



Leonardo Dantas Machado

Estudo de nanoestruturas de carbono em múltiplas escalas

Campinas

2013



Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

Leonardo Dantas Machado

Estudo de nanoestruturas de carbono em múltiplas escalas

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Douglas Soares Galvão

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Leonardo Dantas Machado, e orientada pelo Prof.

Dr. Douglas Soares Galvão

A handwritten signature in black ink, appearing to be "DSG", is written over a horizontal line.

Campinas

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

M18e Machado, Leonardo Dantas, 1982-
Estudo de nanoestruturas de carbono em múltiplas escalas / Leonardo Dantas Machado. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

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

1. Nanotecnologia. 2. Dinâmica molecular. 3. Carbono. I. Galvão, Douglas Soares, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of carbon nanostructures in many scales

Palavras-chave em inglês:

Nanotechnology

Molecular dynamics

Carbon

Área de concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Douglas Soares Galvão [Orientador]

Antonio Gomes de Souza Filho

Roberto Mendonça Faria

Luiz Eduardo Moreira Carvalho de Oliveira

Ricardo Luis Doretto

Data de defesa: 24-09-2013

Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
LEONARDO DANTAS MACHADO – RA: 098226 APRESENTADA E
APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 24 / 09 / 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho
DF/UFC

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria
IF/USP – São Carlos

Prof. Dr. Luiz Eduardo Moreira Carvalho de Oliveira
DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Ricardo Luis Doretto
DFMC/IFGW/UNICAMP

Resumo

Nanoestruturas de carbono de baixa dimensionalidade tem sido um t3pico de pesquisa ativo, mas muitos desafios persistem. Um desafio 3 achar novos materiais. Outro 3 criar arranjos e dispositivos macrosc3picos que faam uso das propriedades excepcionais de nanoestruturas. De um ponto de vista te3rico, h3 necessidade tanto de explicar como de prever novos materiais e arranjos. Estes estudos devem ser executados em diferentes escalas, com diferentes ferramentas. Nesta tese, cinco problemas em quatro escalas foram estudados: (i) N3s mostramos que o grafeno poroso pode ser convertido no Biphenylene Carbon se dehidrogenado. N3s usamos DFT em uma escala de ~ 1 nm. (ii) N3s mostramos que os grafinos α , β e γ s3o oxidados com taxas diferentes, sendo apenas o 3ltimo resistente 3 oxidaa3o. N3s usamos um campo de foraa reativo em uma escala de ~ 10 nm. (iii) N3s estudamos a auto organizaa3o de nanotubos de carbono (CNTs) em serpentinas em substratos com batentes. N3s mostramos que al3m dos batentes, os ingredientes necess3rios s3o um CNT longo e um impulso para frente. N3s usamos um campo de foraa n3o reativo em uma escala de ~ 100 nm. (iv) N3s simulamos o arranjo de CNTs em fios a partir de seu puxamento de florestas modelo. N3s mostramos que durante o puxamento os “bundles” maiores entram em contato devido a a33o dos “bundles” menores. N3s tamb3m propusemos que algum carbono amorfo pode ser ben3fico. N3s usamos um campo de foraa n3o reativo em uma escala de ~ 100 nm. (v) N3s descobrimos que a atuaa3o torsional de fios de CNT n3o deve escalar bem a medida que o di3metro dos fios aumentar. N3s tamb3m mostramos que um mecanismo proposto para explicar o aumento da atuaa3o t3nsil em alguns casos n3o estava de acordo com a elasticidade linear. N3s usamos modelos cont3nuos em uma escala de ~ 100 μ m. Fazendo uso de diferentes m3todos para estudar muitas escalas, diversos problemas podem ser tratados, e o desenvolvimento de novos m3todos e avanos de “hardware” e de algoritmos devem fazer com que ainda mais problemas sejam trat3veis no futuro.

Abstract

Low-dimensional carbon nanostructures have been a hot topic of research, but many challenges remain. One is to find new low-dimensional materials. Another is to create macroscopic assemblies and devices that make use of the exceptional properties of nanostructures like carbon nanotubes (CNT) and graphene. From a theoretical point of view, there is a need both to explain and to predict new materials and assemblies. These studies need to be carried out in different scales, with different tools. In this thesis, five problems were studied, spanning four scales: (i) We showed how porous graphene can be converted to Biphenylene Carbon by dehydrogenation. We used DFT on a scale of ~ 1 nm. (ii) We showed that the graphynes α , β and γ oxidate at different rates, with only the latter being resistant to oxidation. We used a reactive force field on a scale of ~ 10 nm. (iii) We studied the self organization of CNTs in serpentine on stepped substrates. We showed that besides the steps the only ingredients needed are a long enough CNT and a forward impulse. We used a non reactive force field on a scale of ~ 100 nm. (iv) We simulated the assembly of yarns from CNT forests by pulling tubes from model forests. We showed that during the pulling the larger bundles in the forest are brought together by the smaller ones. We also proposed that a degree of amorphous carbon might be beneficial to yarn drawing. We used a non reactive force field on a scale of ~ 100 nm. (v) We found that the torsional actuation of carbon nanotube yarns should not scale well with increasing diameters using finite element models. We also showed that a mechanism that was proposed to explain the increase in tensile actuation in certain situations was not in accordance with linear elasticity. We used continuum models on a scale of ~ 100 μm . By making use of different methods to study many scales, many problems can be treated, and the development of new methods and advances in hardware and in algorithms mean that even more problems should be tractable in the future.

Sumário

1	Introdução	1
2	Teoria	8
2.1	Teoria do Funcional da Densidade	8
2.2	Campo de Força Reativo - ReaxFF	15
2.3	Dinâmica Molecular Clássica com Milhões de Átomos	21
2.3.1	Paralelismo massivo: “clusters” e Unidades de Processamento Gráfico (GPUs)	27
2.4	Método dos Elementos Finitos	37
3	Resultados	41
3.1	Conversão do grafeno poroso em Carbono Bifenileno (BPC)	42
3.2	Oxidação de folhas de grafino	49
3.3	Dinâmica da Formação de Serpentinhas de Nanotubo de Carbono (CNS)	56
3.4	Simulação do Puxamento de Fios de Florestas de CNT	67
3.5	Atuadores de Tensão e Torção Baseados em Fios de CNT	79
3.5.1	Modelo de uma Hélice	83
3.5.2	Estudo sobre a Variação da Atuação Torsional com o Aumento do Diâmetro	86

3.5.3	Estudo sobre a Possível Conversão de “Twist” em “Writhe” em Fios Super-	
	torcidos	90
4	Conclusões e Perspectivas	95
A	Trabalhos apresentados em Eventos Nacionais e Internacionais	110
B	Artigos e Proceedings Publicados	112
B.1	Artigos	112
B.2	Proceedings arbitrados	113

Agradecimentos

Nunca teria terminado este doutorado sem o apoio de muitas pessoas, e espero que consiga aqui me lembrar de todas. Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador, Douglas Soares Galvão, por ter me mostrado como a ciência de fato é, e por ter me colocado em projetos tão interessantes. Agradeço também ao meu orientador durante o ano de doutorado sanduíche, Ray Baughman, que me mostrou a importância de se entender verdadeiramente o que se está estudando.

Gostaria de agradecer também às pessoas com quem convivi diariamente aqui em Campinas, em uma época ou outra, e que fizeram destes anos de doutorado alguns dos melhores de minha vida. Da velha república: Olímpio Sá, Samir Coutinho, Daniel Miranda, Lenilson Brito e Luís Jorge. Do grupo GSONM, pessoas que me brindaram com amizade e excelentes discussões: Tiago Botari, Pedro Autreto, Eric Perim, Gustavo Brunetto, Rafael Bizão, Marcelo Zimmer e José Moreira. Agradeço também aos pós-doutores com quem trabalhei no grupo, Sérgio Legoas e Ricardo Paupitz, que me ensinaram tanto.

Gostaria de agradecer as pessoas que me mostraram que qualquer lugar do mundo pode ser bom para se morar, desde que se tenha amigos: Xavier Lepro, Jonathan Yuen, Benjamin Swedlove, Carter Haines, Jorge Oliva, Márcio Lima, Mônica Jung, Raquel Ovalle e Zachary Koesters. Em especial, obrigado por tudo Li Na.

Não poderia deixar de agradecer aos parentes e amigos de longa data: Ricardo Vilar, Rafael Medeiros, Paulo Duarte, John Lennon, Rosana Carla, Marco Túlio, Venâncio Dantas e João Batista.

Aos meus pais, Teresa Dantas e Sérgio Machado, gostaria de deixar um agradecimento mais que especial, por serem tão carinhosos e compreensivos comigo. Peço desculpas também por ter sido um filho ausente durante esses anos.

Finalmente, gostaria de agradecer à FAPESP (processo número 2009/51693-0), ao CNPQ e ao INEO pelo apoio financeiro, sem o qual esta tese e este doutorado nunca teriam sido possíveis.

Lista de Figuras

1.1	Número de artigos publicados por ano para fulerenos, nanotubos de carbono e o grafeno. Informações retiradas da Web of Knowledge [3].	2
1.2	Figura, adaptada da referência [26], ilustrando a modelagem em múltiplas escalas hierárquicas. Informações obtidas com métodos mais precisos e de maior custo computacional são usadas para parametrizar métodos menos precisos mas de custo computacional menor.	4
1.3	Figura ilustrando a organização em múltiplas escalas de um fio de CNT: fios se agrupam em “bundles”, que se agrupam em fibras, que se agrupam para formar o fio. Adaptada da referência [25].	5
2.1	Resultados (obtidos na referência [39]) de DFT (em vermelho) e de experimentos (em azul) para distâncias e ângulos entre átomos, para uma molécula de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Um funcional GGA (ou não-local) foi usado nos cálculos.	13
2.2	Tempo para rodar um passo de simulação utilizando DFT, o método semi-empírico PM3 e o campo de força reativo ReaxFF em função do número de átomos no sistema. Os rótulos indicam a que método cada curva se refere. Adaptada da referência [44].	16

2.3	Calores de formação calculados com o ReaxFF e com dois métodos semi-empíricos <i>versus</i> o calor de formação experimental. Na reta em preto $x = y$, correspondendo a um caso ideal em que teoria e experimento concordam perfeitamente. Os resultados dos três métodos são comparáveis, mas o custo computacional do ReaxFF é bem menor. Adaptada da referência [44].	17
2.4	Ordem de ligação total e para as componentes σ , π e dupla π em função da distância entre dois átomos de carbono. Adaptada da referência [44].	19
2.5	(a) Estruturas componentes de uma molécula com ressonância, mas não conjugada; (b) molécula com ressonância e conjugada (o grafeno é outro exemplo deste tipo de sistema); (c) propadieno, uma molécula em que um átomo de carbono forma duas ligações duplas.	19
2.6	Curvas de energia de dissociação para hidrocarbonetos. Adaptada da referência [44].	20
2.7	Imagem de uma simulação de um vírus completo. O vírus e o núcleo de RNA se mostraram estáveis durante as simulações, enquanto que o capsídeo proteico (em verde) se mostrou instável sem o núcleo. Esses resultados sugeriram que inicialmente todo o núcleo do vírus é montado, e a adição do capsídeo é feita em uma etapa posterior [52].	23
2.8	Ilustração mostrando o r , θ e ϕ usados no cálculo da expressão 2.11 [54].	24
2.9	Gráfico de energia típico de uma interação de van der Waals. O r_{min} representa o ponto em que a energia de interação é mínima, e este valor mínimo da energia é o ϵ .	25
2.10	Em (a), está ilustrado o caso em que a expressão 2.12 é calculada sem aproximações, em (b) está ilustrado o Método das células ligadas e em (c) é introduzido um raio de cutoff. Mais detalhes podem ser encontrados no texto.	26

