamento. Entretanto, fitas possuem uma tensão elástica estrutural muito inferior a uma folha de grafeno, devido à menor largura, requerendo uma menor energia atrativa para que sejam estabilizadas. Isto acarreta no fato de que todos os valores máximos da barreira de potencial mostrados na tabela 3.1 correspondem a estruturas onde as pontas não sofrem sobreposição (figura 3.4). Logo,

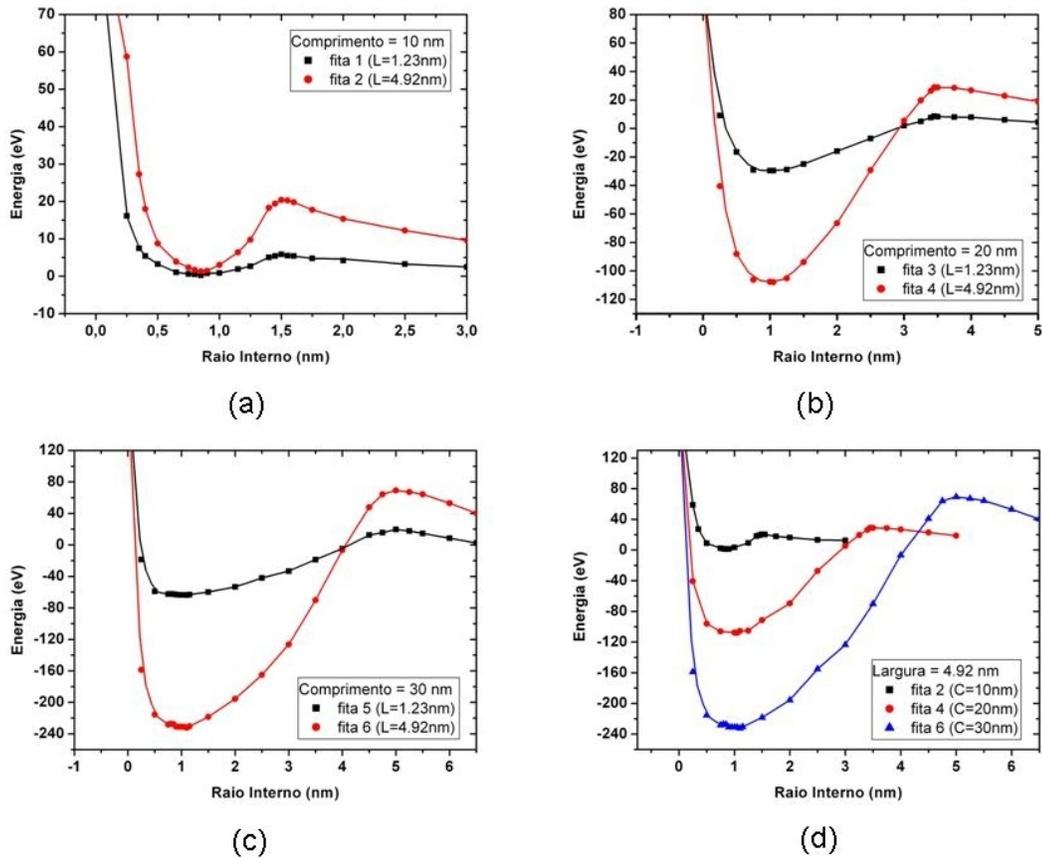


Figura 3.3: Perfis de energia potencial em função do raio interno.

para fitas em geral, a simples aproximação das pontas a uma distância crítica, não necessariamente ocorrendo sobreposição, é suficiente para desencadear o processo de enrolamento via interação de van der Waals entre os átomos das extremidades.

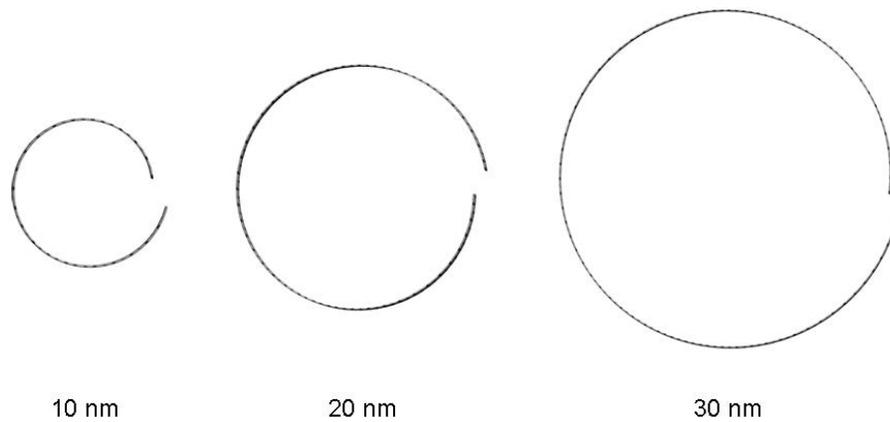


Figura 3.4: Estruturas 1,3,5 em seus respectivos raios críticos (tabela 3.1).

A exceção às características descritas acima é o caso das fitas com comprimento de 10 nm (figura 3.3a). Neste caso particular, as curvas de energia não se cruzam, como ocorre nos demais gráficos, sendo este comportamento característico de estruturas onde a tensão elástica é predominante e a superfície de sobreposição de equilíbrio é muito pequena. Nesta situação, a interação de van der Waals não é suficiente para fazer com que o poço de potencial da fita mais larga seja mais profundo que o da fita mais curta. A consequência deste amplo favorecimento da força elástica surge no gráfico de forma muito clara através dos valores das energias mínimas superiores à energia do plano para ambas as curvas. Nota-se também que não há a ocorrência de cruzamento entre os perfis. Neste caso particular, a espiral é um estado meta-estável.

Os valores para algumas grandezas relevantes extraídos nestes cálculos são apresentados na tabela (3.1).

Tabela 3.1: Grandezas relevantes obtidas através dos perfis de energia potencial

fitas	Raio Interno (nm)	Raio Crítico (nm)	Barreira (eV)	Poço (eV)
1	0.85	1.50	5.840	0.255
2	0.85	1.50	21.408	1.289
3	1.05	3.45	8.637	-29.622
4	1.05	3.45	28.938	-107.895
5	1.10	5.00	23.016	-63.842
6	1.10	5.00	76.672	-232.413

Um efeito relevante visível nos gráficos dos perfis (3.3 b,c,d) e na tabela 3.1 é o deslocamento para a direita do ponto em que se encontra a conformação de equilíbrio. Nota-se que este está relacionado apenas ao comprimento, uma vez que os valores dos raios internos são os mesmos para as duas larguras. A princípio poderia-se esperar o contrário, uma maior superfície de sobreposição devido ao maior comprimento da fita conduzindo a um diâmetro interno menor. Entretanto, a equação (3.2) mostra que existe uma influência da razão entre raios externo e interno na energia. Um cenário onde o crescimento do raio externo seja associado a decréscimo do raio interno maximizaria a energia, o que afastaria a estrutura da condição de equilíbrio. Portanto, o crescimento do raio externo associado ao maior comprimento deve ser acompanhado de um crescimento do raio interno de forma a minimizar o termo elástico.

3.2.2 A Superfície de Energia Potencial

Os perfis de energia potencial são construídos com a variação do raio interno para uma dada fita. Uma questão relevante é a influência das dimensões em sua energia na conformação de equilíbrio

espiral. A construção de um mapa da superfície de potencial (figura 3.5) a partir de cálculos de otimização geométrica para cada ponto possibilita uma visualização do padrão de comportamento energético global.

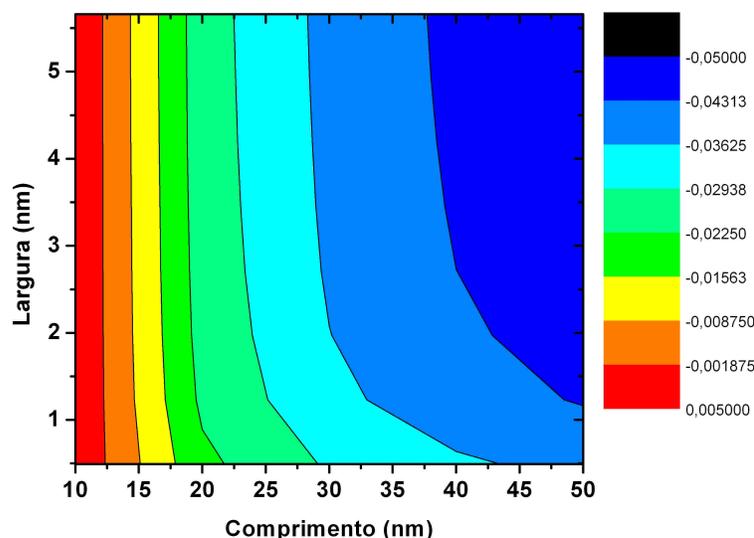


Figura 3.5: Superfície de Energia potencial em função da largura e comprimento para o raio interno de equilíbrio. A escala à direita refere-se à energia potencial em eV.

O mapeamento torna clara a presença de duas regiões bem definidas. A primeira, a região das fitas longas com energia mínima inferior à energia do plano, dominando a direita do gráfico, em direção aos poços de potencial mais profundos. Estas constituem o grupo de fitas típicas, caracterizadas por um comprimento com valor muito superior à largura. A segunda é a faixa das fitas curtas com energia mínima superior ou ligeiramente inferior à do plano (diferença da ordem de 10^{-4} eV). O fato de possuírem um comportamento energético anormal, diferenciado do padrão usual das fitas, pode indicar a possibilidade de formação de novos padrões geométricos de equilíbrio. Um estudo mais detalhado da relação das espirais desta faixa com geometrias fechadas como anéis pode indicar qual seria este novo padrão.

3.2.3 Relação Energética entre Espirais e Anéis

A topologia de fitas abertas permite que a princípio tanto a obtenção de espirais quanto a de anéis sejam viáveis. Um estudo energético comparativo pode fornecer subsídios para a determinação da influência das dimensões na geometria de equilíbrio. A comparação entre as curvas de energia de anéis, espirais e planos equivalentes (com as mesmas dimensões e número de átomos), fornece algumas informações relevantes sobre o padrão energético que orienta as conformações (figura 3.6).

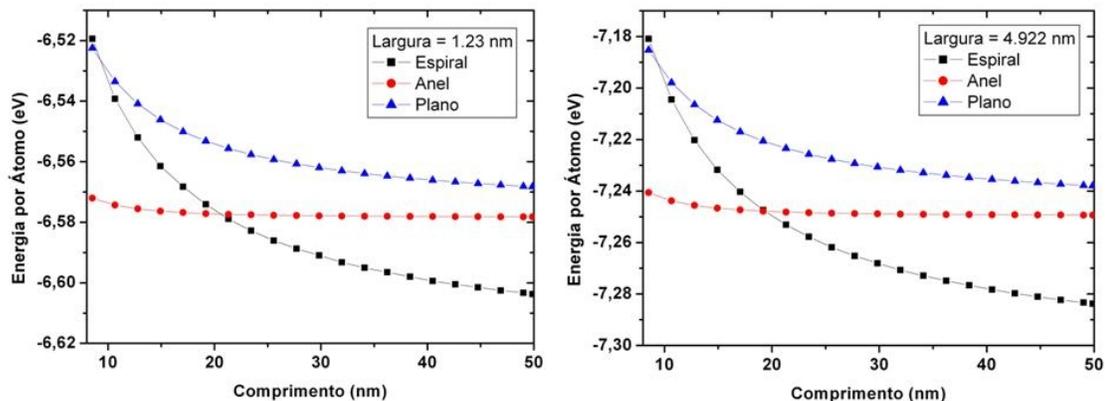


Figura 3.6: Comparação entre as curvas de energia para as estruturas de equilíbrio calculadas em função do comprimento para uma largura fixa.

O decaimento observado para as três curvas é um efeito da presença de bordas livres. Quanto menor o número de átomos (fitas com menores comprimentos), maior a influência dos átomos com valência incompleta nas bordas sobre a média final da energia. Este efeito é menos destacado para o anel pelo simples motivo deste possuir uma pequena extensão de borda livre, muito inferior à das demais estruturas. Ambos os gráficos possuem como característica marcante os cruzamentos entre as curvas da fita com as do plano e do anel. O primeiro cruzamento, que ocorre no comprimento de 10 nm, marca o início da região onde as fitas possuem energia inferior à do plano, já mostrada no gráfico da superfície (3.5). A informação nova é o segundo cruzamento em torno de 20 nm, entre as curvas do anel e da espiral. O intervalo compreendido entre os dois cruzamentos constitui uma zona de características não-usuais, onde tubos possuem energia inferior à espiral, consistindo portanto em estruturas mais estáveis. O cruzamento determina portanto um limite sendo que para comprimentos menores que 20 nm espera-se que anéis possam ser obtidos como estruturas de equilíbrio, hipótese a ser testada nos cálculos de dinâmica molecular.

3.2.4 Preferência de Direção de Enrolamento

Em fitas, de um modo geral, duas direções de enrolamento estáveis podem ser definidas a partir de um eixo de simetria. Estabelece-se, por convenção, que o eixo de referência x encontra-se paralelo à maior dimensão (comprimento) sendo que em relação a este define-se o ângulo do eixo de simetria, da mesma maneira como se estabelece a quiralidade de nanotubos. Portanto, estruturas geradas com um ângulo de 90° possuem um maior raio interno e menor comprimento axial que aquelas geradas a partir do eixo de 0° . Deve-se ressaltar que no caso de fitas, estruturas com quiralidade, como as encontradas em nanotubos, não são a princípio possíveis devido ao fato de serem altamente

instáveis uma vez que não há a possibilidade de estabilização via sobreposição de planos. Cálculos de ponto fixo para uma fita de comprimento 10 nm e largura 4.9 nm (fita 2) em suas duas direções de enrolamento (figura 3.7) em função do raio interno apresentam a concordância na energia para raios grandes (as duas superfícies tendem ao plano), e comportamentos muito distintos para raios pequenos.