2.11	Sistema contendo um líquido de Lennard-Jones usado em benchmarks - nestes fluidos simplificados não existem átomos ligados, e estes interagem unicamente através de forças de Lennard-Jones.	28
2.12	Modos de se dividir o trabalho computacional quando se tem vários núcleos disponíveis [59]. É atribuído para cada processador (a) um número de átomos ou (b) um dado volume.	30
2.13	Resultados de benchmarks das serpentinas rodados no cluster Feynman. Detalhes podem ser encontrados no texto.	31
2.14	(a) Log de uma simulação das serpentinas rodada no cluster Planck. Na figura, <i>Pair time</i> é o tempo gasto calculando os termos não ligados de interação, <i>Bond time</i> é o tempo gasto calculando os termos ligados de interação, <i>Neigh time</i> é o tempo gasto reconstruindo listas de vizinhos, <i>Comm time</i> é o tempo gasto com comunicação, <i>Outpt time</i> é o tempo gasto escrevendo arquivos de saída e <i>Other time</i> é o tempo gasto com outros fatores - um importante componente deste é o tempo gasto com processadores ociosos. Nos outros dois quadros, esquema ilustrando a divisão da caixa da simulação no LAMMPS sem (b) e com (c) o comando <i>fix balance</i> . Embora o tamanho do volume atribuído para cada processador é desigual com o uso deste comando, o número de átomos atribuídos para cada processador é mais uniforme neste caso, melhorando o desempenho.	33

2.15	Largura de banda para a comunicação (a) entre as partes do “chipset” e (b) entre um núcleo e as memórias Cache e RAM. Note que embora o limite de largura de banda para uma porta SATA seja de 3 Gb/s (0,375 GB/s), discos rígidos magnéticos não alcançam este limite: um HD padrão de 7200 RPM tem uma largura de banda de 0,129 GB/s [61]. Por este valor ser tão baixo, em geral não é boa ideia usar o disco rígido como memória virtual em simulações. (c) “Benchmarks” rodados nos clusters Katana e Feynman para o líquido de Lennard-Jones. Observe que a paralelização é bem eficiente na Feynman e que o custo de comunicação entre processadores aumenta rapidamente na Katana.	34
2.16	“Benchmarks” obtidos no site do LAMMPS [58] para um líquido de Lennard-Jones, com e sem o uso de GPUs. Detalhes sobre as curvas estão no texto.	36
2.17	Problema unidimensional a ser resolvido nesta seção. A haste mostrada tem suas duas extremidades presas e sofre a ação de uma carga f distribuída uniformemente, que faz com que a haste sofra um deslocamento vertical $u(x)$	38
2.18	Comparação entre a solução exata para o deslocamento vertical da haste $u(x)$ e a solução aproximada, obtida aplicando o método dos elementos finitos. Apenas três subdomínios foram utilizados, mas soluções melhores poderiam ser obtidas se mais elementos fossem usados.	40
3.1	Estruturas do (a) grafeno; (b) grafeno poroso; (c) BPC. Os vetores da célula unitária estão indicados na região colorida da figura.	43

3.2	A rede de Bravais do grafeno, do grafeno poroso e do BPC é hexagonal simples, embora o número de átomos de base seja diferente em cada caso. Como a recíproca de uma rede hexagonal simples é também hexagonal simples, a rede recíproca destes três materiais é deste tipo. (a) Mostra uma recíproca hexagonal simples com os pontos Γ , K e M marcados. Estruturas de bandas do (b) grafeno; (c) grafeno poroso; (d) BPC. Obtivemos um valor de 3,3 eV para o “gap” do poroso e de 0,8 eV para o BPC, respectivamente. A energia foi definida como zero no nível de Fermi, que separa as bandas preenchidas com elétrons (abaixo do nível) das bandas com estados eletrônicos vazios. Os resultados foram obtidos com o DFTB+ [75] (ver discussões abaixo).	44
3.3	Orbitais de fronteira do grafeno poroso e do BPC. (a) e (b) mostram, respectivamente, o orbital cristalino ocupado mais alto (HOCO) e o orbital cristalino vazio mais baixo (LUCO) para o poroso. (c) e (d) mostram o HOCO e o LUCO do BPC, respectivamente.	46
3.4	(a)-(d) Instantâneos da conversão do grafeno poroso dehidrogenado em BPC, através da rotação dos anéis de benzeno em 30° e a formação de ciclobutenos. (e) Evolução da energia ao longo do processo. Os pontos (a)-(d) marcados no gráfico correspondem aos 4 snapshots mostrados anteriormente. A energia decresce a medida que os anéis são rotacionados, partindo do grafeno poroso dehidrogenado e chegando no BPC. Não existem barreiras para a conversão, que ocorre espontaneamente. Resultados para 300 K.	48

3.5	Estrutura dos grafinos (a) alfa, (b) beta e (c) gama. Os carbonos com rótulo 1 são do tipo sp^2 enquanto que os com rótulo 2 são do tipo sp . No grafino α as ligações simples têm comprimento 1.4 Å e as triplas 1.244 Å; no grafino β as ligações simples medem 1.43 Å, as duplas 1.34 Å e as triplas 1.2 Å; no grafino γ as ligações simples entre carbonos sp^2 medem 1.42 Å, as simples entre um carbono sp^2 e um sp medem 1.4 Å e as triplas medem 1.22 Å. Mais detalhes podem ser encontrados em [86].	50
3.6	Resultados das dinâmicas de oxidação dos grafinos alfa, beta e gama. A partir desses “snapshots” é possível observar que existe uma enorme diferença de reatividade entre eles.	51
3.7	Gráfico da fração de carbonos oxidados em função do tempo. Os rótulos 1 e 2 são definidos na figura 3.5. Note que o sítio 2 do alfa é o mais reativo.	52
3.8	Mapas de energia potencial de um átomo de oxigênio localizado a uma altura de 1,2 Å acima da superfície, para os grafinos (a) alfa e (b) gama. Os pontos em vermelho onde a energia potencial é alta podem ser usados para localizar os átomos. (c) e (d) Mostram a energia potencial para um átomo que se aproxima da superfície do alfa e do gama, respectivamente, em direção ao ponto A (curva vermelha) e B (curva azul). (e) Mostra a energia para um átomo que se desloca com uma altura de 0.5 Å partindo do ponto A para o ponto B no grafino alfa. Mais detalhes podem ser encontrados no texto.	53
3.9	(a)-(f) Instantâneos de dinâmica molecular, que mostram um oxigênio que fica aprisionado na superfície devido às interações de van der Waals. O átomo ricocheteia próximo à superfície por 10 ps, antes de reagir e formar uma ligação dupla com um carbono sp	55

3.10	(a) Imagem, obtida na referência [67], mostrando uma serpentina de nanotubo de carbono sintetizada sobre um substrato de quartzo. (b) Imagem, obtida da referência [10], mostrando um dispositivo em que dois eletrodos são conectados por 19 segmentos paralelos de CNT.	57
3.11	(a) Vista lateral do modelo atomístico usado para simular a formação de serpentinas. A figura (b) mostra uma ampliação da parte inferior da imagem do item (a).	59
3.12	Lado esquerdo: instantâneos da dinâmica de formação da serpentinas sobre um substrato de quartzo. Lado direito: instantâneos de uma dinâmica sobre o grafite. O tempo mostrado nos instantâneos é o tempo decorrido desde a aplicação da força inicial.	60
3.13	Para obter estas curvas, um tubo reto foi colocado em diversas posições ao longo da direção \mathbf{u} e sua energia calculada em cada posição usando o campo de força CHARMM; a menor energia do sistema tubo+substrato foi definida como zero. As curvas preta e vermelha foram obtidas utilizando, respectivamente, um tubo (6,0) e um (12,0) sobre substratos de quartzo, enquanto que as curvas verde e azul foram obtidas utilizando um tubo (6,0) e um (12,0) sobre substratos de grafite. Devido à sua superfície rugosa, o substrato de quartzo possui diversos mínimos ao longo de um batente, enquanto que o substrato de grafite só possui mínimos perto dos batentes. Note que a dificuldade para remover o tubo de um dado mínimo é proporcional a diferença de energia entre o fundo e o topo desta barreira, não a valores absolutos: para o quartzo, o mínimo que melhor aprisiona o tubo se encontra próximo ao batente. As direções \mathbf{u} e \mathbf{s} também estão mostradas na figura.	62

3.14	Para obter estas curvas, um tubo curvado foi colocado em diversas posições ao longo da direção \mathbf{s} e sua energia calculada em cada posição. A curva com máximos e mínimos pronunciados se refere ao quartzo e a curva bem suave se refere ao grafite. É possível deslizar facilmente um tubo curvado ao longo da direção \mathbf{s} no grafite. . .	63
3.15	(a) Visão esquemática de uma seção de um tubo (6,0); (b) curva típica de força <i>versus</i> tempo para dois pares de átomos de carbono.	65
3.16	(a) - (c) Curvas de força <i>versus</i> tempo para três regiões localizadas em diferentes posições do tubo e (1l) - (3f) instantâneos de uma simulação de dinâmica molecular. O índice l indica uma vista lateral, enquanto que o índice f indica uma vista frontal da estrutura. As forças em uma região curvada eventualmente retornam aos níveis que possuíam antes da curva ser formada, de modo que a tensão devido a curvatura do tubo é menor do que a tensão causada pela flutuação térmica da posição dos átomos.	66
3.17	(1a-1d) Figura adaptada da referência [99], mostrando; (a) um fio de CNT longo; (b) um fio sendo puxado de uma floresta; (c) imagem de microscópio eletrônico de varredura (SEM) de uma floresta; (d) imagem de SEM do fio mostrado em (a). (2a-2b) Figura adaptada da referência [13] mostrando um fio sendo puxado de uma floresta, ao mesmo tempo em que é torcido, em diferentes magnificações - este procedimento resulta em fios mais fortes.	68
3.18	(a) e (b) Figuras obtidas das referências [66] e [108], respectivamente, ilustrando dois dos modelos teóricos existentes para explicar o puxamento de fios de florestas de nanotubos.	69
3.19	(a)-(d) Instantâneos de uma simulação atomística usada por nós para testar o mecanismo proposto por Kuznetsov <i>et al.</i> [108] para o puxamento de fios de florestas de CNT.	70

3.20 (a)-(d) Instantâneos de uma simulação em que uma floresta de CNTs foi modelada por um arranjo 3D de tubos de 500 nm de comprimento. O tubo vermelho foi puxado com velocidade constante, e no tempo $t=648$ ps estava em contato direto com o tubo amarelo. Os conectores estão mostrados parcialmente transparentes, para facilitar a visualização do movimento dos tubos largos. No tempo 972 ps o tubo vermelho já se encontrava separado do tubo amarelo.	72
3.21 (b) e (d) mostram perfis de energia e força para uma separação dos tubos ao longo do eixo z, enquanto que (c) e (e) mostram perfis de energia e força para uma separação ao longo do eixo x. Δz e Δx estão definidos, respectivamente, em (a) e (f).	73
3.22 (a)-(d) Resultados de uma dinâmica em que dois tubos foram puxados de um bundle com uma velocidade de $0,0005 \text{ \AA/fs}$	74
3.23 (a)-(f) Figuras tiradas da referência [110], mostrando o aparato e os resultados de um experimento que visava determinar a força necessária para separar dois tubos. (g) Perfil de força calculado para a separação de dois tubos incomensuráveis. Dois tubos são incomensuráveis se a razão entre os comprimentos axiais das células unitárias dos dois tubos não é um número racional. Esta comparação entre os resultados experimentais e os nossos mostram que o deslizamento dos tubos observados nas simulações não é um artefato dos cálculos, mas sim uma consequência de termos utilizados tubos perfeitos.	76
3.24 (a)-(f) Resultados de uma dinâmica de uma floresta modelo em que GNRs triplas representavam bundles e GNRs simples conectores. A fita tripla mais a esquerda foi mantida fixa, enquanto que a parte superior da direita foi puxada. Uma pequena fibra foi obtida.	78

3.25	Atuação torcional de um fio de CNT causada por uma lâmpada de 100W. A pá, que pesa 130 vezes mais que o pedaço do fio que causa atuação, gira um total de 1080°. Um vídeo do processo de atuação torcional pode ser encontrado em [18].	80
3.26	Atuação tênsil (causada pela passagem de corrente) de um fio supertorcido, que levanta uma carga com um peso 50200 vezes maior que o seu próprio. A contração, altamente reversível, chega a 7,3% do comprimento inicial do fio. Um vídeo do processo de atuação tênsil pode ser encontrado em [18].	81
3.27	SEM de um fio (a) reto e (b) “coiled”. Em (a) está mostrado α , o ângulo de “bias” entre as fibras e o eixo do fio. (c) Resultados experimentais, descritos no texto, da atuação tênsil de um fio de CNT.	82
3.28	(a) e (b) Mostram uma fibra localizada na superfície do fio antes e depois da atuação. (c) Mostra a fibra desenrolada, fornecendo uma relação entre o ângulo de “bias” (α), o comprimento L e o raio r. Figura adaptada da referência [115].	84
3.29	(a) Figura adaptada da referência [115]. Deste gráfico, pode-se observar que se o volume aumenta e o comprimento é mantido fixo, ocorre uma redução do número de voltas (“untwist”) e se o volume aumenta e o número de voltas é mantido fixo ocorre uma redução do comprimento. Um ângulo de “bias” de 40° foi usado nesta figura. (b) Gráfico em que é considerado que o número de voltas é mantido fixo, mostrando que para ângulos de “bias” menores que $\sim 55^\circ$, um aumento de volume é acompanhado de uma redução do comprimento do fio. Nos experimentos, α é sempre menor que 50°.	85
3.30	Modelos utilizados para testar como a rotação por milímetro variava com o aumento do diâmetro. Modelos com, (a) duas hélices; (b) quatro hélices; (c) 4 hélices arranjadas em duas camadas. Os valores de rotação/mm dependem do modelo usado, mas a dependência com o diâmetro é a mesma para todos os casos.	87

3.31	Resultados de uma dinâmica realizada com o método dos elementos finitos. Uma taxa de calor é adicionada por todo volume do fio no tempo $t=0$, e a medida que o sistema evolui no tempo isto causa um aumento no volume do fio, o que o leva a rotacionar. (a), (b), (c) e (d) correspondem a diferentes instantes de tempo.	88
3.32	Resultados de rotação/mm em função do diâmetro do fio utilizado.	89
3.33	Instantâneos de um experimento de atuação. Note que uma volta parece ter sido adicionada entre o primeiro e o último quadro.	90
3.34	Figura adaptada da referência [118]. (a) Uma fita reta; (b) uma fita com “twist” e sem “writhe”; (c) uma fita com “writhe” e sem “twist”.	91
3.35	(a), (b) Dados experimentais para a variação do módulo de Young. (c), (d) Dados experimentais para a variação do módulo torcional (S). Os dados mostrados em (d) podem ser encontrados em [18]. Os outros dados foram obtidos diretamente com o grupo do Prof. Baughman e ainda não foram publicados.	93
4.1	(a) Parte de um log de um cálculo em que 1 bilhão de átomos foram simulados com um potencial de Lennard-Jones. O tempo mostrado está em segundos ($t \sim 15$ minutos). Títulos de artigos em que 1 trilhão de átomos foram simulados usando um potencial de Lennard-Jones [119] e 1.4 milhão de átomos foram simulados usando DFT (total de graus de liberdade: 0.12 trilhão) [120].	98

Introdução

O estudo de nanoestruturas de carbono de baixa dimensionalidade tem sido por mais de duas décadas uma área de pesquisa extremamente ativa, como pode ser visto na figura 1.1, que mostra o aumento ao longo do tempo de publicações relacionadas a fulerenos (0D), nanotubos de carbono (1D) e ao grafeno (2D).

Por suas contribuições, os descobridores dos fulerenos [1] (Harold Kroto, Robert Curl e Richard Smalley) e os primeiros a obter o grafeno via exfoliação mecânica e a caracterizá-lo [2] (Konstantin Novoselov e Andre Geim) receberam prêmios Nobel em 1996 e 2010, respectivamente.

Estas nanoestruturas possuem propriedades extraordinárias. Por exemplo, tanto o grafeno como os nanotubos de carbono (CNT) apresentam módulos de Young da ordem de 1 TPa [4, 5], (para referência listamos o módulo de Young do aço inoxidável: ~ 0.2 TPa), condutividades térmicas maiores que $3500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [6, 7] (o cobre possui condutividade térmica de $385 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) e suportam densidades de corrente da ordem de 10^8 A/cm^2 [8] (o cobre suporta 10^6 A/cm^2 [9]).

Diversas aplicações que tiram partido destas propriedades já foram propostas, tais como: dispositivos compostos por múltiplos segmentos paralelos de CNT, que permitem a passagem de correntes

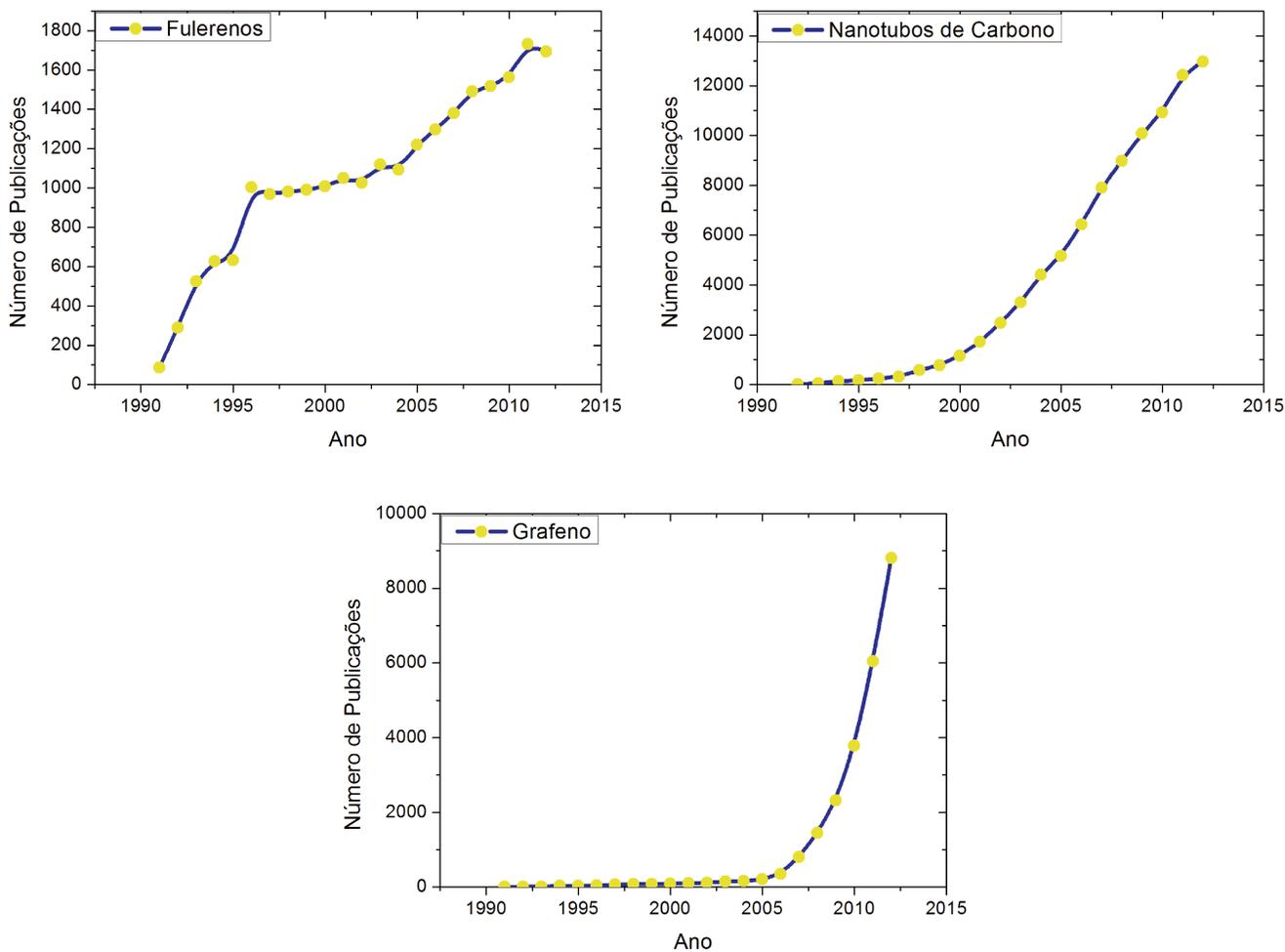


Figura 1.1: Número de artigos publicados por ano para fulerenos, nanotubos de carbono e o grafeno. Informações retiradas da Web of Knowledge [3].

ultra-altas [10] e transistores analógicos de grafeno [11] (a ausência de um “gap” inviabiliza o uso do grafeno puro em transistores digitais). Estes materiais apresentam outras propriedades interessantes. No grafeno, por exemplo, a energia dos elétrons de condução é diretamente proporcional ao seu momento, dando origem aos chamados cones de Dirac em sua estrutura eletrônica de bandas. Uma consequência é que neste caso os elétrons de condução se comportam como se tivessem massa efetiva nula [12]. Note que a massa real do elétron não é modificada, mas por estar no interior do sólido este elétron se comporta como uma quasipartícula de massa nula.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Em muitas aplicações, se deseja organizar estes materiais em macroestruturas, que retenham, ao menos em parte, suas notáveis propriedades nanoscópicas. O modo como estes são organizados é crucial para determinar suas propriedades em grande escala - dependendo do arranjo tridimensional, CNTs podem formar tanto fios multifuncionais [13], como borrachas com propriedades invariantes em grandes intervalos de temperatura (77-1273 K) [14]. CNTs e o grafeno também podem ser combinados entre si para gerar, por exemplo, aerogéis superelásticos e resistentes à fadiga [15] e transistores com eletrodos de grafeno e canais semicondutores de CNT [16]. Outros novos materiais podem ser obtidos se combinarmos nanoestruturas de carbono com outros materiais, podendo serem usadas como reforço em compósitos [17], em atuadores [18], em baterias [19], em células solares [20], em diodos orgânicos emissores de luz [21] e em diversas outras aplicações.