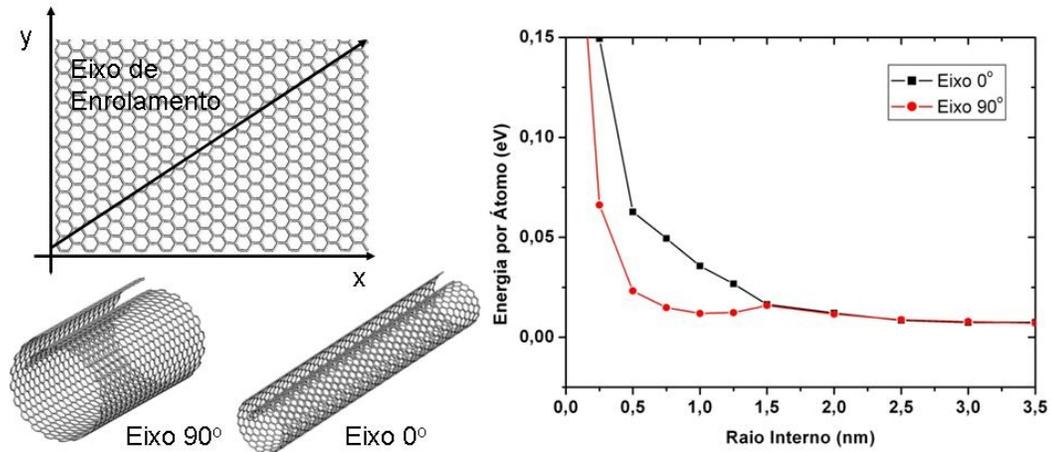


Figura 3.7: Curvas de energia para espirais com ângulos de 0° e 90°

O resultado evidencia a inviabilidade de se atingir estados estáveis para fitas geradas segundo o eixo 0° pela razão de não existir um poço de potencial que possibilite a manutenção de uma estrutura espiral estável. Nestas fitas o raio de enrolamento é muito pequeno, o que torna a energia elástica dominante. Isto é um sério limitante para a obtenção de nanotubos a partir do enrolamento de fitas. Deve-se ressaltar que o resultado apresentado acima é um limite superior para o caso de fitas uma vez que a estrutura possui uma relação de dimensões muito próxima à das nanoespirais. Qualquer fita usual, com comprimento muito maior que a largura, conduziria a um resultado pior, no sentido de uma maior diferença de estabilidade entre os dois eixos. Conclui-se que para fitas não há a possibilidade de formação de um tubo ao longo de seu comprimento, sendo viável apenas a formação de anéis de pequeno comprimento axial enrolados de acordo com o eixo de simetria a 90° . Deve-se ressaltar que estes resultados podem não ser válidos para nanoespirais onde a grande superfície de sobreposição em ambas as direções de enrolamento devido à pequena relação comprimento-largura pode estabilizar a estrutura.

3.3 Estudos de Dinâmica Molecular

Os cálculos de mecânica molecular determinam alguns limites geométricos para a obtenção de determinadas conformações de equilíbrio. As curvas de energia obtidas estabelecem que para fitas com comprimento suficientemente grande, é possível a obtenção de estruturas organizadas em formato espiral ou próximo a isto. Por outro lado, para comprimentos menores que 20 nm, parece viável a obtenção de uma geometria de equilíbrio diferente em formato de um anel de grafeno.

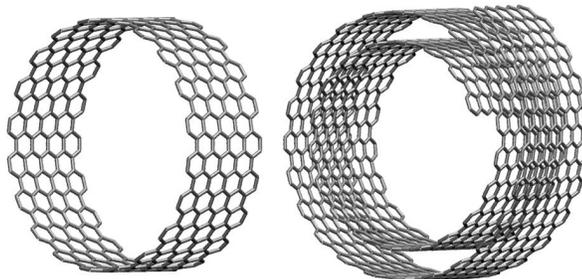


Figura 3.8: Exemplos de anel (esquerda) e espiral (direita)

Os cálculos de dinâmica molecular possuem uma característica exploratória e amostral voltada especificamente para a análise de casos. O estudo de pontos específicos na superfície de potencial tem como objetivo confirmar as estruturas de equilíbrio previstas e acompanhar eventos característicos dos processos dinâmicos cuja apreensão não é viável através da análise energética. As simulações são divididas em quatro grupos:

- estudo da estabilidade de estruturas empenadas e espirais para as temperaturas de 1 K e 300 K a fim de se determinar se há a possibilidade de aplicação de um processo de síntese semelhante ao utilizado para nanoespirais, o qual utiliza ondas de choque para induzir o empenamento;
- aplicação de curvas de aquecimento e estudo da resposta de diferentes tipos de fita a diferentes temperaturas. Os cálculos possuem como objetivo determinar a viabilidade da obtenção de estruturas organizadas tipo espiral apenas a temperatura ambiente;
- estudo dos efeitos da adição de uma atmosfera de argônio ao sistema, na tentativa de realizar cálculos mais próximos de condições experimentais reais. As simulações envolvem também uma tentativa de incorporação do efeito de sonicação.
- cálculos de interação de fitas com um meio aquoso e com nanotubos. O primeiro grupo é justificado pelo fato de que a maior parte dos métodos de síntese são baseados na utilização de água como solvente; o segundo grupo é uma proposta de forma de controle da formação de anéis e tubos a partir de fitas com conformação inicial planar.

Os estudos de dinâmica molecular utilizam o campo de força reativo e um algoritmo de integração do tipo Preditor-Corretor de Nordsieck com um passo de 1 fs. Apesar de longo para este tipo de integrador, o intervalo de tempo do passo mostrou-se adequado para as simulações. Os cálculos que utilizam termostato fazem uso do modelo de Berendsen para um acoplamento fraco com o banho térmico virtual.

3.4 Aproximação das regiões de equilíbrio

O raio interno médio estabelece um parâmetro para a quantificação do grau de enrolamento e por consequência da extensão da área total sobreposta, o que por sua vez determina a intensidade da interação de van der Waals. Portanto, fitas com raio interno menor que o crítico devem tender à conformação espiral, os demais casos devendo a princípio voltar à conformação planar. O objetivo destes cálculos é a análise desta evolução em direção aos dois estados de equilíbrio, uma forma de complementar os perfis de potencial construídos na seção anterior. As simulações neste estudo não utilizam o termostato a fim de que seja possível a conservação da energia total através da reprodução de um ensemble microcanônico. As estruturas utilizadas são previamente otimizadas via um algoritmo de otimização geométrica de modo que os comprimentos de ligação já se encontrem relaxados para o início da simulação.

Uma fita com comprimento de 30 nm e largura de 1.23 nm (fita 5) possui, segundo os cálculos de mecânica molecular, uma conformação espiral de equilíbrio com um raio interno de 1.1 nm e um raio crítico de empenamento de 5.0 nm. Logo duas simulações, com raios internos iniciais de 5.0 nm e 5.25 nm devem cobrir toda o perfil de potencial exposto na figura (3.3c). O primeiro cálculo (figura 3.9) é evoluído em um intervalo de 400 ps, conduzindo ao resultado esperado de estabilização na conformação espiral.

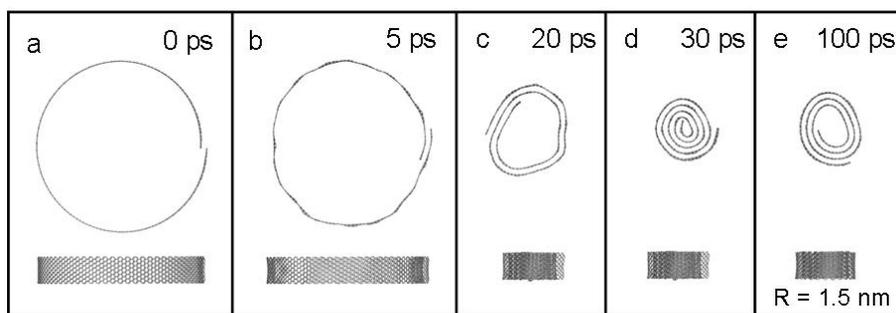


Figura 3.9: Passos da evolução da dinâmica para a fita 5 (30 nm de comprimento e 1.23 nm de largura) para um raio interno inicial de 5.0 nm.

O fator novo é a oscilação de pequena amplitude em torno do raio interno de equilíbrio de

aproximadamente 1.5 nm. O gráfico da energia (figura 3.10) mostra explicitamente a aproximação oscilatória e seu amortecimento até o estabelecimento de uma condição estável. Nota-se que a energia total permanece constante devido ao fato de a simulação estar sendo realizada no ensemble microcanônico.

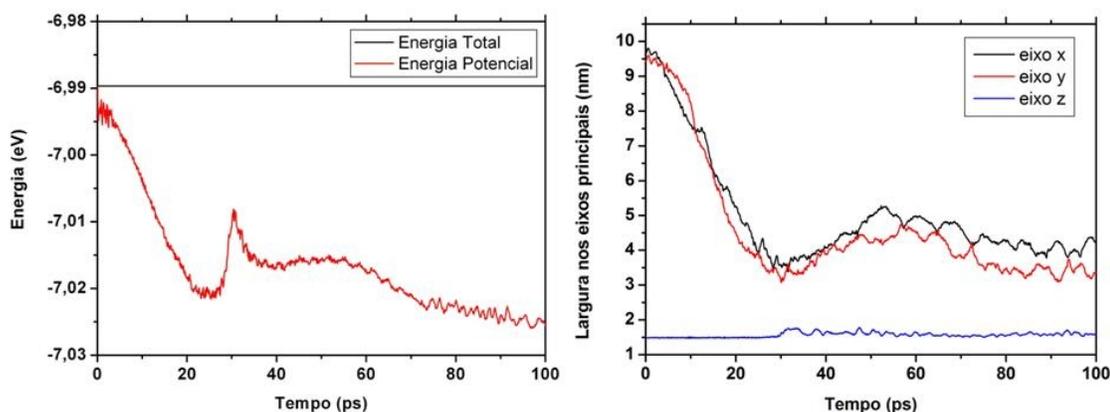


Figura 3.10: Gráficos de energia e largura nos eixos principais da simulação.

A ocorrência do amortecimento pode ser explicada em termos de uma forte estabilização da estrutura devido à atuação da interação de van der Waals e da consequente conversão da translação em vibração da estrutura. Uma forma de confirmar a ocorrência deste efeito é a implementação de uma forma de quantificação da dinâmica global da estrutura, o que poderia identificar padrões de oscilação não perceptíveis visualmente. O método utilizado envolve o cálculo dos eixos principais da estrutura através da diagonalização de seu tensor momento de inércia. As coordenadas extremas da fita que se encontram sobre os eixos principais fornecem uma medida da evolução da geometria global da estrutura com o tempo. O gráfico das larguras nos eixos principais (figura 3.10) mostra explicitamente a origem de uma forte vibração estrutural, representada por oscilações nas curvas, a partir do intervalo em torno de 40 ps. Nota-se no gráfico de energia o início de um processo estabilizador da energia potencial neste mesmo intervalo de tempo.

O cálculo complementar (figura 3.11) saindo do raio interno inicial de 5.25 nm conduz ao resultado esperado de abertura da fita e o consequente equilíbrio na conformação planar.

Novamente a aproximação do equilíbrio pode ser visualizada pelo gráfico de energia (figura 3.12) onde a energia potencial tende a um valor constante e pelo gráfico da largura nos eixos principais que apresenta a abertura da fita em direção a uma conformação de equilíbrio aberta.

Os resultados da dinâmica a baixa temperatura reproduzem o que seria esperado a partir dos cálculos de mecânica molecular. A fita tensionada partindo de sua condição no raio crítico tende ao enrolamento em formato espiral em um raio de equilíbrio (1.5 nm) próximo ao previsto. Fitas com

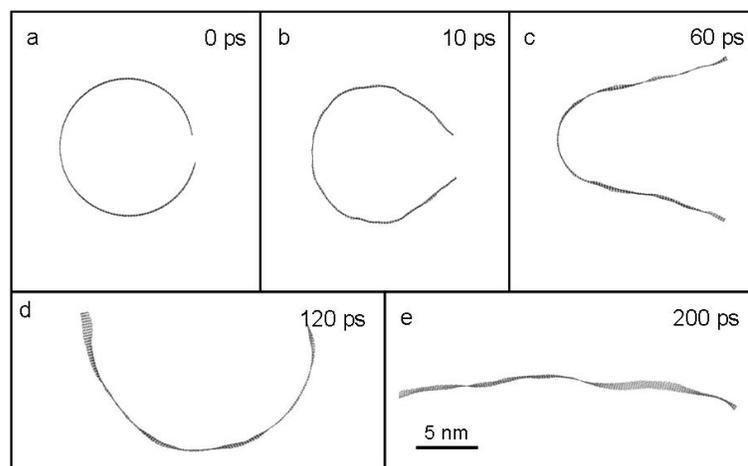


Figura 3.11: Passos da evolução da dinâmica para a fita 5 (30 nm de comprimento e 1.23 nm de largura) para um raio interno inicial de 5.25 nm e temperatura de 1 K.

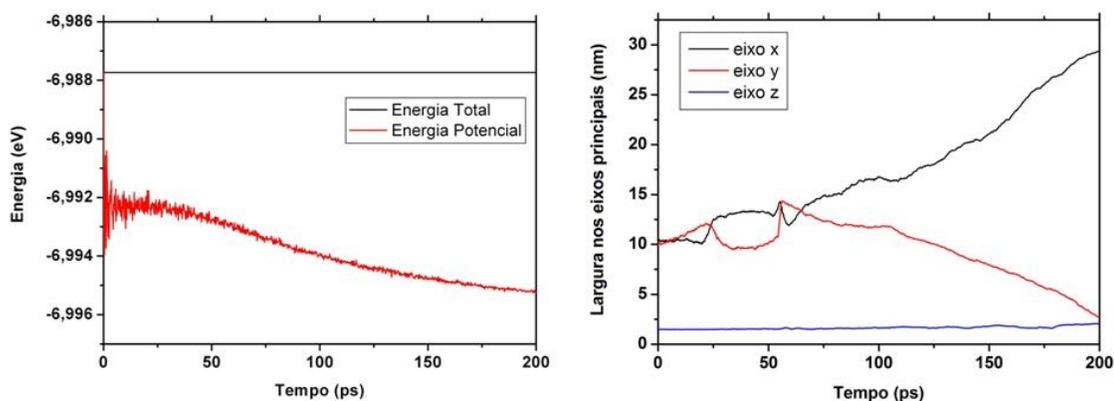


Figura 3.12: Gráficos de energia e largura nos eixos principais da simulação.

raios internos ligeiramente maiores que o raio crítico tendem por sua vez à abertura e ao equilíbrio na forma planar. Logo, energeticamente, a formação de espirais é viável, bastando atingir-se o raio crítico. Resta saber se o processo de empenamento, que conduz a fita à condição crítica, é estável à temperatura ambiente, questão fundamental para a viabilidade de processos que utilizem a sonicação.

3.4.1 Influência da temperatura na estabilidade de fitas empenadas

A formação de nanorolos envolve necessariamente o uso de uma fonte externa de energia [12], tanto na forma de um emissor de ondas de choque como na de uma fonte de alta temperatura [3]. Devido à sua proximidade estrutural, pode-se supor que fitas também possam ser enroladas através

desta metodologia desde que possuam suficiente rigidez estrutural para manterem a integridade do empenamento durante o processo. A partir da fita de 30 nm de comprimento em seu raio interno crítico utilizada na seção anterior, a qual comprovou-se ser estruturalmente estável a baixas temperaturas, pode-se testar qual seria o efeito da energia térmica sobre a estabilidade do processo de sonicação.