Por outro lado, a busca por novas estruturas de baixa dimensionalidade (de carbono ou não) continua, motivada pelas propriedades das nanoestruturas já conhecidas. Os grafinos (estruturas alotrópicas bidimensionais de carbono, contendo simultaneamente ligações tipo sp^2 e sp), por exemplo, apresentam cones de Dirac assimétricos, que tornam a condutância dependente da direção da corrente [22]. A ausência de um “gap” no grafeno também motivou a descoberta (ou redescoberta) de muitas outras 2D, desde alotropos de carbono como o Carbono Bifenileno (BPC) [23] até compostos formados por metais de transição, como monocamadas de Dissulfeto de Molibdênio [24].

A diversidade de nanoestruturas e de modos de arranjar-las faz com que diferentes ferramentas sejam necessárias para o tratamento de diferentes problemas. Se um novo material é descoberto, como as monocamadas de MoS_2 , cálculos teóricos precisos são necessários para a determinação de suas propriedades básicas (elásticas e/ou eletrônicas, por exemplo). Já as propriedades básicas de nanoestruturas conhecidas há algum tempo, como os CNTs, estão bem caracterizadas: suas propriedades mecânicas, elétricas e óticas já foram bem caracterizadas experimentalmente, não havendo, em geral, necessidade de cálculos adicionais a respeito destas grandezas. Para estas, e o desafio é entender como diferentes arranjos determinam as propriedades de macroestruturas. Para

este tipo de modelagem, o uso de métodos quânticos tem um custo computacional proibitivo, e métodos atomísticos simplificados ou mesmo de meios contínuos podem ser necessários. Enquanto métodos quânticos tentam resolver um problema quântico de muitos corpos interagentes (os elétrons que compõem o material), métodos clássicos definem energias potenciais para descrever a interação entre os átomos, que evoluem temporalmente seguindo as leis de Newton; já métodos de meios contínuos desprezam completamente o caráter atomístico dos materiais e tentam descrevê-los usando equações diferenciais provenientes da teoria da elasticidade, termodinâmica, mecânica de fluidos e assim por diante. Além de fornecer entendimento para estruturas já sintetizadas, a teoria também pode prever novos materiais, bem como propriedades e possíveis rotas de síntese que levem a estes - o grafeno, por exemplo, ainda não foi sintetizado. Novos arranjos também podem ser previstos: já foi proposto que redes formadas por CNTs ligados covalentemente possuem propriedades eletrônicas e mecânicas que são dominadas pelo ordenamento da rede e que possuem, portanto, propriedades ajustáveis [27].

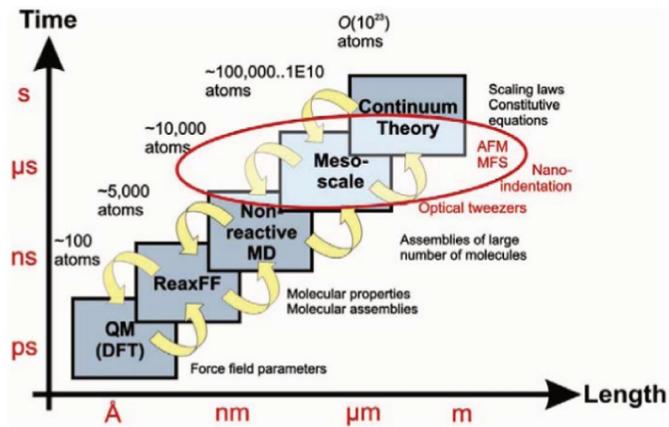


Figura 1.2: Figura, adaptada da referência [26], ilustrando a modelagem em múltiplas escalas hierárquicas. Informações obtidas com métodos mais precisos e de maior custo computacional são usadas para parametrizar métodos menos precisos mas de custo computacional menor.

Embora seja possível se concentrar em um destes aspectos teóricos, há muito a ser ganho caso

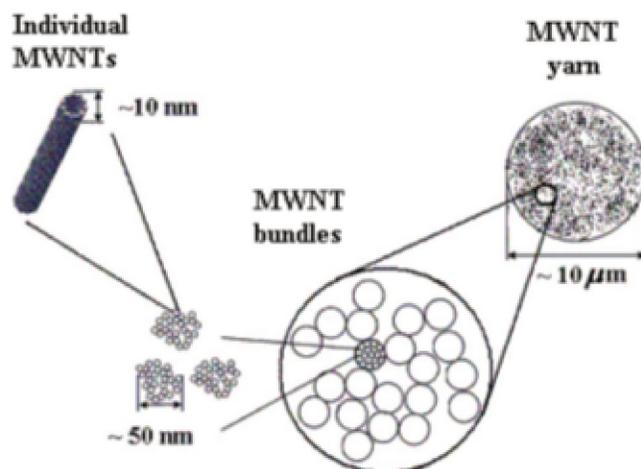


Figura 1.3: Figura ilustrando a organização em múltiplas escalas de um fio de CNT: fios se agrupam em “bundles”, que se agrupam em fibras, que se agrupam para formar o fio. Adaptada da referência [25].

se consiga trabalhar com várias escalas. A modelagem de arranjos complexos de nanoestruturas, por exemplo, só é possível caso se consiga parametrizar métodos simplificados a partir de cálculos mais precisos, um processo que requer o entendimento de métodos teóricos em mais de uma escala (ver a figura 1.2). Por outro lado, alguns materiais, como os fios de CNT, têm suas propriedades determinadas pelo arranjo hierárquico de seus componentes (ver a figura 1.3). Um estudo que busque, por exemplo, entender seu processo de fratura sob tensão requer o estudo da interação de suas partes em múltiplas escalas. Além disso, se mais escalas conseguem ser tratadas mais problemas podem ser estudados.

Durante o doutorado cinco problemas distintos foram tratados em quatro escalas diferentes. São eles:

1. A conversão do grafeno poroso, uma estrutura já sintetizada experimentalmente, no BPC (um alótropo 2D de carbono que possui poros em sua estrutura) e que ainda não foi sintetizado. Diversas propriedades do BPC (Carbono Bifenileno) também foram estudadas. A teoria do

funcional da densidade (DFT) foi usado para tratar cerca de uma dezena de átomos em uma célula periódica.

2. O estudo da oxidação de folhas de grafino α , β e γ . Diferentes grafinos são oxidados a taxas bem diferentes e, dos que foram estudados, provavelmente apenas o γ não seria oxidado em condições ambientes. Um potencial clássico reativo foi usado para tratar mais de 10.000 átomos.
3. O estudo da auto-organização de nanotubos de carbono em serpentinas sobre um substrato de quartzo foi estudada. As condições essenciais para ocorrer a formação de serpentinas foram determinadas. Um potencial clássico não reativo foi usado para tratar mais de um milhão e meio de átomos.
4. O estudo da formação de fios de CNT a partir de uma floresta de tubos foi estudada. Os resultados indicam que algum grau de carbono amorfo pode ajudar a evitar o deslizamento de tubos durante o puxamento, e um novo mecanismo para a formação foi proposto. Um potencial clássico não-reativo foi usado para tratar mais de 2.000.000 de átomos
5. Dois aspectos teóricos da atuação de fios de CNT foram estudados. No primeiro se procurou entender se a atuação escalaria bem para fios de diâmetro maiores que os atualmente disponíveis e no segundo foi analisado um possível mecanismo para explicar o aumento da contração dos fios em determinadas situações. Métodos de elasticidade linear e de elementos finitos foram usados para tratar sistemas que foram considerados contínuos.

A tese se encontra organizada em quatro capítulos. Neste primeiro se procurou dar uma visão geral sobre nanoestruturas de carbono e sobre alguns dos desafios teóricos que podem ser encontrados nesta área. No segundo, a teoria básica usada para tratar cada um dos problemas mencionados acima é descrita rapidamente. No terceiro, os resultados obtidos ao longo do doutorado serão de-

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

talhados. Por fim, no quarto capítulo conclusões gerais e perspectivas para trabalhos futuros são apresentadas.

Teoria

Durante o doutorado diferentes nanoestruturas (ou materiais nanoestruturados) de carbono foram estudadas em diferentes escalas. Neste capítulo, os diferentes métodos teóricos utilizados em cada escala serão descritos, desde o *ab initio* até os elementos finitos. Como uma vasta literatura pode ser encontrada sobre cada um desses métodos, se tentará fornecer apenas uma visão global destes, e detalhes podem ser encontrados nas referências citadas.

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

Os diversos tipos de ligação e muitas das propriedades de um sólido/molécula têm origem no modo como os elétrons (em particular os da camada mais externa) dos diversos átomos interagem quando estes átomos se encontram próximos. Uma maneira de se calcular teoricamente propriedades de um sólido/molécula consiste em tratar a influência dos núcleos como um potencial externo e resolvendo a equação de Schrödinger para o sistema de N elétrons (aproximação de Born-Oppenheimer):

$$\left[\sum_i^N \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.1)$$

CAPÍTULO 2. TEORIA

Na equação acima, os \mathbf{r}_i fornecem as posições dos elétrons e os termos do lado esquerdo representam, respectivamente, a energia cinética de um elétron, a energia de interação de um elétron com os núcleos e a energia de interação entre pares de elétrons. A presença da interação entre elétrons $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ torna este um problema de muitos corpos cuja resolução é extremamente complexa. Além disso, encontrar as funções de onda a partir da expressão 2.1 é uma tarefa de alta complexidade computacional, uma vez que $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots, \mathbf{r}_N)$ é função de $3N$ coordenadas; se cada coordenada for discretizada usando uma malha contendo 20 pontos, um total de 20^{3N} valores precisam ser armazenados [28].

Entretanto, para encontrar as propriedades de um sólido/molécula não é preciso trabalhar diretamente com $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots, \mathbf{r}_N)$: os teoremas de Hohenberg-Kohn [29] garantem que:

1. A densidade eletrônica do estado fundamental ($n_0(\mathbf{r})$) determina unicamente o potencial externo e, portanto, todas as propriedades do sistema (uma vez que os outros termos na expressão 2.1 independem do sistema que está sendo estudado). Conhecer $n_0(\mathbf{r})$ é equivalente a conhecer $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots, \mathbf{r}_N)$;
2. A energia do sistema é um funcional da densidade $n_0(\mathbf{r})$, e a energia do estado fundamental pode ser obtida usando o método variacional. Trabalhar com a densidade $n_0(\mathbf{r})$ não envolve nenhuma aproximação e, em princípio, é possível encontrar exatamente a energia do estado fundamental.

Note que $n_0(\mathbf{r})$ depende apenas de 3 coordenadas e, se novamente forem usados 20 pontos para discretizar cada coordenada, apenas 20^3 valores precisam ser armazenados nesta abordagem [28].

Existem formulações da teoria do funcional da densidade (DFT) que buscam minimizar a energia $E[n] = T[n] + U[n] + V[n]$, onde T, U e V tem o mesmo significado que na expressão 2.1, só que agora são funcionais da densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ [30]. No entanto, estas formulações têm como dificuldade a obtenção com alta precisão da energia cinética [31]. Como a

contribuição da energia cinética corresponde a uma boa fração da energia total, mesmo um erro de 1% é suficiente para que a precisão do método deixe de ser considerada quantitativa [32].

Em cálculos práticos baseados em DFT, orbitais (funções de onda) são reintroduzidos parcialmente e usados para calcular a energia cinética, que é dividida em duas partes $T[n] = T_s[n] + T_c[n]$. O termo $T_s[n]$ representa a energia cinética de uma partícula não-interagente e o termo $T_c[n]$ representa contribuições à energia cinética devido à interação entre as partículas, que leva os elétrons a se evitarem mutuamente. Em termos de orbitais, $T_s[n]$ pode ser calculado exatamente:

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Já o termo $T_c[n]$ é normalmente algumas ordens de magnitude menor do que T_s [28] - sistemas em que isto não ocorre são ditos fortemente correlacionados, e o DFT apresenta dificuldade em descrevê-los corretamente. O termo $U[n]$ também é usualmente dividido em duas partes. Uma das partes é o termo de Hartree, que representa a interação eletrostática da distribuição de cargas, enquanto que a diferença $U - U_H$ é adicionada a T_c resultando no funcional de troca e correlação E_{xc} - o termo de troca é devido ao princípio de exclusão de Pauli.

Com essas modificações, a energia total pode ser escrita como

$$E[n] = T_s[\{\phi_i[n]\}] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n]. \quad (2.3)$$

A minimização do funcional da energia com relação a densidade eletrônica fornece,

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.4)$$

Se os $\phi_i(\mathbf{r})$ forem conhecidos, é possível calcular $T_s[n]$ e $n(\mathbf{r})$, e com $n(\mathbf{r})$ é possível calcular o termo de interação entre os elétrons e os núcleos $v(\mathbf{r})$ e o termo de Hartree $v_H(\mathbf{r})$, usando expressões que podem ser encontradas em [28]. Por sua vez, v_{xc} - que é definido como $\frac{\delta E_{xc}}{\delta n}$ - não é conhecido exatamente, mas existem diversas aproximações disponíveis, sobre as quais falaremos rapidamente

mais abaixo. Assumindo que uma aproximação de v_{xc} foi escolhida, é necessário um método prático para encontrar $\phi_i(\mathbf{r})$.

O método mais popular é o proposto por Kohn e Sham [33], em que é definido um sistema auxiliar de partículas não-interagentes (que por isso é fácil de ser resolvido) e cuja densidade eletrônica é a mesma do sistema real - lembre que $n_0(\mathbf{r})$ contém toda informação que pode ser obtida sobre o sistema real. Para um sistema não interagente, a equação 2.4 se reduz a:

$$\frac{\delta E_s[n']}{\delta n'(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n']}{\delta n'(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.5)$$

Comparando as duas expressões, vemos que $n(\mathbf{r})=n'(\mathbf{r})$ se,

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

Para o sistema auxiliar é relativamente fácil encontrar $\phi_i(\mathbf{r})$ resolvendo a equação de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

Por sua vez, a densidade eletrônica do sistema auxiliar (que é a mesma do sistema real) pode ser encontrada usando

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.8)$$

O conjunto de equações 2.6, 2.7 e 2.8 precisa ser resolvido de forma autoconsistente, uma vez que para encontrar $v_s(\mathbf{r})$ via eq. 2.6 é preciso conhecer $n(\mathbf{r})$, que para ser encontrada via eq. 2.8 requer o conhecimento dos $\phi_i(\mathbf{r})$, que para serem encontrados via eq. 2.7 necessitam de $v_s(\mathbf{r})$. Tipicamente, uma densidade inicial $n(\mathbf{r})$ é proposta e o conjunto de equações é iterado até que de uma iteração para a seguinte alguma grandeza não mude (por exemplo, a energia do estado fundamental). Convergida a solução, a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema real $n_0(\mathbf{r})$ é encontrada e em princípio todos os observáveis do sistemas são conhecidos, embora nem sempre exista um método prático para calcular um dado observável [28]. A energia do estado

fundamental, por exemplo, é encontrada da seguinte forma [28]:

$$E_0 = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n_0(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3r v_{xc}(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}) + E_{xc}[n_0]. \quad (2.9)$$

Na equação acima, $v(\mathbf{r})$ foi escrito em função de $v_s(\mathbf{r})$, $v_H(\mathbf{r})$ e de $v_{xc}(\mathbf{r})$.

Voltando para o funcional de troca e correlação, as duas aproximações mais usadas são a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA). Outros tipos de aproximações podem ser encontrados na referência [34]. No caso LDA, inicialmente é calculada a energia de troca (exatamente) e de correlação (aproximadamente) para um gás de elétrons homogêneo. É então assumido para o sistema real, cuja densidade eletrônica é não-homogênea, que localmente esta é homogênea e que a densidade local de energia de troca e correlação ($e_{xc}^{hom}(n)$) é a mesma de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Para obter a energia de troca e correlação total, $e_{xc}^{hom}(n)$ é integrada por todo espaço: $E_{xc}^{LDA} = \int d^3r e_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))$. No caso GGA, não apenas a densidade eletrônica mas também o gradiente da densidade é considerado: $E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$. Esta aproximação é dita do gradiente generalizado porque a função usada é uma função arbitrária de $n(\mathbf{r})$ e de $\nabla n(\mathbf{r})$, e não uma expansão em séries do gradiente - esta outra aproximação, conhecida como da expansão do gradiente, não produz bons resultados na prática [28]. O funcional BLYP [35, 36], que foi usado para obter os resultados mostrados na seção 3.1, é do tipo GGA.

Uma outra questão que surge quando se implementa o método Kohn-Sham é como representar os orbitais $\phi_i(\mathbf{r})$. Tipicamente $\phi_i(\mathbf{r})$ é expandido em termos de uma base, mas a base a ser utilizada depende do sistema que está sendo considerado. Quando os elétrons estão fracamente ligados aos núcleos atômicos, como em metais, a expansão de $\phi_i(\mathbf{r})$ em termos de ondas planas é bastante comum. Quando, por outro lado, os elétrons estão presos aos núcleos atômicos, de modo que a função de onda do átomo na molécula ou no sólido ainda é similar a de quando este estava isolado, o método da combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO) é comum. Neste método

CAPÍTULO 2. TEORIA

cada orbital molecular é descrito como uma combinação linear dos orbitais do átomo isolado. Uma variante do método LCAO consiste em descrever as funções de onda atômicas não em termos de funções analíticas (como gaussianas), mas em termos de orbitais numéricos. Neste caso, os valores das funções da base são dados em vários pontos (que formam uma malha polar centrada no núcleo atômico) e o valor das funções da base entre esses pontos pode, por exemplo, ser calculada usando “splines” cúbicos [37].

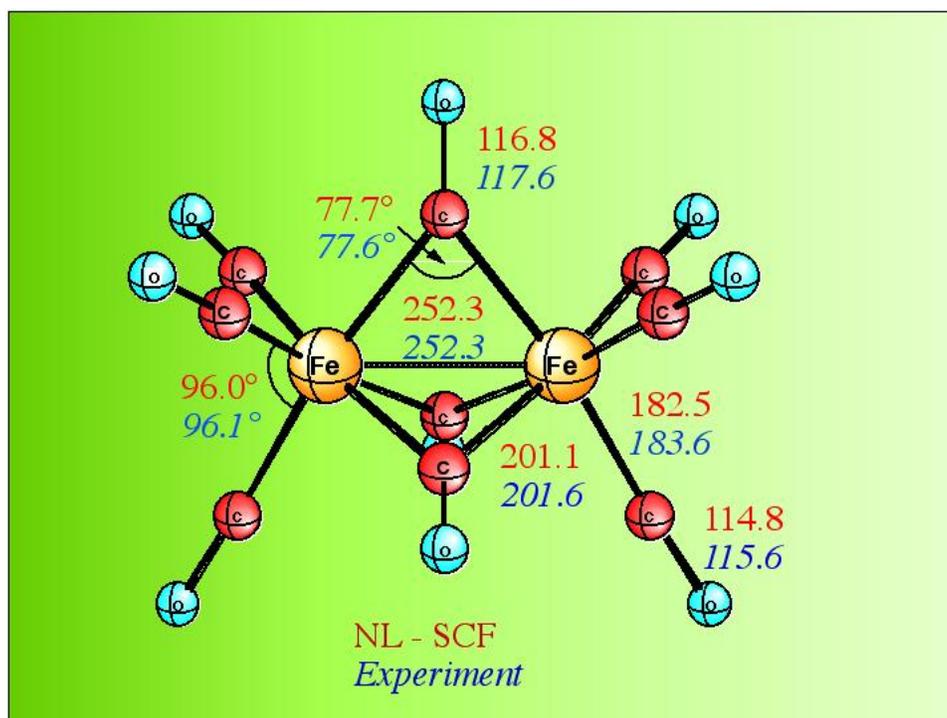


Figura 2.1: Resultados (obtidos na referência [39]) de DFT (em vermelho) e de experimentos (em azul) para distâncias e ângulos entre átomos, para uma molécula de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Um funcional GGA (ou não-local) foi usado nos cálculos.

Outro ponto que requer cuidado é que os orbitais de um átomo são modificados quando este forma uma ligação, e é necessário que os orbitais de valência tenham uma variância grande o suficiente para descrever estas modificações - por exemplo, quando um átomo de hidrogênio forma uma ligação covalente a sua densidade eletrônica adquire um caráter direcional, difícil de ser descrita

System	ΔE^{PW91}	ΔE^{PBE}	ΔE^{expt}
H ₂	105	105	109
LiH	53	52	58
CH ₄	421	420	419
NH ₃	303	302	297
OH	110	110	107
H ₂ O	235	234	232
HF	143	142	141
Li ₂	20	19	24
LiF	137	136	139
Be ₂	10	10	3
C ₂ H ₂	415	415	405
C ₂ H ₄	573	571	563
HCN	326	326	312
CO	269	269	259
N ₂	242	243	229
NO	171	172	153
O ₂	143	144	121
F ₂	54	53	39
P ₂	120	120	117
Cl ₂	64	63	58
Erro médio	8,0	7,9	...