Novamente utilizam-se duas estruturas com raios internos iniciais de 5.0 nm e 5.25 nm, Os cálculos nesta etapa diferem da anterior pelo fato de utilizarem o termostato de Berendsen, o qual mantém a temperatura estabilizada em 300 K. A primeira simulação (figura 3.13), com 600 ps de duração, mostra novamente a formação de uma espiral a partir do raio crítico de 5.0 nm. Nota-se

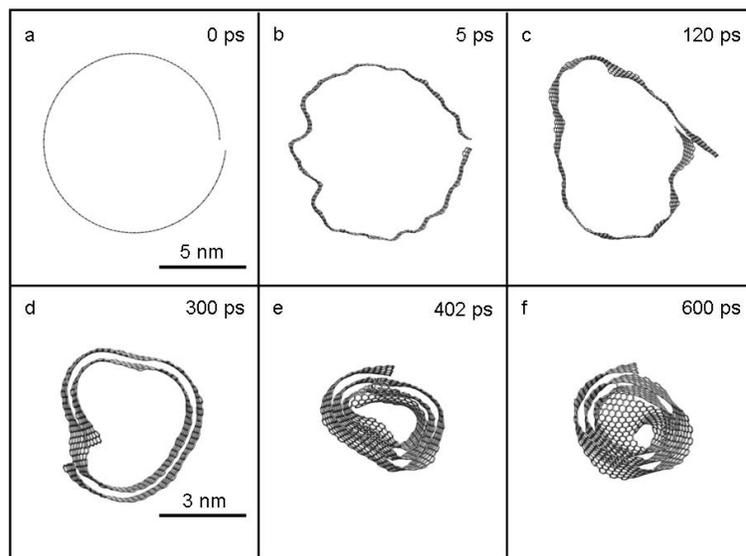


Figura 3.13: Passos da evolução da dinâmica para a fita 5 com um raio interno inicial de 5.0 nm a uma temperatura de 300 K.

a instabilidade da fita empenada revelada pelas perturbações ao longo de toda a estrutura para um tempo muito curto de 5 ps. A estrutura tensionada é extremamente sensível à temperatura, possuindo grande instabilidade conformacional em seu raio crítico. Nota-se também a formação de ligações entre as bordas livres das camadas mais internas da espiral ao final da simulação, efeito energeticamente relevante uma vez que contribui para o aumento da estabilidade da estrutura.

A dinâmica complementar parte do raio de 5.25 nm também a temperatura de 300 K (figura 3.14) por um intervalo de 600 ps. Ao contrário da formação da espiral que ocorre em um processo muito semelhante ao observado a 1 K, a abertura da fita ocorre através de um processo instável onde as perturbações inerentes ao meio elástico tensionado tornam-se influentes devido à atuação da flutuação térmica e à ausência da interação estabilizadora de van der Waals.

A conformação estrutural final é obtida pela soldagem das bordas livres laterais das fitas através

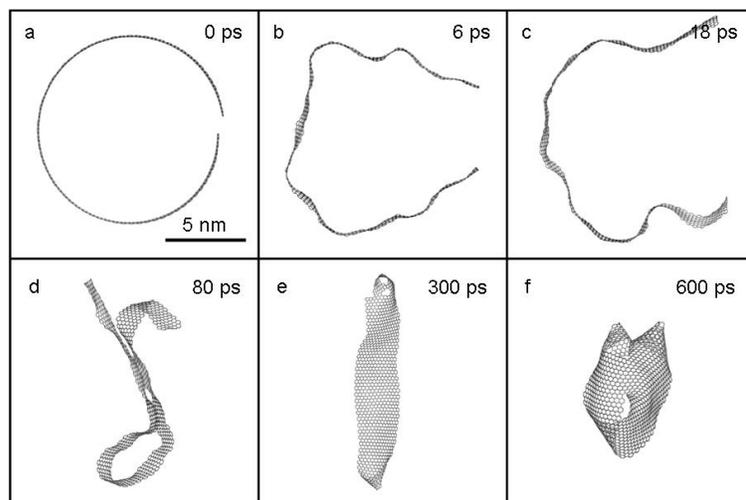


Figura 3.14: Passos da evolução da dinâmica para a fita 5 com um raio interno inicial de 5.25 nm a uma temperatura de 300 K.

do processo descrito pelo nome de "zipping" [40], o qual consiste na formação em cadeia de ligações iniciada pela alteração geométrica gerada por uma ligação original. O último passo no instante de 600 ps mostra a formação de um estrutura fechada mantida nesta conformação pela interação de van der Waals entre as pontas. O efeito da instabilidade provocada pela temperatura torna-se mais evidente à medida que se aumenta a relação comprimento-largura. Para uma fita com 50 nm de comprimento por 1.23 nm de largura, novamente a instabilidade assume um papel central na condução da dinâmica a uma temperatura de 300 K (figura 3.15).

A fita encontra-se em uma conformação inicial com raio de 9.0 nm, ligeiramente superior ao raio crítico de 8.5 nm. Para um intervalo de tempo muito curto de 4 ps ocorre uma propagação intensa das perturbações ao longo do comprimento. A abertura ocorre de forma não-homogênea, conduzindo a um estado final composto por uma sobreposição parcialmente organizada de planos. Este cálculo evidencia de forma muito clara a grande instabilidade da estrutura em regiões próximas a seu raio crítico onde a tensão elástica é dominante. A utilização da sonicação para o empenamento de nanoespirais parte do princípio de que a rigidez estrutural destas grandes estruturas permite um processo de empenamento gradual e estável conduzindo de forma lenta a uma conformação onde ocorre a sobreposição crítica necessária ao enrolamento. Nanofitas não possuem esta rigidez e são instáveis a temperaturas ambiente quando tensionadas, o que inviabiliza o empenamento gradual. Logo, pode-se afirmar que o processo de sonicação não pode ser utilizado no caso de fitas para a obtenção de espirais.

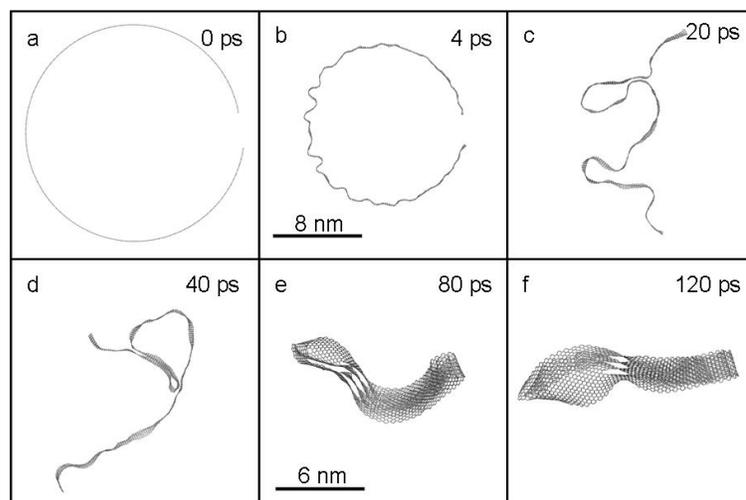


Figura 3.15: Passos da evolução da dinâmica para fita com 50 nm de comprimento e 1.23 nm de largura para uma temperatura de 300 K.

3.4.2 Formação de estruturas organizadas tipo espiral a partir de planos

A impossibilidade de uso da sonicação pode ser compensada por uma característica básica das fitas: a baixa altura da barreira de potencial em relação às barreiras encontradas em nanoespirais. Isto possibilita, a princípio, a obtenção de estruturas organizadas com conformações espirais ou semelhantes a temperaturas usuais de laboratório.

A fita utilizada neste estudo possui 50 nm de comprimento por 1.23 nm de largura, possuindo portanto uma grande relação comprimento-largura. O cálculo consiste em duas fases: aquecimento e dinâmica. O procedimento inicial envolve a construção a partir de uma temperatura inicial de 50 K de uma curva de aquecimento (figura 3.16) composta por dinâmicas de pequena duração (10 ps) seguidas de saltos de temperatura de 10 K até uma temperatura final de 300 K.

Os patamares de temperatura fornecem condições iniciais para o desenvolvimento dos cálculos de dinâmica molecular para as diversas temperaturas. A figura 3.17 mostra a evolução temporal a uma temperatura de 50 K por um período de 1000 ps.

Três eventos caracterizam esta dinâmica: o aparecimento de uma perturbação na região central da fita que se propaga em direção às bordas dando origem a um empenamento de raio pequeno (3.17b); a contração da estrutura em direção ao centro e a formação de uma estrutura híbrida conhecida como carbono vítreo ("glassy carbon"); por fim o empenamento da estrutura em uma conformação tubular desorganizada mantida estável pela interação de van der Waals. O carbono vítreo é uma estrutura de hibridização sp^2 caracterizada por sua constituição híbrida onde coexistem zonas ordenadas de sobreposição organizada de planos junto a zonas desordenadas geradas pela

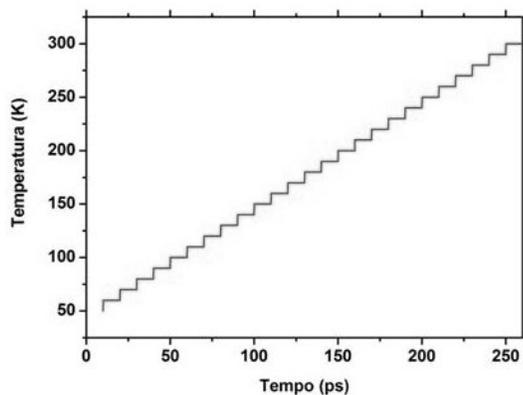


Figura 3.16: Exemplo de curva de aquecimento

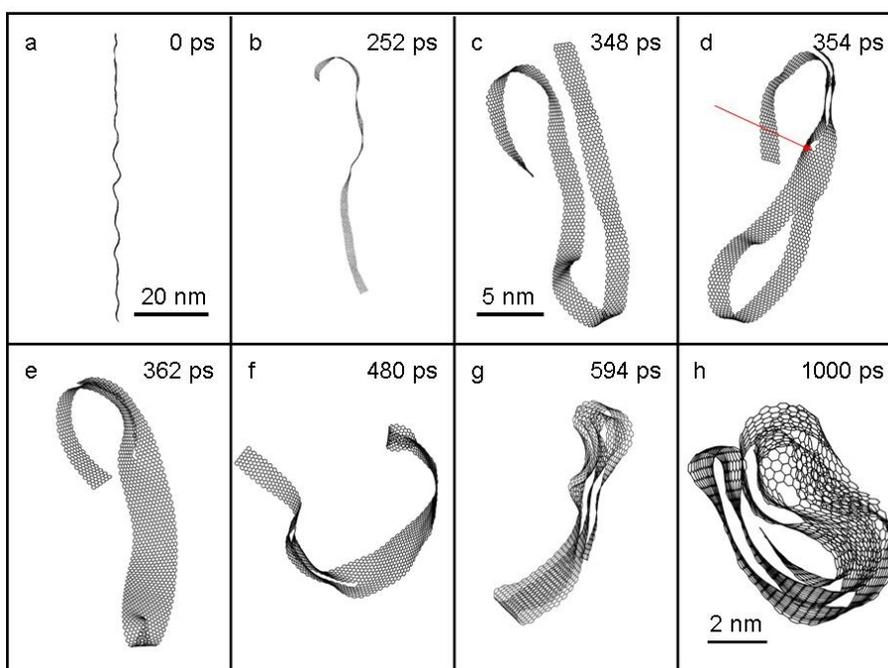


Figura 3.17: Passos da Dinâmica para uma fita com 50 nm de comprimento e 12.30 nm de largura a uma temperatura de 50 K. A seta vermelha indica o início do processo de "zipping"

formação de ligações entre bordas adjacentes.

Uma análise mais detalhada da dinâmica pode ser obtida pela comparação dos gráficos de energia e da contagem do número de ligações em função do tempo (figura 3.18).

Nota-se no gráfico de energia uma queda abrupta na energia no instante 350 ps correspondida pelo aumento acentuado do número de ligações no mesmo instante. Este tipo de comportamento é característico do potencial reativo, e a forma abrupta e não-linear é a assinatura particular do efeito

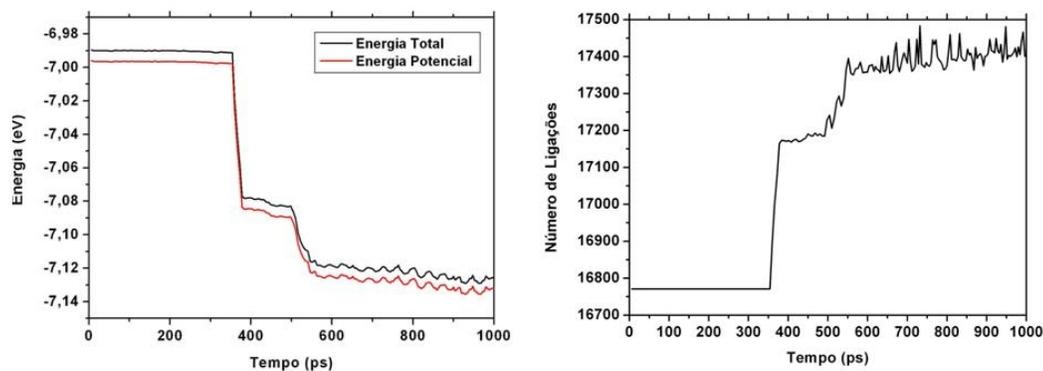


Figura 3.18: Energias Potencial e Total e número de ligações em função do tempo para uma temperatura de 50 K.

de "zipping".

Outro aspecto relevante no gráfico é a forma idêntica das curvas de energia total e energia potencial, o que implica em uma energia cinética constante. Esta característica deve ser compreendida em termos do uso do termostato e de sua relação com a temperatura cinética. O controle do termostato visa a manter a temperatura termodinâmica constante, o que implica no controle sobre a temperatura cinética. O fato desta estar relacionada à energia cinética das partículas do sistema implica que estas também devam ser mantidas constantes, o que cria o vínculo entre as curvas de energia. Portanto uma queda na energia potencial gerada pela formação de ligações químicas implica diretamente na queda da energia total.

Uma última constatação de interesse é o empenamento da estrutura mesmo com o baixo valor da energia cinética cedida ao sistema (0.01 eV), inferior à altura da barreira de potencial (0.03 eV). Uma análise mais detalhada mostra que no instante 252 ps, há a formação de dois empenamentos locais, o primeiro na ponta da fita e o segundo no centro. Ambos possuem curvaturas com aproximadamente 1.6 nm de raio, equivalente ao empenamento de uma fita com 10 nm de comprimento. Segundo os cálculos de mecânica molecular, este empenamento possui uma energia associada de $6.84 \times 10^{-3} \text{ eV}$, inferior à energia cinética do sistema. A dobra central sobrepõe duas folhas da estrutura e propicia a ocorrência do "zipping" que ocorre por volta de 350 ps. Ambas as perturbações têm uma origem comum na perturbação original observada no centro da fita no instante 0 ps, resultado da soma de intensidades de pequenas perturbações locais propagando-se em um meio elástico. Este tipo de processo baseado em perturbações locais possibilita a dobra global da fita mesmo a baixas temperaturas, o que pode indicar uma nova forma de obtenção de estruturas do tipo espiral.

Além do cálculo para a temperatura de 50 K, outras 7 simulações realizadas a partir da mesma

curva de aquecimento para as temperaturas de 70 K, 100 K, 110 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K conduziram a estruturas desorganizadas qualitativamente semelhantes (figura 3.19).