Tabela 2.1: Tabela adaptada da referência [40], mostrando energias de atomização de moléculas obtidas com os funcionais PW91, PBE e a partir de experimentos. As energias estão dadas em kcal/mol (1 eV= 23,06 kcal/mol). A energia de atomização é a energia necessária para retirar e isolar todos os átomos que compõe uma molécula.

pelo seu único orbital atômico, que possui simetria esférica. Tipicamente, mais de uma base é fornecida para os orbitais de valência, para permitir uma maior variação destes (se e a base for numérica, ela dita dupla nesses casos). No DMol [38], um dos diversos pacotes prontos que podem ser usados para realizar cálculos de DFT, para os átomos de B, C, N, O e F essa segunda base corresponde a funções de onda de íons 2+ destes átomos. Por outro lado, para permitir a deformação angular do orbital atômico, são adicionadas funções de polarização, que descrevem orbitais de momento angular maior que os de valência. Por exemplo, para os átomos descritos acima, cujo orbital de valência é p, um orbital d é adicionado a base. Uma base numérica dupla com polarização foi usada para tratar o problema descrito na seção 3.1

Apesar da alta complexidade, resultados de cálculos com DFT possuem notável precisão tanto na descrição de geometrias (ver a figura 2.1) como de energias (ver a tabela 2.1). O custo computacional, porém, é elevado: no DMol³ [41] o tempo de computação (T) é dado por $T \approx aNr_c^{2d}/M + bN^3(K/M)_{int} + cN \log M$, onde a, b e c dependem da máquina usada e do sistema sendo estudado, d é a dimensão do sistema, N é o número de átomos, r_c é o raio de cutoff atômico, M é o número de núcleos de computação e K é o número de pontos k usados (que estão bem descritos na referência [31]). A medida que N aumenta, a existência de um termo $O(N^3)$ torna a realização de cálculos com DFT uma tarefa impraticável. Para contornar este problema, novos métodos estão sendo buscados que sejam de ordem N (ver novamente a referência [31] para uma descrição destes métodos).

2.2 Campo de Força Reativo - ReaxFF

Embora cálculos realizados com DFT tenham alta precisão, esta precisão vem acompanhada de um alto custo computacional. Fazendo aproximações (como desprezar a superposição entre as funções de ondas de diferentes átomos) e obtendo alguns parâmetros de experimentos (como os resultados de integrais de interação entre átomos), é possível obter métodos quânticos de custo

computacional reduzido [42]. Porém, estes métodos semi-empíricos ainda apresentam elevado custo computacional (ver a figura 2.2). Uma maneira de evitar o cálculo de interações eletrônicas é definindo uma energia potencial com um certo número de parâmetros, e incluir a informação quântica sobre como os elétrons interagem neste potencial, o que necessariamente envolve aproximações. Os métodos são então ditos clássicos, pois envolvem o cálculo de forças a partir de gradientes de uma energia potencial (que na literatura específica da área é conhecida como campo de força) e a evolução temporal dos átomos é calculada usando as leis de Newton.

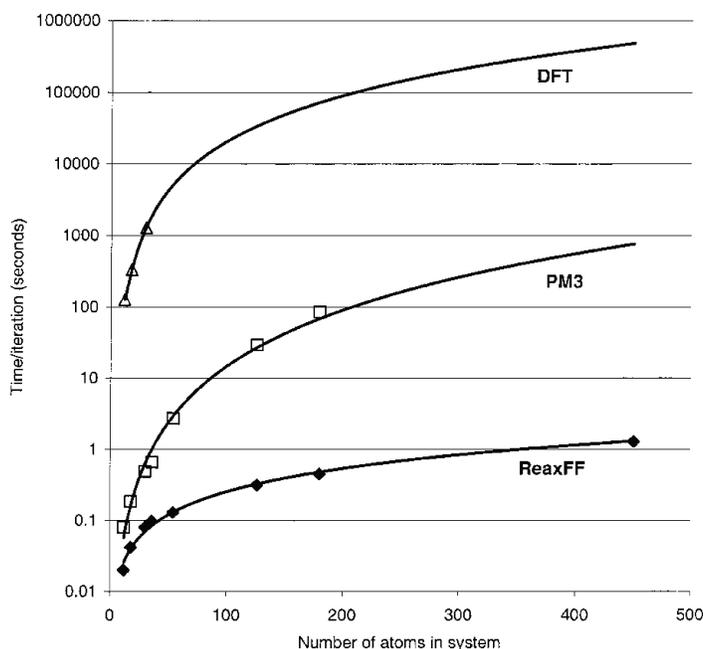


Figura 2.2: Tempo para rodar um passo de simulação utilizando DFT, o método semi-empírico PM3 e o campo de força reativo ReaxFF em função do número de átomos no sistema. Os rótulos indicam a que método cada curva se refere. Adaptada da referência [44].

Nos primeiros métodos clássicos desenvolvidos, como o CHARMM descrito na seção seguinte, é definido a priori que átomos estão ligados e estas ligações que foram definidas não podem ser quebradas nem outras podem ser formadas. Embora tenham um custo computacional muito reduzido, é óbvio que estes campos de força não podem ser aplicados em casos onde reações químicas ou

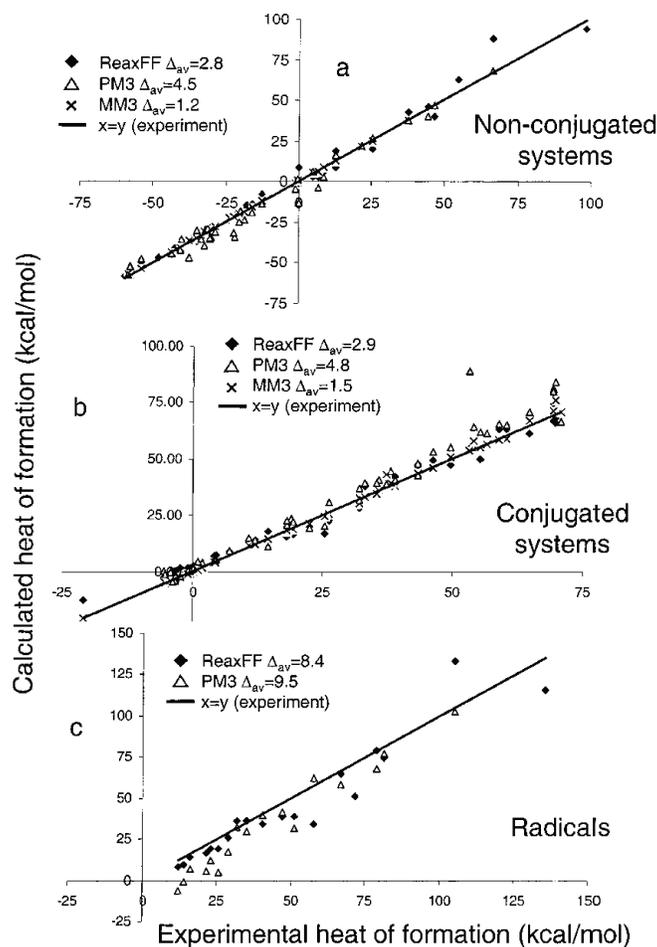


Figura 2.3: Calores de formação calculados com o ReaxFF e com dois métodos semi-empíricos *versus* o calor de formação experimental. Na reta em preto $x = y$, correspondendo a um caso ideal em que teoria e experimento concordam perfeitamente. Os resultados dos três métodos são comparáveis, mas o custo computacional do ReaxFF é bem menor. Adaptada da referência [44].

fraturas de materiais estejam ocorrendo. Uma alternativa, útil quando cálculos quânticos são muito caros mas a quebra/formação de ligações quer ser observada, é o uso de campos de força reativos, como o Brenner [43]. Entretanto, no caso deste potencial reativo em particular, a descrição da quebra de ligações e de reações químicas [44] não é tão bem sucedida. O ReaxFF também é um campo de força reativo [44], cuja extensa parametrização obteve sucesso em, por exemplo, descrever reações de oxidação [45] e a decomposição de moléculas causada por ondas de choque [46]. A figura

2.2. CAMPO DE FORÇA REATIVO - REAXFF

CRISTAL		A	B	C	α	β	γ	ENERGIA
grafite	expt	7,58	8,75	6,67	90	90	90	0,0
grafite	calc	7,50	8,67	6,60	90	90	90	0,69
diamante	expt	3,58	3,58	3,58	90	90	90	0,8
diamante	calc	3,61	3,61	3,61	90	90	90	1,22
buckyball	expt	13,6	14,2	14,2	90	90	90	44,1
buckyball	calc	13,73	14,36	14,43	90	90	90	38,3
ciclohexano	expt	11,2	6,4	8,2	90	109	90	11,1
ciclohexano	calc	11,84	6,59	8,52	90	109	90	12,6

Tabela 2.2: Tabela adaptada da referência [44], mostrando parâmetros de rede e energias de cristais de hidrocarbonetos. A, B e C são dados em Å, α , β e γ são dados em ° e a energia é dada em kcal/mol.

2.3 e a tabela 2.2 mostram que o ReaxFF descreve bem geometrias e energias de formação para diversos hidrocarbonetos, a um custo computacional maior que o de campos de força não reativos mas bem menor que o de cálculos quânticos (ver figura 2.2).

Para que seja possível descrever quebra/formação de ligações, é preciso que de alguma forma o próprio campo de força determine quem está ligado com quem. No ReaxFF, a conectividade é determinada a partir da distância entre os átomos. Por exemplo, na figura 2.4 está mostrada a ordem de ligação (número de ligações entre um par de átomos) em função da distância para dois carbonos que interagem. A energia de um dado átomo é minimizada se o número de ligações formadas é igual ao número de elétrons de valência que possui, e diversos bônus/penalidades são dados para que um átomo alcance esta configuração. A forma do potencial usado pelo ReaxFF é bastante complexa; no artigo original a energia era composta por 9 termos:

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb}. \quad (2.10)$$

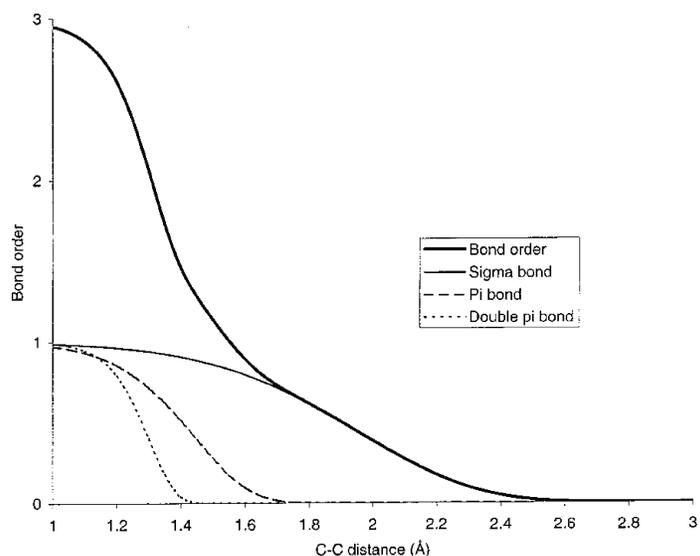


Figura 2.4: Ordem de ligação total e para as componentes σ , π e dupla π em função da distância entre dois átomos de carbono. Adaptada da referência [44].