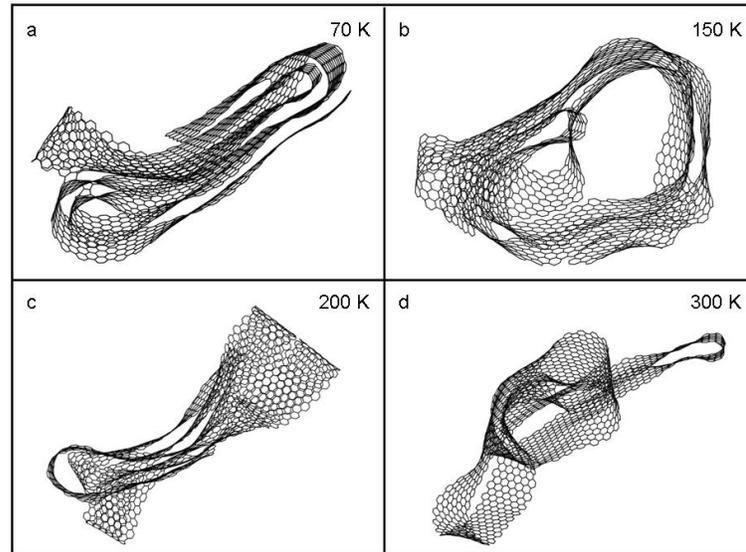


Figura 3.19: Amostras para as estruturas desorganizadas de equilíbrio para as temperaturas de 70K, 150 K, 200 K, 300 K.

Uma hipótese para o resultado negativo na obtenção de uma estrutura organizada é a influência das bordas livres altamente reativas da fita. A eliminação destas via introdução de hidrogênio para completar as ligações poderia a princípio permitir uma organização da estrutura via interação de van der Waals. Tomando-se a mesma estrutura, agora com bordas passivadas, constrói-se a mesma curva de aquecimento do item anterior. Passos da dinâmica a temperatura de 100 K (figura 3.20) realizada por um período de 800 ps mostram o processo de organização da estrutura.

A estrutura final é estável e organizada, possuindo a forma de uma espiral achatada. Os gráficos de energia e de número de ligações (3.21) mostram que a estrutura final é estabilizada somente pela interação de van der Waals, uma vez que a queda na energia não está associada ao aumento no número de ligações. A fita possui um padrão de organização que visa a maximizar as superfícies sobrepostas de modo a minimizar a energia, mesmo conceito no qual está baseado a formação da espiral. O processo de formação envolve novamente a inicialização através de empenamentos locais, seguidas agora de um novo tipo de efeito que envolve o deslizamento de planos sobrepostos da fita ("sliding"), principal responsável pelo ordenamento das camadas.

Apesar de muito organizado, este resultado é instável a altas temperaturas. Uma simulação a temperatura de 200 K (figura 3.22) mostra o processo de abertura da fita a partir de uma estrutura espiral fechada.

Novamente, a avaliação da estabilidade dos resultados pode ser realizada através da análise da

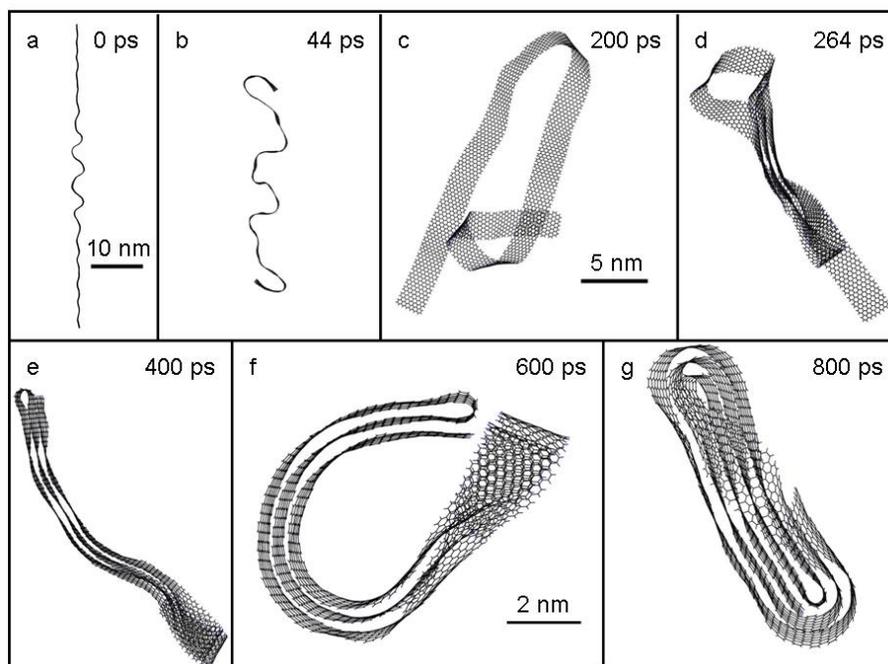


Figura 3.20: Evolução temporal para a fita com comprimento de 50 nm com bordas hidrogenadas a uma temperatura de 100 K.

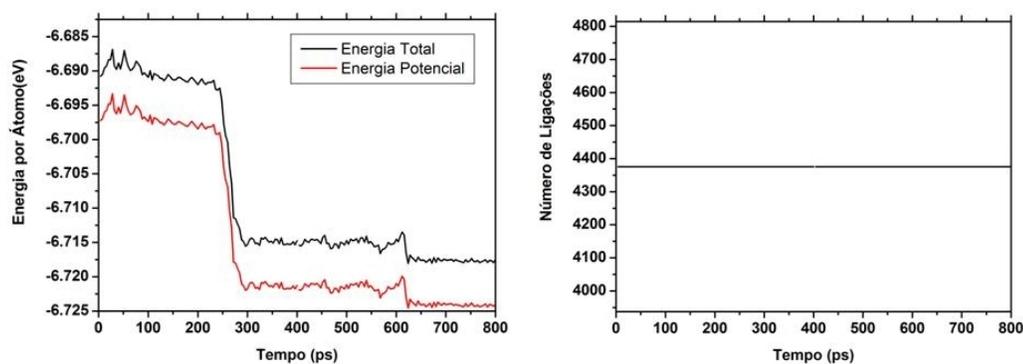


Figura 3.21: Energias Potencial e Total e número de ligações em função do tempo para a temperatura de 100 K

evolução temporal das dimensões da fita sobre os eixos principais (figura 3.23). A contração das dimensões e a posterior estabilização e convergência das três curvas no gráfico à esquerda (simulação a 100 K) indicam uma tendência ao equilíbrio da estrutura devido à baixa oscilação da geometria. Já a divergência das curvas no gráfico à direita (simulação a 200 K) indicam a instabilidade do sistema a 200 K e a tendência a uma conformação aberta.

A explicação para este tipo de comportamento recai na relação entre a energia térmica e a in-

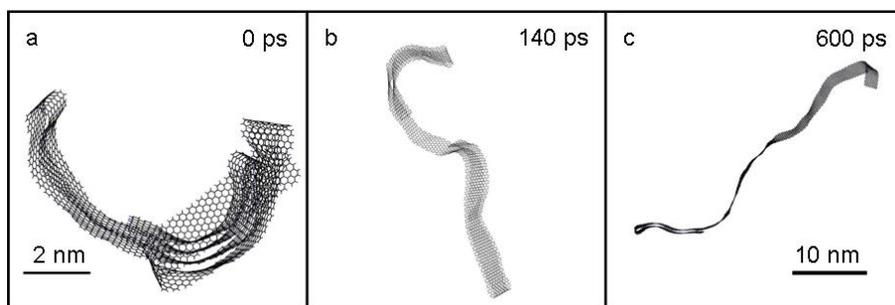


Figura 3.22: Passos da dinâmica a uma temperatura de 200 K.

teração de van der Waals. A temperatura de 200 K corresponde a uma energia de aproximadamente 0.017 eV por átomo, maior que a energia média de interação de van der Waals entre átomos de carbono no grafite de 0.01 eV por átomo. Conclui-se que a hidrogenação de bordas conduz a estruturas estáveis em vácuo apenas para baixas energias uma vez que a estabilidade depende diretamente da interação fraca de van der Waals.

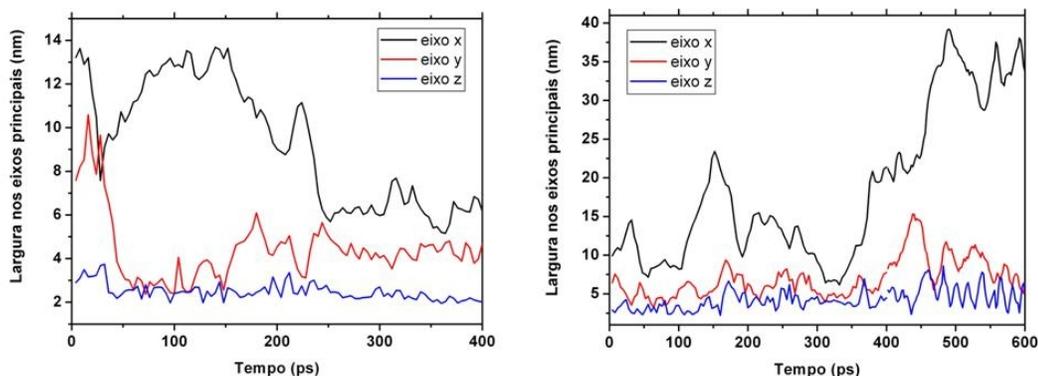


Figura 3.23: Evolução temporal das dimensões estruturais sobre os eixos principais para as duas simulações. O gráfico à esquerda corresponde à simulação a 100 K e o gráfico à direita a 200 K.

Poderia-se considerar a hipótese de que a presença de uma atmosfera seria suficiente para estabilizar a estrutura através de colisões com partículas do gás. Esta possibilidade é testada através da introdução de uma atmosfera de argônio com pressão de 1 atm. A curva de aquecimento aplicada possui uma temperatura inicial de 100 K, final de 500 K e degraus de termalização de 10 ps seguidos de um salto de temperatura de 50 K. A dinâmica a 100 K (figura 3.24) evoluída ao longo de 400 ps conduz a um resultado estável e visualmente compatível ao obtido à mesma temperatura no vácuo. A dinâmica a 500 K conduz a um resultado muito similar, composto também por uma sobreposição organizada de planos, sendo o último passo do cálculo mostrado para efeito de comparação no quadro 3.24e.

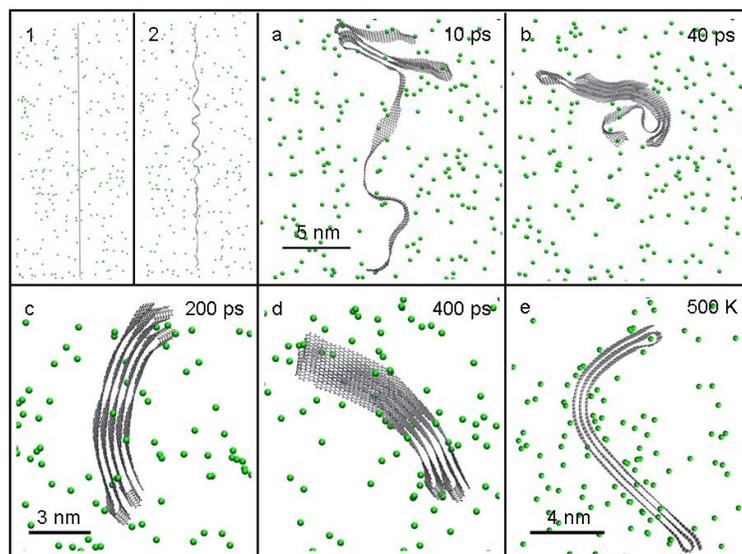


Figura 3.24: Passos da simulação com a presença de uma atmosfera de argônio a uma temperatura de 100 K. O último quadro (e) corresponde ao último passo da simulação a uma temperatura de 500 K.

Nota-se que apesar de um intervalo de temperatura grande (400 K), a forma organizada da estrutura em planos sobrepostos foi preservada, a menos de uma diminuição no número de camadas da estrutura contraída. Isto comprova a importância da adição da atmosfera de argônio para a estabilidade dos resultados a temperaturas próximas ou superiores à ambiente. As condições próximas das experimentais indicam uma boa possibilidade para a obtenção destas estruturas em condições reais.

3.4.3 Estudo sobre a obtenção de anéis a partir de fitas curtas

As propriedades descritas na seção anterior são válidas para o grupo de fitas onde o comprimento é maior que 20 nm. No outro extremo da superfície de potencial, na região de fitas curtas, as estruturas de equilíbrio podem possuir topologias diversas, conforme discutido nos cálculos de mecânica molecular. Nesta região o efeito de "sliding" não é energeticamente viável uma vez que a formação de empenamentos locais requerem raios muito pequenos, da ordem de 0.08 nm. Esta característica especial fornece uma maior estabilidade estrutural, similar à encontrada nas nanoespirais, possibilitando a formação de uma nova família de estruturas derivadas, compostas principalmente por anéis.

A obtenção do anel é um fenômeno diretamente resultante das oscilações induzidas pela temperatura no sistema. Os cálculos mostram que para a fita 2 (10 nm de comprimento e 4.922 nm

de largura), uma temperatura entre 500 K e 600 K no vácuo é suficiente para a formação de um anel a partir de uma conformação inicial plana. De modo a validar os resultados, quatro curvas de aquecimento são construídas a partir das temperaturas: 100 K (a); 100.1 K (b); 100.2 K(c); 100.3 K(d). O objetivo é a geração de estruturas com condições iniciais diferentes para o aquecimento composto por degraus de 10 ps de simulação seguidos de saltos de 50 K na temperatura. Esta metodologia conduz os quatro sistemas até a região de temperaturas entre 500 K e 600 K onde são realizados os cálculos de dinâmica molecular.

Como uma forma de demonstrar a perda de identidade entre as trajetórias das quatro dinâmicas, calcula-se a soma dos módulos das distâncias entre a posição do átomo em uma dada simulação com relação a sua posição em uma simulação de referência, uma expressão da forma:

$$f(t) = \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}'_i(t)|^2 \quad (3.3)$$

O gráfico (3.25) apresenta esta função calculada para três simulações (b,c,d) em relação à simulação de referência (a) para as temperaturas de 100 K, 150 K e 200 K.

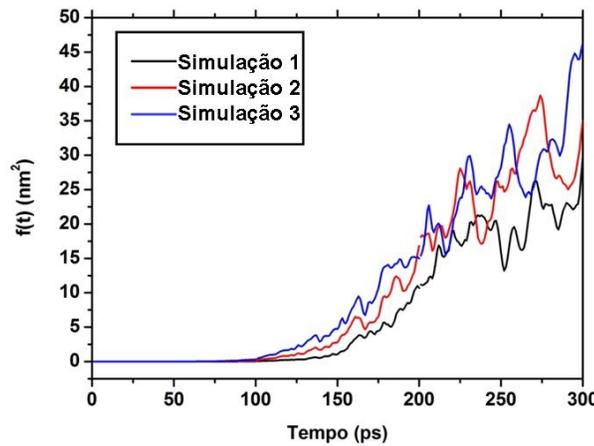


Figura 3.25: Evolução temporal da divergência de coordenadas de simulações.

Nota-se que as trajetórias, idênticas à temperatura de 100 K (0ps - 100 ps), iniciam um processo de divergência à temperatura de 150 K (100 ps - 200 ps), culminando com a completa perda da identidade à temperatura de 150 K (200 ps - 300 ps). Este processo tem origem nos erros associados ao uso no cálculo computacional de números reais de precisão finita para a descrição de trajetórias que seguem um modelo que assume um espaço contínuo. O erro de arredondamento é inerente ao sistema estando relacionado à instabilidade de Lyapunov que dá origem aos processos caóticos.

Para os quatro cálculos realizados, três foram capazes de gerar anéis. (figura 3.26). Nota-se a

diferença entre as quiralidades dos anéis obtidos e o intervalo de temperaturas de obtenção entre 500 K e 550 K. A estrutura do quadro (c) não obteve êxito na formação do anel, permanecendo em uma conformação planar oscilatória, mesmo à temperatura de 600 K.

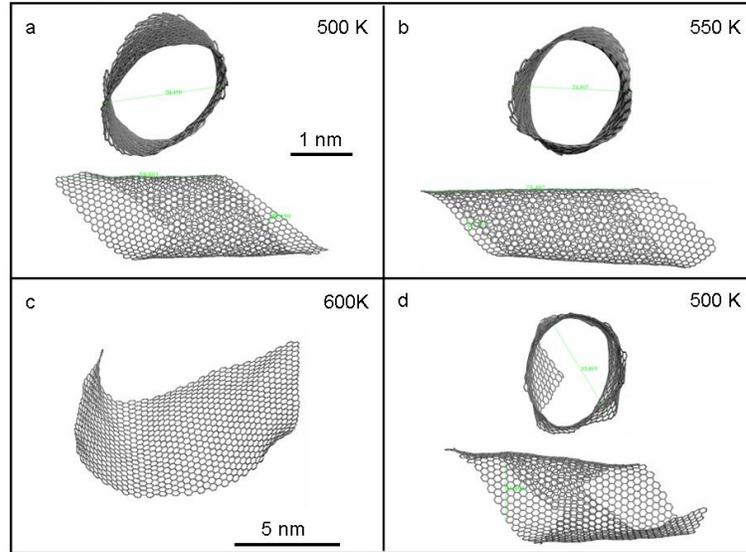


Figura 3.26: Estruturas obtidas ao final de quatro processos distintos de aquecimento.

O processo de obtenção de um anel envolve oscilações induzidas pela energia térmica. A temperatura de 500 K é crítica para o sistema uma vez que representa a energia mínima que deve ser cedida para que as duas bordas estejam a uma distância onde a interação de Van der Waals seja relevante. A formação do anel depende da forma da aproximação, uma vez que o fechamento ocorre apenas para bordas alinhadas (figura 3.27). Geometrias não favoráveis conduzem ao resultado da figura 3.26c onde não há ocorrência de ligações.

Nota-se que a rigidez estrutural devido ao pequeno comprimento da fita é essencial para a obtenção do anel através do processo de solda das bordas livres do tipo "zipping" já mencionado.

Um estudo do intervalo de temperaturas para o qual existe a ocorrência de anéis (figura 3.28) indica um intervalo de obtenção (no vácuo) de pelo menos 50 K para estes resultados.

Observa-se na figura (3.28d) que para temperaturas altas, superiores à crítica de aproximadamente 500 K, a fita colapsa para uma conformação de plano duplo. Esta é uma característica comum às fitas de comprimento curto, uma vez que este tipo de conformação maximiza a superfície de sobreposição, da forma como a espiral atua para fitas de comprimento maior.

Uma questão relevante envolve a possibilidade de obtenção deste tipo de anel em condições mais próximas de um experimento real, o que pode ser obtido através da introdução de uma atmosfera de argônio. Cálculos realizados partindo de uma estrutura inicialmente plana inserida em uma

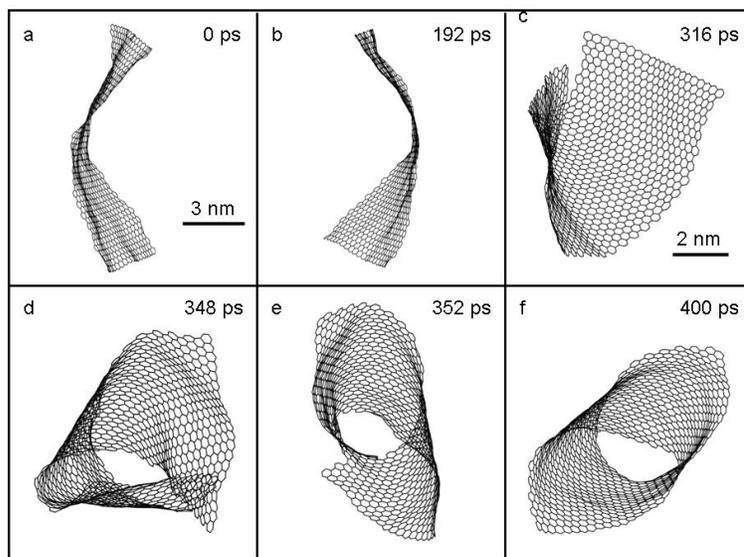


Figura 3.27: Passos para a formação de um anel fechado a partir de um plano.

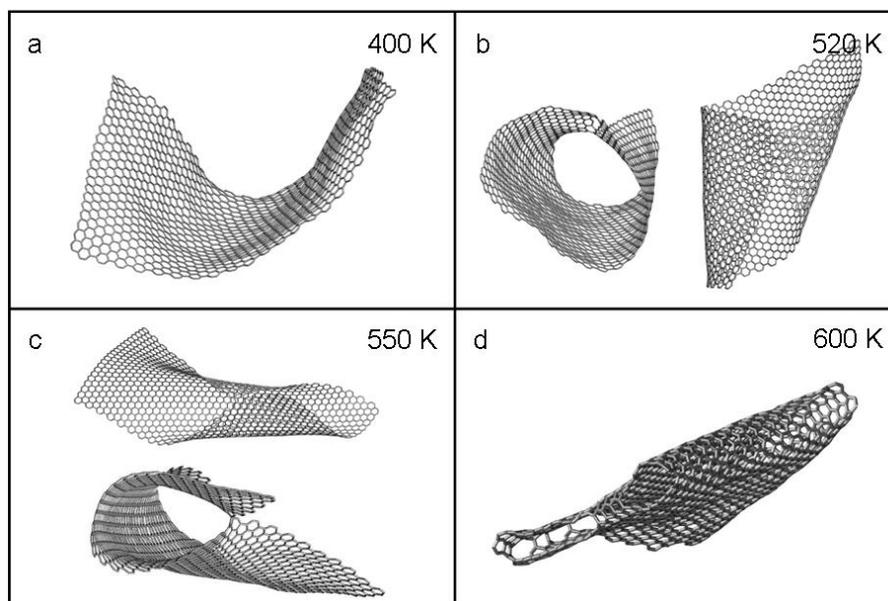


Figura 3.28: Estruturas obtidas para um processo de aquecimento em função da temperatura.

atmosfera de argônio com uma pressão de 1 atm aquecida até a temperatura de 800 K indicam para a inviabilidade do empenamento espontâneo nestas condições. As colisões com as partículas do meio termalizam o sistema, dissipando a energia térmica fornecida via termostato e anulando as oscilações que poderiam levar ao fechamento da estrutura.

Nestas condições, apela-se novamente ao uso de um sonicador, capaz de conduzir a fita a uma

conformação parcialmente enrolada. Ao contrário do que foi discutido acima, a fita com comprimento de 10 nm possui a rigidez estrutural necessária para o empenamento sem a formação de perturbações locais como ocorre para fitas longas. Utilizando este argumento, aplica-se uma atmosfera de argônio como uma pressão de aproximadamente $1 \times 10^5 Pa$ (1 atm) a uma estrutura com 10 nm de comprimento e 4.92 nm de largura (fita 2) parcialmente empenada com um raio interno de aproximadamente 2 nm. A curva de aquecimento conduz o sistema de uma temperatura inicial de 100 K até uma temperatura final de 600 K com simulações de 10 ps espaçadas por degraus de temperatura de 50 K. As duas simulações realizadas conduziram a resultados muito semelhantes, formação de anéis armchair durante o próprio processo de aquecimento a uma temperatura de 400 K. O resultado para uma das simulações é apresentado na figura (3.29).

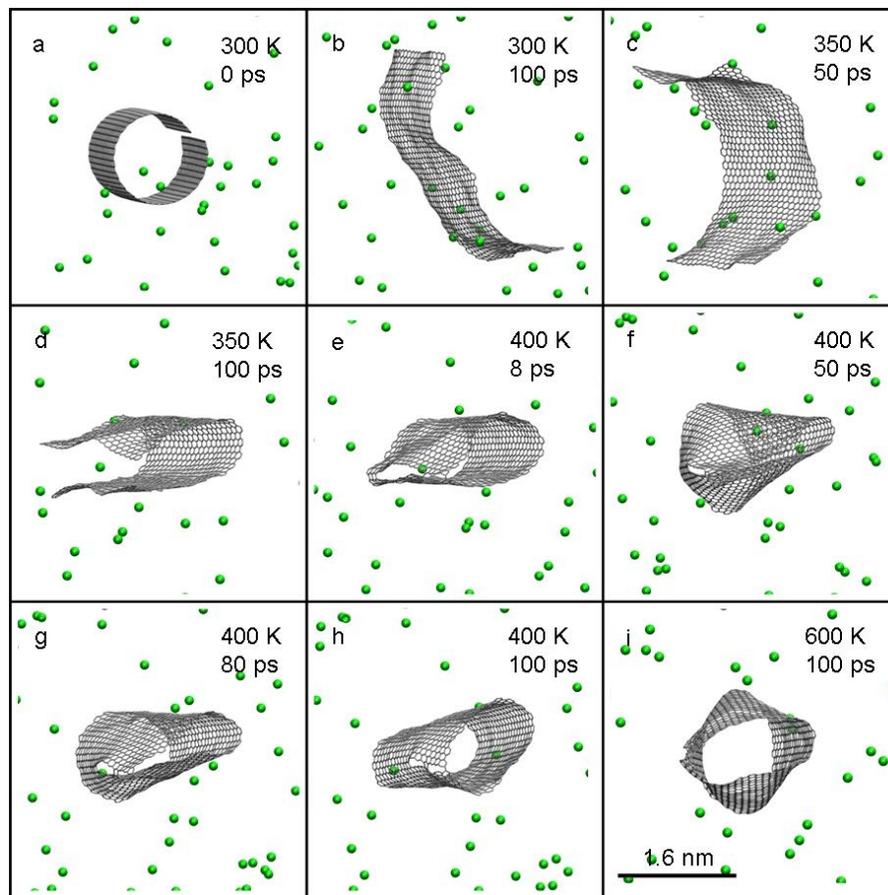


Figura 3.29: Simulação de formação de anel com a inclusão de uma atmosfera de argônio.

O resultado é estável, o anel permanecendo em sua forma por um intervalo de temperaturas extenso (entre 400 K e 600 K). Simulações iniciadas a partir da temperatura de 300 K por um intervalo de tempo de 600 ps conduzem também ao anel fechado, confirmando a generalidade do

resultado. O fato de as paredes do anel não se aproximarem devido à atuação da energia térmica, fato que conduziria ao achatamento da estrutura, indica que a pressão de argônio no interior do anel atua de forma a estabilizar o sistema.

3.4.4 Formação de espirais perfeitas a partir de planos

A fronteira entre os dois regimes no comprimento de 20 nm possui características peculiares específicas que possibilitam a obtenção de espirais autênticas. Por características peculiares entende-se a alta tensão estrutural semelhante à encontrada nas fitas de 10 nm, a qual mantém a rigidez estrutural durante o empenamento, e a possibilidade de formação de empenamentos locais como no caso das fitas de maior comprimento. Uma simulação simples para uma fita com 20 nm de comprimento, 1.23 nm de largura e bordas hidrogenadas a temperatura de 50 K com um tempo de evolução total de 800 ps conduz à formação de uma espiral perfeita a partir de uma conformação planar original (figura 3.30).

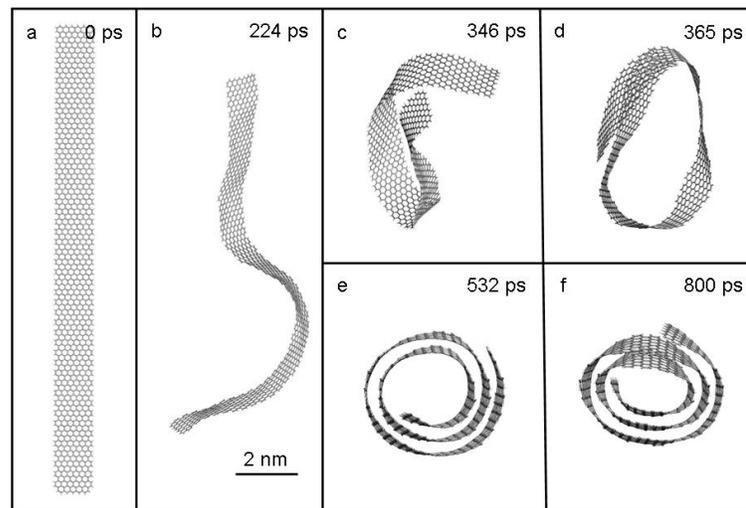


Figura 3.30: Formação de espiral a partir de plano.

Nota-se que a espiral obtida é diferente das estruturas colapsadas obtidas até então, o que deve-se principalmente à rigidez estrutural que impede a contração do círculo central. A formação de um empenamento local no quadro (b) conduz à aproximação das bordas de modo a maximizar a interação de Van der Waals. Isto é visível na comparação entre os gráficos da energia e da projeção das dimensões da fita sobre os eixos principais (figura 3.31), onde a contração das dimensões ocorre no mesmo intervalo em que uma queda abrupta da energia é registrada devido a uma grande taxa de aumento da superfície sobreposta.

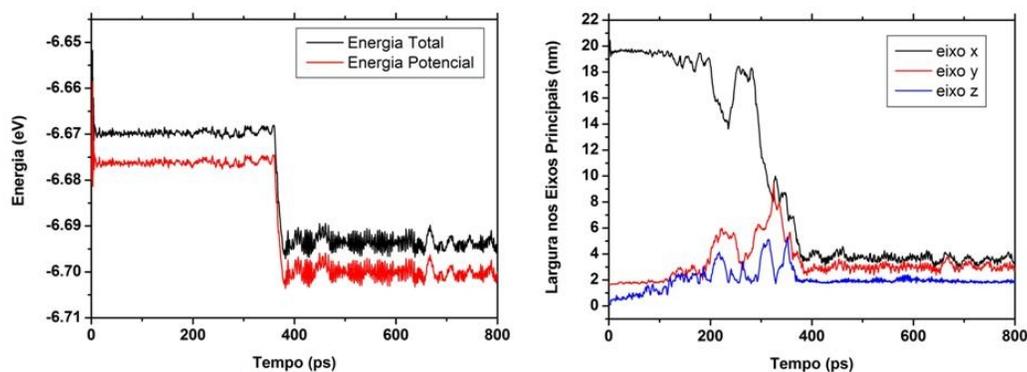


Figura 3.31: Gráficos de energia e projeções sobre os eixos principais para a dinâmica de formação de espiral a partir de plano.