Uma vez que as expressões usadas para calcular cada termo da equação 2.10 são bastante complexas

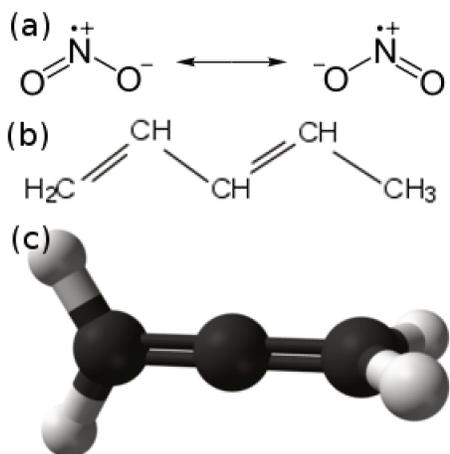


Figura 2.5: (a) Estruturas componentes de uma molécula com ressonância, mas não conjugada; (b) molécula com ressonância e conjugada (o grafeno é outro exemplo deste tipo de sistema); (c) propadieno, uma molécula em que um átomo de carbono forma duas ligações duplas.

e envolvem um total de 93 parâmetros ajustáveis (ver a referência [44] para uma descrição completa),

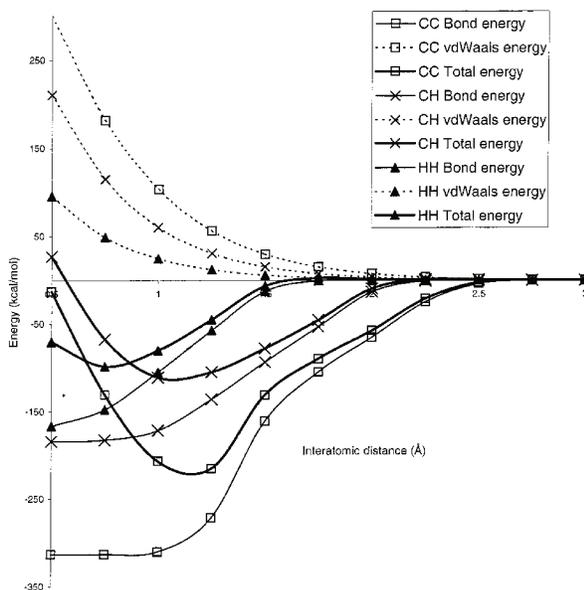


Figura 2.6: Curvas de energia de dissociação para hidrocarbonetos. Adaptada da referência [44].

apenas uma descrição qualitativa será feita de cada termo:

1. Os termos E_{bond} , E_{val} e E_{tors} se referem ao custo para esticar/comprimir uma ligação, para modificar o ângulo entre duas ligações e para torcer uma ligação (ver a figura 2.8 na próxima seção). Os termos ligados têm uma forma funcional que tende a zero quando a distância entre dois átomos é muito grande. Embora a forma usada pelo Reax seja mais complexa, o potencial de Morse ($V(r) = D(1 - \exp(-a(r - r_0)))^2$) é um exemplo de potencial que tende a zero para distâncias grandes;
2. O termo E_{over} adiciona uma penalidade para átomos sobrecoordenados. Por exemplo, a energia do carbono é mínima quando ele forma 4 ligações mas, se um material de carbono for pressionado, eventualmente 5 átomos podem estar próximos ($d \approx 1.4 \text{ \AA}$) de um dos átomos do material. Este termo adiciona uma penalidade para este tipo de configuração. Voltando ao exemplo anterior, se a pressão for removida este termo garante que um dos átomos será repellido e que o carbono não formará ligações em excesso;

3. O termo E_{under} fornece um bônus de energia para átomos ressonantes, que podem ser descritos por mais de uma fórmula de Lewis (ver a figura 2.5(a) para um exemplo). A função de onda de uma molécula ressonante é na verdade uma combinação linear das funções de ondas moleculares associadas a cada estrutura componente. Se o sistema possui carbonos ressonantes e é observada uma alternância de ligações simples e duplas, há um bônus adicional E_{conj} pelo fato do sistema ser conjugado (ver a figura 2.5(b) para um exemplo);
4. O termo E_{pen} adiciona uma penalidade para modificações de ângulos de valência em casos que um átomo de carbono forma duas ligações duplas (ver a figura 2.5(c) para um exemplo);
5. Os termos $E_{vdWaals}$ e $E_{Coulomb}$ representam interações de van der Waals e Coulombianas. Um termo de blindagem é adicionado a estes termos para impedir que se tornem excessivamente fortes para átomos próximos o bastante para formar ligações. Na figura 2.6, é mostrado como o termo de van der Waals se combina com os termos ligados para fornecer uma curva de energia de dissociação.

Apesar de a energia potencial acima já ser bem complexa, ainda mais termos foram adicionados a sua expressão em versões posteriores do campo de força, em que outros átomos além do hidrogênio e do carbono foram incluídos [45]. Note, por fim, que o custo computacional do ReaxFF escala razoavelmente bem com o aumento do sistema, sendo proporcional a $N \log N$: simulações reativas com milhões de átomos já foram realizadas com o auxílio de supercomputadores [47].

2.3 Dinâmica Molecular Clássica com Milhões de Átomos

O custo computacional para simular nanoestruturas com centenas de milhares de átomos utilizando o ReaxFF é bastante alto, e este custo se torna proibitivo para “clusters” normais quando é necessário tratar milhões de átomos. Existem campos de força reativos simplificados, como o Tersoff [49] e o Stillinger-Weber [50], que podem fornecer uma descrição adequada dependendo do sistema

2.3. DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA COM MILHÕES DE ÁTOMOS

estudado. Entretanto, existem sistemas em que experimentos indicam que a quebra/formação de ligações praticamente não ocorre, o que permite uma simplificação considerável do sistema. Nestes casos, as ligações entre os átomos são definidas no início da simulação, e interações ligadas são calculadas apenas para os pares de átomos que foram definidos como ligados inicialmente - no caso mais simples, estes átomos são ligados por “molas”. Se dois átomos não estão ligados eles ainda podem interagir, mas apenas via forças de Coulomb e de van der Waals (vdW). Se a simulação obtiver sucesso em reproduzir observações experimentais, é seguro dizer que esta aproximação era apropriada.

Utilizando estes campos de força não-reativos, é possível simular alguns milhões de átomos em um tempo razoável, especialmente se algumas aproximações adicionais forem feitas para tornar o custo computacional proporcional ao número de átomos (neste caso o método é dito ser de ordem N). Reduzir o custo computacional é extremamente importante nestes tipos de simulações, pois de uma maneira geral a medida que o sistema aumenta de tamanho é preciso simular este sistema por um tempo maior. A título de ilustração, imagine que se simula uma perturbação que se propaga de uma extremidade a outra de uma caixa de simulação com uma certa velocidade v ; se v permanecer constante e a direção em que esta perturbação se propaga aumentar em 10 vezes, o tempo de simulação também aumentará em 10 vezes.

Existem diversas razões que podem tornar necessário o uso de sistemas com milhões de átomos, dentre elas:

- O maquinário onde ocorrem os processos celulares é frequentemente grande e, para que uma descrição destes processos seja adequada, o meio (geralmente aquoso) em que ocorrem também deve ser considerado. A figura 2.7 é um exemplo deste tipo de simulação.
- No estudo de ondas de choque é necessário utilizar uma célula de simulação grande o suficiente para permitir que a onda seja iniciada e atinja o estado estacionário. Se o efeito de defeitos

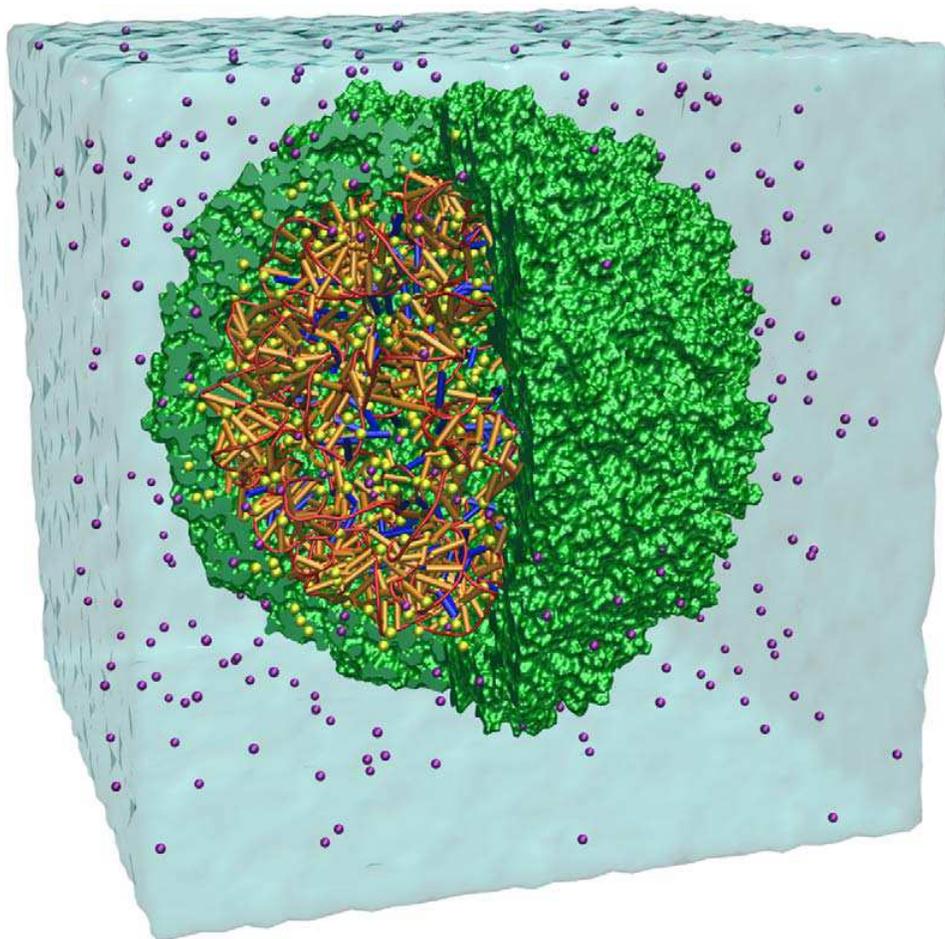


Figura 2.7: Imagem de uma simulação de um vírus completo. O vírus e o núcleo de RNA se mostraram estáveis durante as simulações, enquanto que o capsídeo proteico (em verde) se mostrou instável sem o núcleo. Esses resultados sugeriram que inicialmente todo o núcleo do vírus é montado, e a adição do capsídeo é feita em uma etapa posterior [52].

e contorno de grãos (“grain boundaries”) também quiser ser considerado, sistemas muito grandes podem ser necessários [51]. Ver a referência [47] para um exemplo.