A formação da espiral é espontânea e ocorre a uma baixa temperatura, o que evidencia a hipótese de que fitas espirais poderiam a princípio serem obtidas sem a utilização de fontes externas de energia como no caso dos nanorolos.

O mesmo resultado pode ser obtido em uma atmosfera de argônio a um pressão de 1 atm e temperatura de 300 K. A simulação de 800 ps (figura 3.32) conduz a uma conformação espiral estável semelhante à obtida acima.

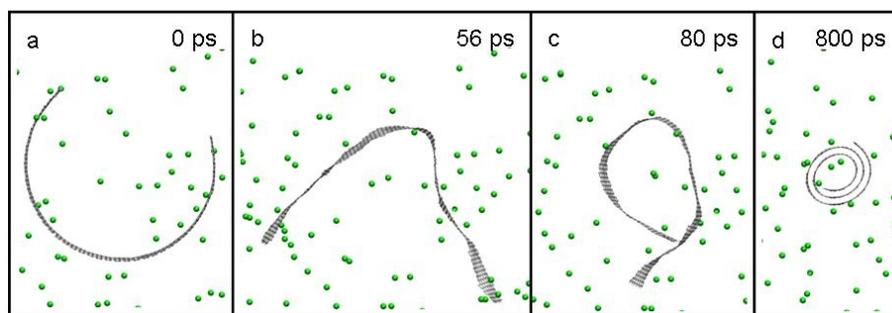


Figura 3.32: Formação de espiral a partir de fita parcialmente empenada na presença de uma atmosfera de argônio.

A justificativa do uso da conformação inicial empenada segue o mesmo argumento utilizado anteriormente que permite a suposição de aplicação de um método de sonicação preliminar a fitas com comprimento menor que aproximadamente 20 nm devido à sua maior rigidez estrutural.

3.5 Interação de nanofitas com nanotubos

A variabilidade conformacional de nanofitas constitui uma de suas principais vantagens em relação às demais estruturas baseadas em carbono na hibridização sp^2 . Neste contexto, torna-se interessante a proposição de métodos de controle e orientação para a obtenção de conformações de equilíbrio estáveis, organizadas e previsíveis.

A interação com nanotubos pode orientar algumas especulações sobre possibilidades de processos de controle de enrolamento. Supondo-se um nanotubo de diâmetro grande (nanotubo (22,22)), uma fita de pequena largura (3 anéis aromáticos ou 0.74 nm) pode ser injetada em seu interior em seu formato de equilíbrio na conformação plana. O objetivo é que a atuação isotrópica da interação de van der Waals no interior do tubo oriente o empenamento e a formação de um anel estável. Simulações à uma temperatura de 100 K (figura 3.33) mostram a estabilidade do processo de formação de um anel ordenado.

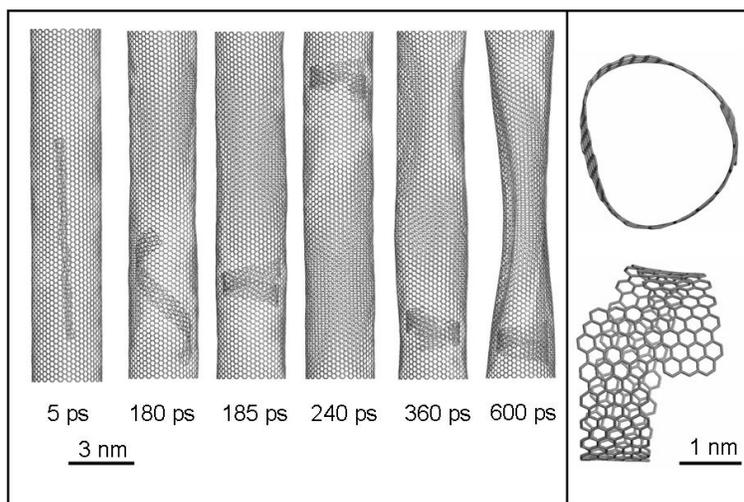


Figura 3.33: Formação de anel (detalhe) a partir de fita planar no interior de um tubo.

Dois movimentos oscilatórios podem ser observados. O primeiro é a oscilação do anel ao longo do eixo de simetria do tubo com uma frequência de 3.8 GHz, um tipo de processo muito similar ao descrito por Legoas et al. em seu trabalho sobre nano-osciladores [41]. A interação de van der Waals no interior do tubo é aproximadamente constante por simetria. Entretanto, o gradiente presente na borda do tubo promove uma força restituidora de modo a manter máxima a área de sobreposição, responsável pela intensidade da interação. O segundo movimento oscilatório ocorre na estrutura tubular, a qual encontra-se fixa pelas pontas. Esta, gerada pela energia térmica cedida ao sistema e pela interação com o anel interno em movimento, promove a aproximação das paredes internas e um conseqüente colapso devido ao grande diâmetro do tubo.

Parindo deste princípio, pode-se especular sobre a possibilidade de obtenção de tubos ao invés de anéis. Neste caso os testes preliminares apontam para a necessidade do uso de um tubo externo do tipo multicamadas, mais rígido, de modo que possa absorver melhor a oscilação gerada pelo movimento interno. Simulações utilizando um tubo rígido com uma fita com 30 nm de comprimento em conformação planar inicial em seu interior mostram a viabilidade de sua conversão em uma estrutura tubular estável com comprimento axial aproximado de 10 nm (figura 3.34).

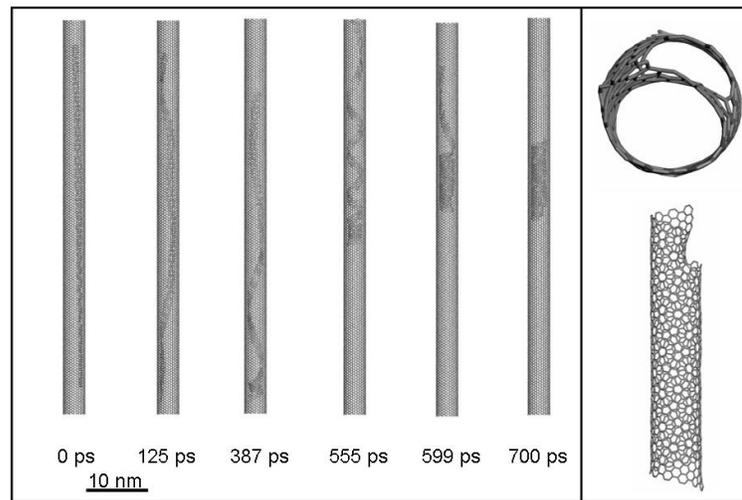


Figura 3.34: Formação de tubo a partir de fita planar no interior de um tubo (22,22).

A inserção de fitas no interior de tubos conduz a resultados interessantes uma vez que este processo permite um controle mínimo sobre a dinâmica de enrolamento orientada pela interação de van der Waals com o tubo externo.

3.6 Interação de nanofitas com água

A maior parte dos experimentos realizados com nanoespirais e nanofitas utilizam a água como meio de imersão, como apresentado na introdução. Esta característica comum indica a necessidade de um estudo a respeito do comportamento destas nanoestruturas quando em contato com a água. O objetivo é o esclarecimento de duas questões relevantes: a possibilidade da presença de água entre os planos da espiral e o comportamento do raio interno com a solvatação. Utiliza-se para este conjunto de simulações o campo de força CHARMM [20] presente no pacote NAMD (código aberto) [30].

A primeira simulação tem como objetivo analisar a dinâmica de uma fita em uma condição especial onde moléculas de água encontram-se previamente adsorvidas entre os planos da espiral. O

cálculo parte de uma estrutura com 50 nm de comprimento por 4.9 nm de largura, previamente otimizada. Moléculas de água são acrescentadas de modo homogêneo, inclusive entre os planos. A evolução dinâmica a uma temperatura de 300 K (figura 3.35) utilizando o termostato de Langevin conduz a uma conformação final estável onde a água é expulsa de modo integral do espaço interplanar através da atuação da interação de Van der Waals nesta região.

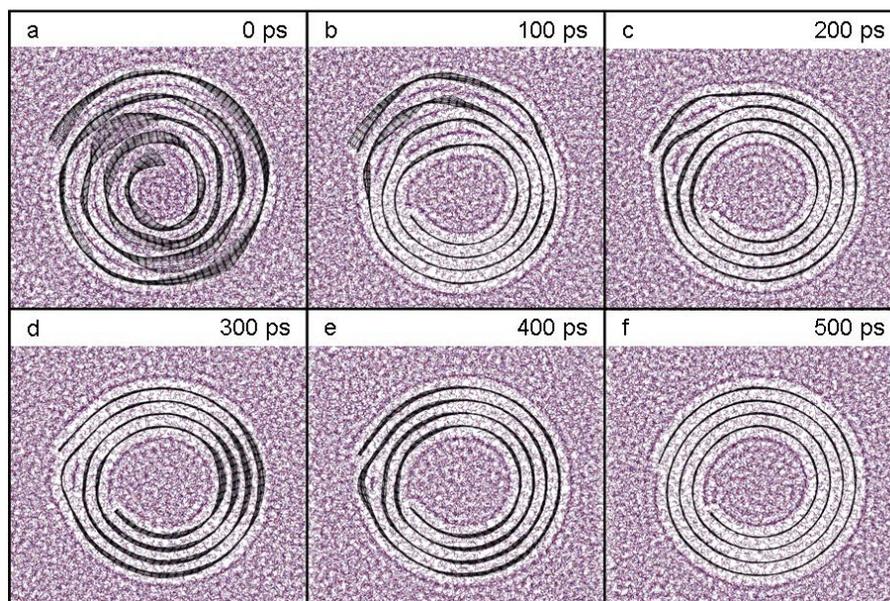


Figura 3.35: Passos da dinâmica para uma fita solvatada em água.

Nota-se o grande alinhamento entre os planos e a geração de uma estrutura organizada e estável (figura 3.36). Observa-se também a formação de camadas de solvatação (duas internas e duas externas) em torno da estrutura. Deve-se salientar que a descrição da interação carbono-água é inerentemente incompleta para este campo de força, uma vez que efeitos de polarização do carbono, induzidos pela polarização da água, não são levados em consideração. Neste caso, apenas a interação de van der Waals é computada.

O raio inicial de 1.24 nm da fita otimizada (figura 3.36a) é expandido para um valor final de 1.55 nm na estrutura solvatada em equilíbrio (figura 3.36c), de onde se conclui que a presença do solvente implica em uma expansão do volume interno da espiral. A estrutura intermediária (figura 3.36b) com raio interno de 0.83 nm apresenta forma desordenada devido à imposição da presença de água entre as camadas, o que aumenta a distância interplanar e provoca o enfraquecimento da interação de van der Waals e uma consequente desestabilização da estrutura.

A segunda simulação visa a testar a estabilidade da formação de espirais em um ambiente aquoso. A estrutura solvatada possui comprimento de 20 nm e largura de 4.9 nm com um raio interno inicial de 2.75 nm obtido pela otimização da geometria no vácuo. A escolha do comprimento está

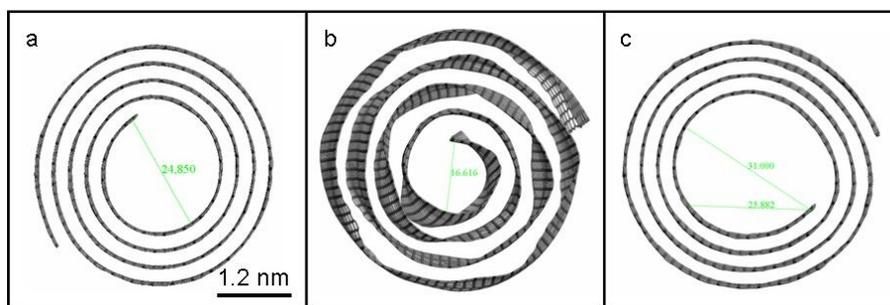


Figura 3.36: Estruturas inicial e final da simulação. A estrutura central mostra a inserção de água entre os planos da espiral.

relacionada ao estudo realizado anteriormente que garante que fitas com 20 nm de comprimento podem a princípio atingir a conformação espiral espontaneamente através do aquecimento. A evolução temporal a uma temperatura de 300 K utilizando o termostato de Langevin conduz ao sistema a um estado de equilíbrio espiral estável onde o raio interno é novamente superior ao determinado no vácuo.

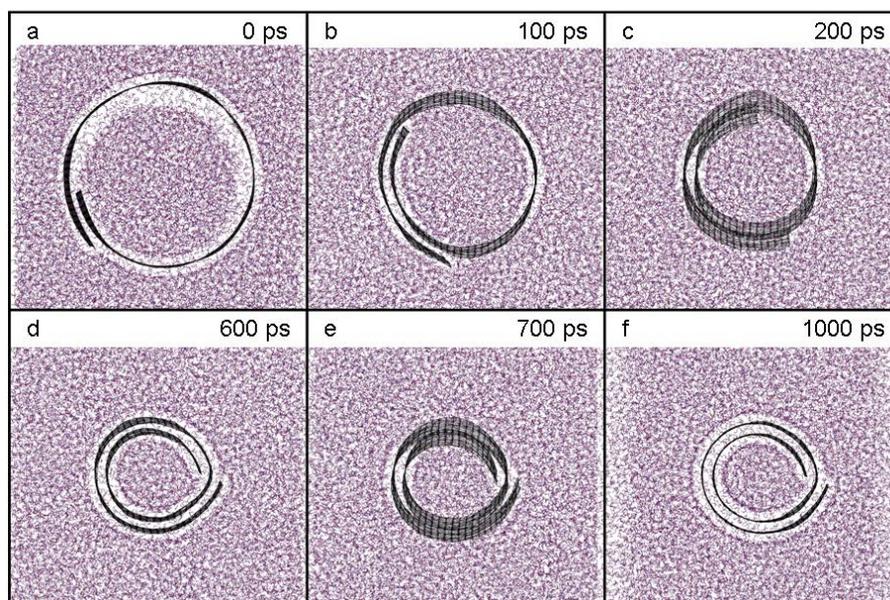


Figura 3.37: Passos da simulação de fechamento da fita quando em presença de um meio aquoso.

A estrutura final em meio aquoso apresenta um raio interno contraído de 1.38 nm contra um raio interno de equilíbrio de 1.05 nm obtido em uma dinâmica sob as mesmas condições no vácuo. Isto indica novamente uma expansão do volume interno devido à presença do intercalante no círculo central.

Os cálculos em meio aquoso demonstram que a presença de um solvente é um fator decisivo para a estabilização da fita através da ordenação dos planos da espiral. Nota-se também a capacidade de expansão do volume interno das fitas semelhante ao encontrado nas espirais, o que permite a acomodação de intercalantes de diferentes espécies. Este resultado confirma a suposição de que fitas podem, devido às semelhanças geométricas, reproduzir as características funcionais particulares das nanoespirais.

3.7 Estudo sobre a formação de cones a partir de espirais

Uma questão em aberto relacionada às nanoespirais é o efeito de formação de cones a partir de espirais para estruturas com uma pequena relação comprimento-largura (menor que 2), ou seja, muito largas e bem próximas de uma folha de grafeno. O efeito observado em experimentos [12] e em simulações utilizando o campo de força universal [4], não possui uma justificação teórica coerente, as tentativas se apoiando em efeitos de flutuação térmica. O potencial reativo de Brenner conduz a um resultado muito semelhante (3.38) ao obtido com o universal, para uma mesma estrutura com um comprimento de 23 nm e largura de 21.5 nm, composta por 19210 átomos a uma temperatura de 300 K. As pontas da estrutura são hidrogenadas de modo a impedir a formação de ligações.

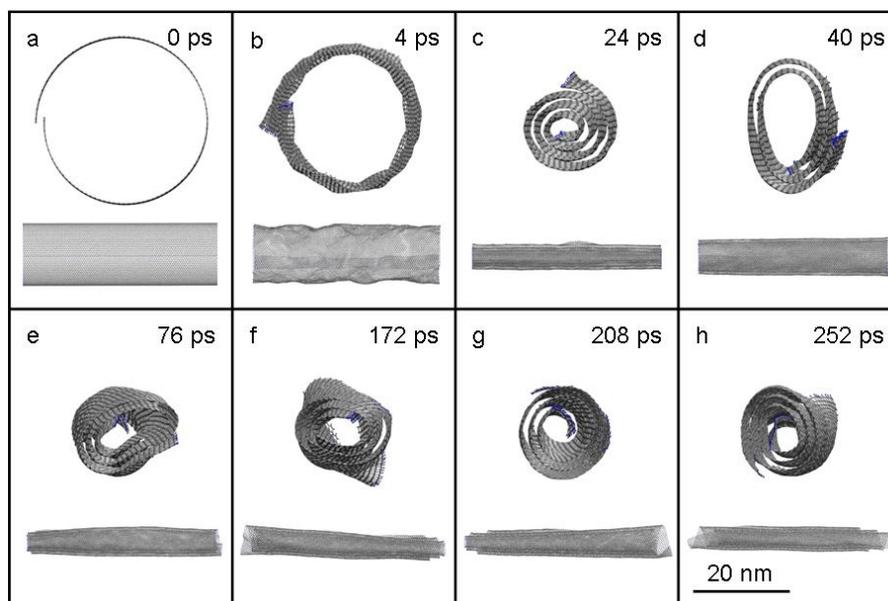


Figura 3.38: Passos da evolução da dinâmica para uma espiral com 23 nm de comprimento, 21.5 nm de largura e 5.2 nm de raio interno inicial

O processo inicial de fechamento em uma estrutura espiral cilíndrica é instável para este tipo de estrutura, constituindo um ponto de sela na superfície de potencial. A partir deste evento, o

sistema evolui para um estado oscilatório ao longo do eixo de simetria do cilindro gerado pelo efeito de deslizamento transversal entre planos adjacentes. Uma análise da energia total da simulação (figura 3.39) demonstra a queda na energia gerada pelo efeito de formação do cone iniciado em torno de 200 ps. Nota-se também no gráfico o efeito oscilatório da espiral ainda em conformação cilíndrica para o intervalo entre 50 ps e 200 ps.

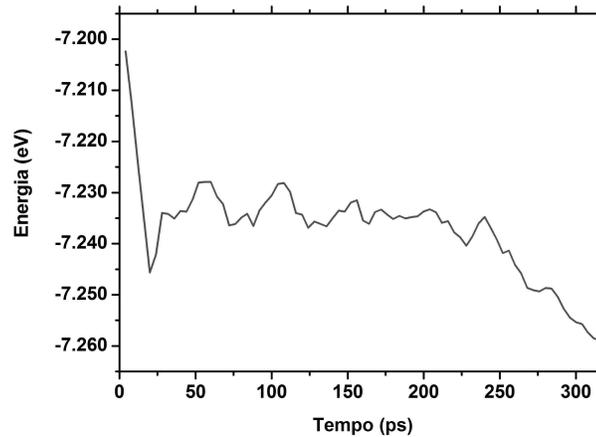


Figura 3.39: Passos da evolução da dinâmica para uma espiral com 23 nm de comprimento, 21.5 nm de largura e 5.2 nm de raio interno inicial

A questão fundamental reside na razão pela qual a conformação cilíndrica é instável e na origem do ganho em estabilidade fornecido pelo cone. Seções retiradas das camadas exteriores da espiral nos instantes 44 ps (conformação cilíndrica) e 300 ps (conformação cônica) são mostradas na figura 3.40.

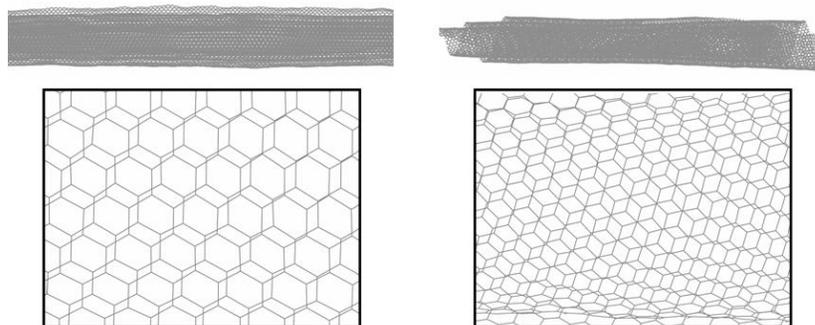


Figura 3.40: Detalhes da espiral para os instantes 44 ps e 300 ps

Uma análise comparativa das figuras mostra uma maior organização dos planos para o cone, em uma aparente tentativa de reprodução do empacotamento AB dos planos de grafite. Uma vez

que o grafite é a estrutura de carbono com hibridização sp^2 com menor energia, pode-se supor que exista uma preferência por estruturas com conformação mais próxima deste empacotamento. Em um cilindro, o padrão de sobreposição do grafite surge como faixas estreitas percorrendo a superfície paralela ao eixo axial, uma condição que ocorre quando as folhas superior e inferior encontram-se em fase. Em um cone este padrão de sobreposição pode ser maximizado pelo fato de os planos inferior e superior se alinharem em uma direção diferente daquela do eixo axial. Pode-se supor que o cone possibilita a formação de faixas de alinhamento mais largas que as encontradas no cilindro, propagando-se de forma espiral ao longo da estrutura.

Se a hipótese de maximização da área do cone for correta, então o cone deve possuir um padrão de empacotamento mais próximo do grafite que o cilindro. Isto implica que nesta situação, um maior número de pares em planos adjacentes deve possuir um comprimento de separação àquele encontrado no grafite (0.37 nm). Portanto a estrutura que possuir o maior número de átomos separados exatamente por esta distância irá possuir o empacotamento mais próximo do ideal. Esta suposição é testada através do cálculo do número médio de pares separados por uma determinada distância (equação 3.4), uma distribuição semelhante à função de densidade radial que fornece uma descrição estatística de características estruturais do sistema, no caso os comprimentos de ligação.

$$\rho(r) = \frac{1}{N} \langle \sum_i \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \rangle \quad (3.4)$$

A distribuição de distâncias é calculada nos instantes 44 ps (cilindro) e 300 ps (cone), os histogramas sendo apresentados na figura (3.41) em comparação com a distribuição do grafite.

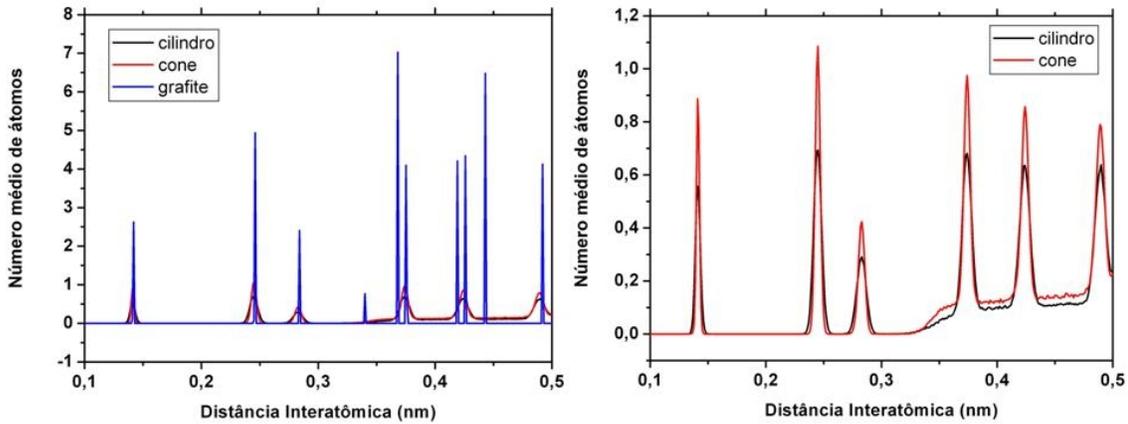


Figura 3.41: Histograma de separação de pares para o grafite e espirais nos instantes 44 ps e 300 ps.

Nota-se a concordância das curvas das conformações da espiral com a curva do grafite em relação

às posições dos picos. Os picos bem definidos do grafite correspondem a uma situação ideal onde a estrutura encontra-se perfeitamente organizada e as distâncias interatômicas bem definidas de modo discreto. Os picos da espiral, em comparação, apresentam uma maior dispersão devido às oscilações inerentes ao processo dinâmico à conformação não homogênea da estrutura. A maximização do pico em torno de 0.37 nm, a distância entre átomos em planos adjacentes no grafite, indica a maximização do empacotamento ideal de mínima energia para a conformação cônica.

Pode-se argumentar que o pico em 0.34 nm também é maximizado. Entretanto uma análise mais detalhada (figura 3.42) revela que ambos os picos possuem áreas equivalentes, mesmo possuindo larguras e alturas diferentes. Este comportamento é previsível, uma vez que não há quebra ou formação de ligações. Nesta condição o número de pares separados por distâncias em torno de 0.14 nm deve ser conservado.

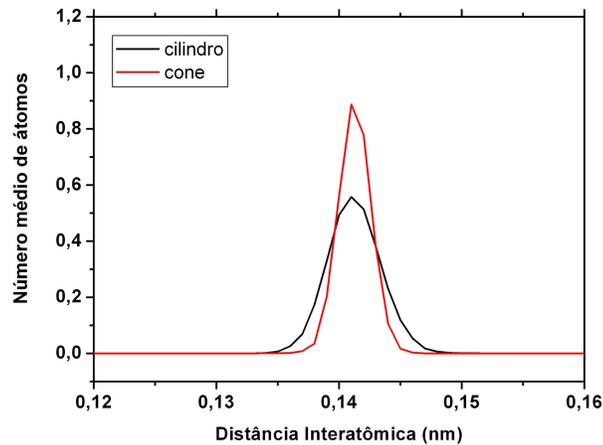


Figura 3.42: Detalhe das curvas da espiral para o pico correspondente à separação de 0.14 nm.

Deve-se ressaltar que este efeito ocorre apenas para estruturas que possuam uma relação entre comprimento e largura (C/L) menor que um valor crítico. Um conjunto de simulações com quatro fitas (figura 3.43) com diferentes valores para esta relação a uma temperatura de 300 K estabelecem um valor crítico superior de $C/L = 2.2$ para a separação entre os regimes.

Este valor pode ser considerado como um divisor entre nanofitas e nanoespirais, cada uma das quais possuindo diferentes comportamentos quando em sua conformação de equilíbrio. Nanoespirais possuem uma propriedade de tolerância com perdas na interação de Van der Waals provocadas pela diminuição da área devido ao deslocamento de plano, uma vez que estas são compensadas pelo ganho energético gerado pela reorientação das camadas. Este tipo de processo estabiliza a estrutura de forma eficiente, impedindo inclusive que a instabilidade gerada pela energia térmica conduza a estrutura de volta à conformação planar. Este tipo de efeito não é viável em nanofitas, onde a pequena largura implica que as perdas de área geradas pelo deslocamento dos planos representa um

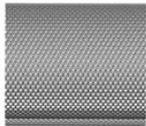
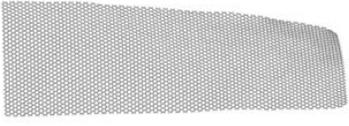
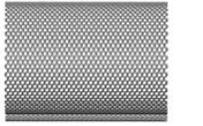
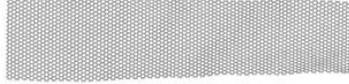
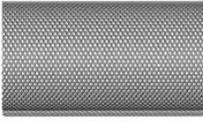
		C = 20 nm L = 2.7 nm C/L ~ 3
		C = 20 nm L = 3.2 nm C/L ~ 2.53
		C = 20 nm L = 4.2 nm C/L ~ 1.93
		C = 23 nm L = 4.4 nm C/L ~ 2.12

Figura 3.43: Simulações para diferentes valores de C/L .

custo energético irreparável devido à pequena área total sobreposta. O "trilho" de deslocamento gerado por esta condição de equilíbrio é a origem do efeito de deslizamento observado nos cálculos em fitas, sendo o principal o responsável pela alta orientação dos planos e pela estabilização da estrutura. Este efeito entretanto, como foi observado nos cálculos realizados utilizando uma atmosfera de argônio, não possui a capacidade de estabilizar a estrutura à temperatura de 300 K, o que origina a abertura observada para fitas com relação $C/L > 2.2$.

A determinação de um limite entre nanofitas e nanoespirais confirma a hipótese de que as propriedades funcionais dependem da relação entre as dimensões da estrutura. O fato de sistemas topologicamente equivalentes poderem possuir propriedades funcionais completamente distintas, dependendo apenas de características dimensionais, constitui uma característica surpreendente. O surgimento de comportamentos complexos originados em estruturas muito simples interagindo através de uma força fraca (interação de van der Waals), pode indicar novos desenvolvimentos na direção de nanoestruturas auto-organizáveis.

Capítulo 4

Discussão e Conclusões

4.1 Potencial de Brenner

O Campo de Força Reativo de Brenner, apesar da aplicação restrita a um pequeno grupo de espécies químicas, apresenta novas perspectivas em relação aos potenciais clássicos tradicionais utilizados em cálculos de dinâmica molecular. Sua capacidade de incorporar aspectos quânticos à sua forma funcional confere maior rigor aos cálculos e permite a descrição de fenômenos antes inacessíveis a este tipo de método, como no caso a descrição da formação e quebra de ligações químicas. A possibilidade de se acompanhar a evolução temporal de reações químicas em grande escala é de grande interesse devido principalmente aos desenvolvimentos atuais nas técnicas de espectroscopia resolvida no tempo, as quais possuem resolução temporal suficiente para permitir a observação de processos químicos ultra-rápidos como a própria dinâmica de formação de ligações.

4.2 Nanofitas

Nanoespirais de carbono consistem em estruturas bem estabelecidas na literatura com propostas de aplicação nas áreas de eletroatuação e armazenamento de hidrogênio. Apesar da viabilidade destas aplicações ainda constituir motivo de controvérsia, é inegável que suas propriedades mecânicas únicas, principalmente a adaptabilidade de seu volume interno, podem contribuir para o desenvolvimento de dispositivos de formato variável. Entretanto, o fato de sua produção depender diretamente da utilização de grafite pirolítico, material de difícil obtenção, justifica um estudo com o objetivo de se determinar uma estrutura substituta que mantenha minimamente as propriedades estruturais e funcionais relacionadas principalmente à conformação espiral de equilíbrio.

Neste contexto, fitas surgem como uma opção imediata devido ao fato de também poderem acessar a conformação espiral e de sua síntese, a princípio, poder ser realizada a partir de métodos

usuais de síntese polimérica.

4.3 Cálculos de Mecânica Molecular

As curvas de potencial construídas em função de parâmetros geométricos apresentam um cenário onde a relação entre dimensões desempenha um papel central. Como todas as fitas devem por definição possuir uma grande relação comprimento-largura, a primeira grandeza torna-se o parâmetro mais relevante para a determinação das propriedades estruturais. Fitas com comprimentos superiores a 20 nm possuem características de baixa rigidez estrutural devido à pequena largura relativa e apresentam como conformação de equilíbrio a forma espiral segundo os cálculos estáticos. Os cálculos de dinâmica molecular revelam entretanto que esta conformação é um caso particular para o comprimento de 20 nm. A configuração mais geral consiste em uma sobreposição de planos com o objetivo de maximizar a área de contato, uma espécie de espiral achatada. De modo análogo às nanoespirais, esta estrutura possui energia inferior ao plano equivalente, sendo portanto mais estável.

Por outro lado, fitas com comprimentos inferiores ao limite de 20 nm possuem características mais próximas às das nanoespirais no sentido de uma maior rigidez estrutural devido à grande largura relativa ao comprimento. Estas constituem um caso especial com características peculiares válidas apenas neste domínio. O pequeno comprimento implica em um pequeno raio interno de enrolamento que energeticamente dificulta a obtenção de espirais mais estáveis que o plano. Cálculos energéticos exploratórios mostram que uma estrutura fechada do tipo anel seria a princípio mais estável, sendo preferível às espirais.

Deve-se ressaltar que a divisão em duas regiões ocorre por consequência exclusiva de considerações geométricas, sem nenhuma relação com fatores externos como a temperatura.

4.4 Dinâmica molecular para fitas longas

Os cálculos de dinâmica para fitas longas possuem como objetivo a confirmação das características previstas pelos cálculos de mecânica molecular e a exploração de alguns aspectos específicos da evolução temporal do sistema que fogem à capacidade de descrição dos métodos de minimização de energia. Fitas longas poderiam, a princípio, sofrer empenamento de modo homogêneo, da mesma forma como ocorre para as nanoespirais, a fim de que a conformação espiral possa ser atingida. Os cálculos dinâmicos provam, entretanto, que este tipo de processo não é viável uma vez que a baixa tensão estrutural implica em uma estrutura instável quando em conformação tensionada. As oscilações inerentes ao meio elástico amplificadas pela flutuação térmica impede que

a estrutura mantehna sua rigidez quando na forma empenada. Conclui-se com base neste fato que a utilização de métodos de sonicação semelhantes aos utilizados para as nanoespirais é inviável sendo dificilmente capaz de conduzir a estrutura à forma espiral estável.

Por outro lado, barreiras de potencial elásticas de fitas são muito inferiores às de nanoespirais, devido principalmente à largura reduzida. Isto torna possível a produção de enrolamentos à temperatura ambiente, sem a necessidade de uma fonte externa de alta potência. Os cálculos realizados com fitas longas demonstram que este objetivo é possível mesmo a baixas temperaturas. O fato de baixas energias térmicas conseguirem êxito no empenamento da estrutura deve-se principalmente à ocorrência de empenamentos locais de pequeno raio e de sua propagação via o efeito de deslizamento de planos ("sliding"), o qual orienta a sobreposição das camadas de forma organizada de modo a se obter uma estrutura tipo espiral com um formato achatado. Deve-se ressaltar que a obtenção de estruturas organizadas e robustas depende de modo decisivo de dois outros fatores: da hidrogenação das bordas e da utilização de uma atmosfera de argônio. O primeiro impede a formação de ligações entre as bordas livres altamente reativas das fitas, o que origina estruturas do tipo carbono vítreo com regiões desorganizadas. O segundo estabiliza termicamente a estrutura, uma vez que sua conformação é mantida coesa apenas pela interação de van der Waals que pode ser superada pela energia térmica à temperatura ambiente. A presença da atmosfera de gás inerte torna-se essencial para que os resultados permaneçam inalterados por um intervalo de até 400 K.

Os cálculos indicam que a formação de uma espiral perfeita a partir de fitas longas com comprimentos maiores que 20 nm não é espontâneamente possível apenas com o aquecimento. Os resultados que utilizam uma estrutura pré-empenada, o que poderia simular a atuação de um sonicador, conduzem a resultados instáveis devido às características estruturais intrínsecas da fita, o que inviabiliza este tipo de processo. As estruturas obtidas possuem a mesma concepção da espiral no sentido de maximizar a área de sobreposição entre planos. Entretanto, a baixa rigidez estrutural devido à pequena largura impede a presença de um círculo interno estável como no caso de espirais perfeitas, o que provavelmente limita a utilização deste tipo de estrutura com fins de adsorção.

4.5 Dinâmica molecular para fitas curtas

O caso especial de comprimentos curtos menores que 20 nm, possui como característica central a formação de anéis como estrutura de equilíbrio. O pequeno comprimento inviabiliza energeticamente o surgimento de empenamentos locais e por consequencia não permite a ocorrência do efeito de deslizamento. O pequeno raio interno contribui também para a estabilização da estrutura. O caso estudado de comprimento 10 nm e largura 4.92 nm constitui um caso limite onde a relação comprimento-largura (≈ 2) é muito próxima àquela encontrada em estudos sobre nanoespirais. Os

resultados mostram que a obtenção de anéis é um efeito regular, não constituindo um caso especial para fitas com estas dimensões.

4.6 Obtenção de espirais perfeitas

O comprimento de 20 nm possui características estruturais especiais que possibilitam a formação de espirais perfeitas a partir de fitas planas. A combinação das propriedades elásticas de fitas curtas com a possibilidade de formação de empenamentos locais, característica de fitas longas, permite a contração da fita de uma forma homogênea e a conseqüente formação de uma espiral estável. O resultado final é topologicamente idêntico ao obtido com nanoespirais, possuindo a mesma propriedade de volume interno variável. Cálculos posteriores utilizando a água como intercalador confirmam esta propriedade, o que aproxima as fitas das nanoespirais em termos de possibilidades de aplicação.

4.7 Simulações com Argônio para fitas curtas

Com o objetivo de aproximar os cálculos das condições experimentais reais, inclui-se no sistema uma atmosfera de argônio a uma pressão de 1 atm. O uso do gás inerte é justificado pelo fato de a maior parte dos experimentos de síntese de nanotubos utilizar uma atmosfera de hélio, o qual não é utilizado devido ao fato de o potencial de Brenner não possuir parâmetros para esta espécie. O intuito original de formação de anéis no caso de fitas com 10 nm de comprimento e espirais no caso de 20 nm foi frustrado pela atuação atenuadora da atmosfera sobre as oscilações estruturais originadas da energia térmica cedida ao sistema. Mesmo para temperaturas muito altas próximas a 1000 K, a atenuação gerada pelas colisões randômicas com as partículas do sistema impede que as oscilações térmicas promovam a aproximação das pontas. De forma a se contornar esta dificuldade, assume-se a hipótese de utilização de um sonificador, o que permite que a simulação possua como condição inicial uma conformação já empenada. A justificativa para a utilização deste recurso encontra-se no fato de ambas as estruturas possuírem comprimentos iguais ou inferiores a 20 nm, o que como já discutido, garante características de rigidez estrutural próximas às encontradas em nanoespirais. Ambos os sistemas atingem as conformações desejadas (anel para o comprimento de 10 nm e espiral para o comprimento de 20 nm) a temperaturas entre 300 K e 400 K. Este resultado aponta para a possibilidade de obtenção destas conformações em condições ambientais quando utilizada uma fonte externa de alta potência, no caso o sonificador.

4.8 Estudo sobre a formação de cones em nanoespirais

O estudo de nanoespirais constitui uma área bem estabelecida com trabalhos tanto teóricos quanto experimentais já publicados. Entretanto, a razão para a ocorrência do fenômeno da formação de cones durante o processo de enrolamento permanece uma questão em aberto, sem uma explicação em termos de características estruturais.

A proposta para elucidar esta questão baseia-se no fato de que para a hibridização sp^2 do carbono, a conformação de menor energia é o empacotamento do grafite. A suposição parte do princípio de que a mudança de orientação da estrutura, responsável pela conformação cônica, tem como objetivo a maximização deste padrão de empacotamento. A partir do cálculo da função de uma distribuição de pares, este efeito deveria ser observado através de uma maximização do pico que corresponde ao comprimento interatômico entre planos adjacentes no grafite, no caso 0.37 nm.

O cálculo da distribuição média dos pares para os instantes 44 ps e 300 ps, correspondentes respectivamente às conformações cilíndrica e cônica confirma a hipótese apresentando claramente uma maximização do pico da distância interatômica entre planos do grafite para a conformação cônica. Conclui-se portanto que esta conformação, mesmo preservando aproximadamente a área sobreposta, minimiza a energia através apenas de uma mudança de orientação da estrutura de modo a reproduzir do melhor modo possível o empacotamento ideal do grafite.

4.9 Conclusões Finais

O conjunto dos cálculos demonstra que a principal propriedade que diferencia as nanofitas em relação às demais nanoestruturas de carbono é sua variabilidade geométrica que permite que uma mesma estrutura assuma formas diversas de acordo com condições como temperatura, pressão e presença de hidrogênio. A pequena largura possui como consequências a diminuição da tensão elástica e a formação de "trilhos" de deslizamento devido à grande perda energética porcentual associada à diminuição de área sobreposta, mesmo para pequenas oscilações. A primeira constitui o grande diferencial em relação às nanoespirais enquanto que a segunda é a principal responsável pela formação espontânea de estruturas organizadas em fitas longas. Conclui-se que fitas de carbono podem constituir elementos de interesse no desenvolvimento de dispositivos de forma variável e adaptáveis a condições ambientais uma vez que suas peculiares características não possuem paralelo nas demais nanoestruturas de carbono.

Referências Bibliográficas

- [1] S. Iijima. *Nature*, 354(56), 1991.
- [2] Bacon R. *Journal of Applied Physics*, 31(283), 1960.
- [3] H. Shioyama and T.Akita. *Carbon*, 41(179), 2003.
- [4] S.F. Braga, V.R. Coluci, S.B. Legoas, R. Giro, D.S. Galvao, and R.H. Baughman. *Nano Letters*, 4(5):881–884, 2004.
- [5] V.R.Coluci, S.F. Braga, R.H. Baughman, and D.S. Galvão. *Proc. MRS 2005 Fall Meeting*, in press.
- [6] Z.W.Pan, Z.R.Dai, and Z.L.Wang. *Science*, 291(5510):1947–1949, 2001.
- [7] Y.Sun, B. Mayers, and Y.Xia. *Nano Letters*, 3(5):675 – 679, 2003.
- [8] W.L.Hughes and Z.L. Wang. *Applied Physics Letters*, 82(17):2886–2888, 2003.
- [9] J. Liu, M. Shao, Q. Tang, S. Zhang, and Y. Qian. *Journal of Physical Chemistry B*, 107:6329–6332, 2003.
- [10] T. Kawase, K. Tanaka, N. Shiono, Y. Seirai, and M. Oda. *Angewandte Chemie International Edition*, 43:1722–1724, 2004.
- [11] J.G. Lavin, S. Subramoney, R.S. Ruoff, S. Berber, and D. Tomanek. *Carbon*, 40:1123–1130, 2002.
- [12] L.M.Viculis, J.J.Mack, and R.B.Kaner. *Science*, 299:1361–1362, 2003.
- [13] W. Ruland, A.K. Schaper, H. Hou, and A. Greiner. *Carbon*, 41:423–427, 2003.
- [14] Z. Khang, E. Wang, L. Gao, S. Lian, M. Jiang, C. Hu, and L. Xu. *Journal of the American Chemical Society*, 125:13652–13653, 2003.

- [15] A. Savan, W. Haenni, C. Hinderling, and H. Haefke. *CSEM Scientific Report*, page 55, 2003.
- [16] C.H. Lin, H.L. Chang, M.H. Tsai, and C.T. Kuo. *Diamond and Related Materials*, 11:922–926, 2002.
- [17] A. Peigney, P. Coquay, E. Flahaut, R.E. Vandenberghe, E. DeGrave, and J.C. Laurent. *Journal of Physical Chemistry B*, 105:9699, 2001.
- [18] H.R. Gutierrez, U.J.Kim, J.P.Kim, and P.C. Eklund. *Nano Letters*, 5(11):2195–2201, 2005.
- [19] D.W. Brenner. *Physical Review B*, 42(15):9458–9471, 1990.
- [20] www.charmm.org.
- [21] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, INC., first edition, 1982.
- [22] L. Verlet. *Physical Review*, 159:98–103, 1967.
- [23] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, first edition, 1989.
- [24] A. Nordsieck. *Mathematics of Computation*, 16(77):22–49, 1962.
- [25] Yanhong Hu and Susan B. Sinnott. *Journal of Computational Physics*, (200):251–266, 2004.
- [26] S.A. Adelman and J.D. Doll. *Journal of Chemical Physics*, (64):2375–2388, 1976.
- [27] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNota, and J.R. Haak. *Journal of Chemical Physics*, 81(8):3684–3690, 1984.
- [28] B.R. Brooks, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus. *Journal of Computational Chemistry*, 4(2):187–217, 1982.
- [29] A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, and W.M. Skiff. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:10024–10035, 1992.
- [30] www.ks.uiuc.edu/Research/namd.
- [31] P.M. Morse. *Physical Review*, 34(1):57–64, 1929.
- [32] J.D. Weeks, P.W. Anderson, and A.G.H. Davidson. *Journal of Chemical Physics*, 58(4):1388–1395, 1973.

- [33] W.H.Adams. *Chemical Physics Letters*, 11(71), 1971.
- [34] G.C. Abell. *Physical Review B*, 31(10):6184–6196, 1985.
- [35] J. Tersoff. *Physical Review Letters*, 56(6):632–635, 1986.
- [36] J. Tersoff. *Physical Review B*, 37(12):6691–7000, 1988.
- [37] L. Pauling. Cornell University Press, third edition, 1960.
- [38] R. C. Weast. Handbook of chemistry and physics. 1989.
- [39] S. Berber e D. Tomanek. *Physical Review B*, 69(233404), 2004.
- [40] D. Tomanek. *Physica B*, 323:86–89, 2002.
- [41] S.B. Legoas, V.R. Coluci, S.F. Braga, P.Z. Coura, S.O. Dantas, and D.S. Galvão. *Physical Review Letters*, 90(5), 2003.