- No nosso caso, a razão para usarmos milhões de átomos é que trabalhamos com CNTs curvados. Se a curvatura fosse pequena o custo energético da deformação era alto, e a estrutura a ser simulada instável. O custo elástico de deformação é proporcional ao quadrado da curvatura, de acordo com a teoria da elasticidade [48] - mais detalhes podem ser encontrados na

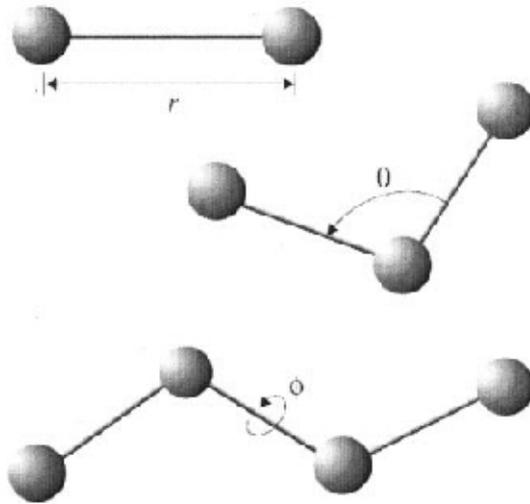


Figura 2.8: Ilustração mostrando o r , θ e ϕ usados no cálculo da expressão 2.11 [54].

seção 3.3.

O campo de força que utilizamos nestas simulações foi o CHARMM [53]. Neste campo de força existem três termos de energia que só são computados para átomos que estão ligados:

$$U_{bonded} = \sum_{bonds_i} k_i^{bond} (r_i - r_{0i})^2 + \sum_{angles_i} k_i^{angle} (\theta_i - \theta_{0i})^2 + \sum_{dihedral_i} k_i^{dihe} [1 + \cos(n_i \phi_i - \gamma_i)]. \quad (2.11)$$

O primeiro termo na expressão acima é associado ao custo energético para esticar/comprimir uma ligação, o segundo ao custo para modificar o ângulo entre duas ligações e o terceiro termo ao custo para torcer uma ligação (ver figura 2.8). As grandezas r_{0i} , θ_{0i} , n_i , γ_i e os diversos k_{i_s} devem ser parametrizados, o que geralmente envolve o uso de cálculos quânticos e medidas experimentais [54]. Note que estes termos têm um custo computacional naturalmente proporcional a N , uma vez que eles são proporcionais ao número de ligações existentes no sistema e cada átomo faz um número fixo de ligações.

Além dos termos acima, dois termos não ligados são considerados,

$$U_{nonbonded} = \sum_i \sum_{j>i} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (2.12)$$

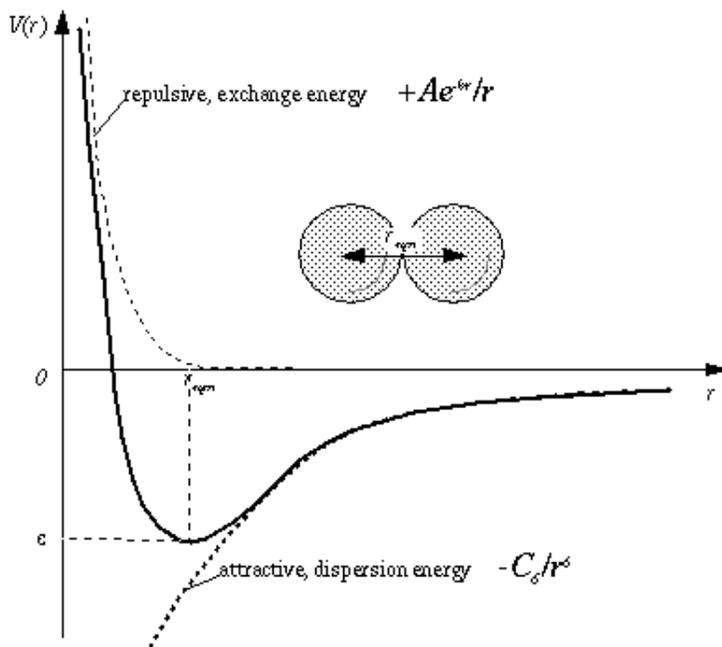


Figura 2.9: Gráfico de energia típico de uma interação de van der Waals. O r_{min} representa o ponto em que a energia de interação é mínima, e este valor mínimo da energia é o ϵ .

O primeiro termo da expressão acima é o termo de van der Waals, que inclui um termo repulsivo de curto alcance devido ao princípio de exclusão de Pauli e um termo atrativo de maior alcance devido a interação entre dipolos induzidos. A figura 2.9 mostra um gráfico típico da energia potencial que resulta da adição destes dois termos - note que o ϵ e o r_{min} estão marcados no gráfico. O segundo termo da expressão acima é devido a interação de Coulomb entre átomos carregados. Estes dois termos são naturalmente proporcionais a N^2 - observe a somatória dupla e note que o número de interações a ser calculado por átomo aumenta a medida que o número de átomos aumenta.

Como dito anteriormente, tipicamente se deseja que o método seja de ordem N quando N é da ordem de 10^6 . Um método de se conseguir isto é tornando a expressão 2.12 local, ou seja, fazendo com que cada átomo só interaja com átomos que estão próximos de sua posição [55]. A figura 2.10(b) ilustra o método da célula ligada (“link-cell method”). Neste método, o espaço é dividido

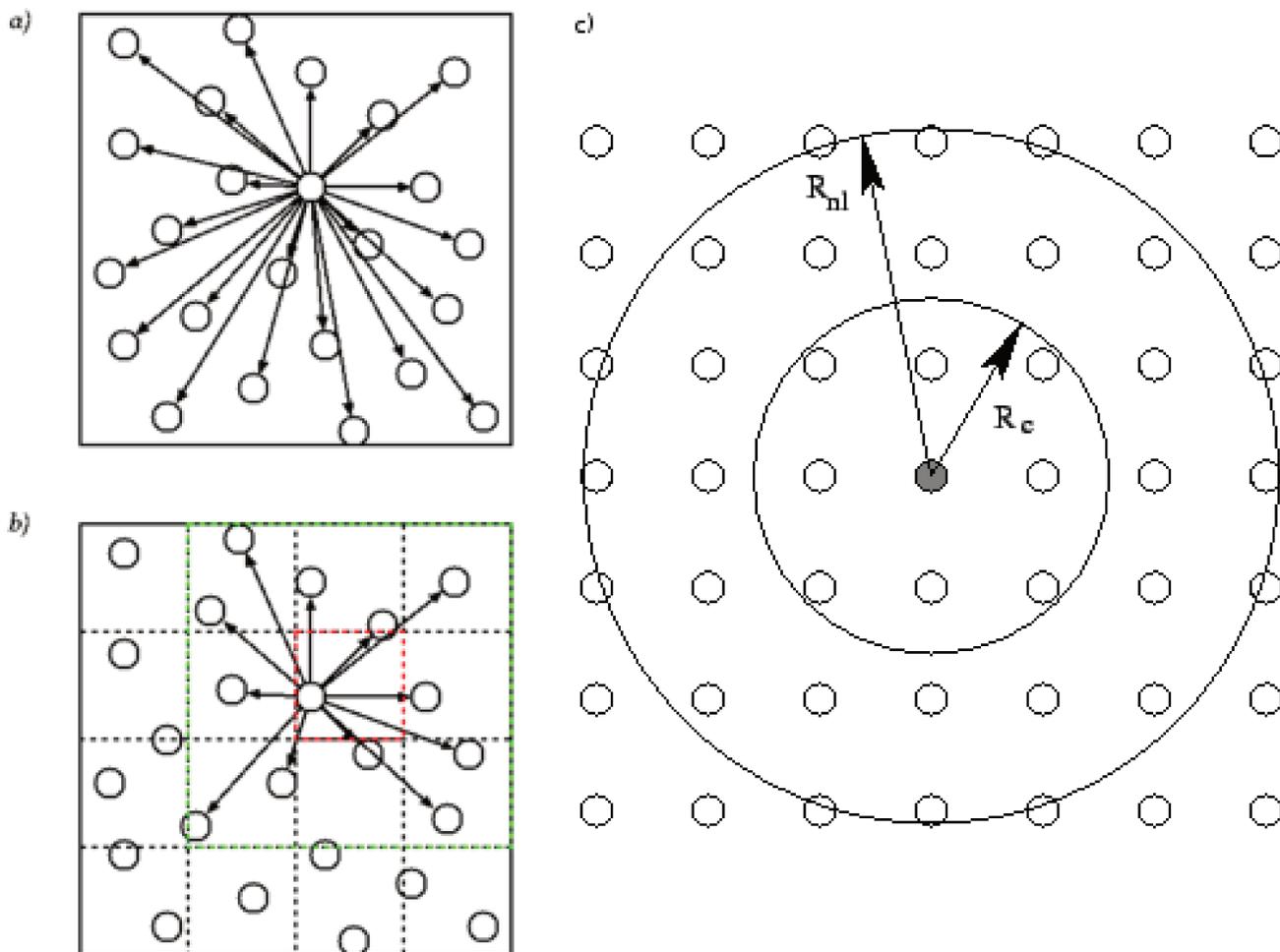


Figura 2.10: Em (a), está ilustrado o caso em que a expressão 2.12 é calculada sem aproximações, em (b) está ilustrado o Método das células ligadas e em (c) é introduzido um raio de cutoff. Mais detalhes podem ser encontrados no texto.

em células pequenas, e interações são calculadas apenas entre um dado átomo e átomos que estão em células vizinhas. A figura 2.10c ilustra o método da lista de vizinhos (“neighbor lists”), em que antes de se calcular as interações são construídas listas com átomos que estão a uma distância r_s de um dado átomo. Na verdade, nem todos os átomos que estão na lista são considerados, apenas aqueles que estão a uma distância menor que r_c , o raio de “cutoff”. Este procedimento evita que seja necessário reconstruir a lista de vizinhos em cada passo de simulação, mas pode levar a erros

na simulação: se um átomo que estava a uma distância maior que r_s entrar na região em que $r < r_c$ sem que a lista de vizinhos seja reconstruída, a interação entre estes átomos não será calculada. Métodos modernos combinam estes dois algoritmos, utilizando o método das células ligadas para construir a lista de vizinhos e usando a lista de vizinhos para calcular as interações. Com esta aproximação o custo computacional associado aos termos não ligados deixa de ser proporcional a N^2 e passa a ser proporcional a $4/3\pi r_c^3 \rho N/2$ [56], onde ρ é o número de átomos por unidade de volume. Devido a terceira lei de Newton é preciso calcular a força apenas uma vez para cada par de átomos. Na prática, porém, muitas vezes as interações são calculadas para cada átomo do par [57], o que dobra o custo mostrado acima.

Para interações de van der Waals o uso de raio de “cutoff” é em geral apropriado, uma vez que o termo de maior alcance é proporcional a r^6 . Para interações Coulombianas, geralmente é preferível evitar o truncamento [54], e comumente é usado um método conhecido como somatória de Ewald para calcular o termo eletrostático sem aproximações e com um custo computacional reduzido (proporcional a $N \log N$). Os sistemas estudados nesta tese com métodos clássicos são neutros, então não explicaremos este método em detalhes, que está descrito na referência [54].

Conhecido o potencial, a evolução temporal do sistema é calculada usando a segunda lei de Newton:

$$m_\alpha \ddot{\mathbf{r}}_\alpha = -\nabla_{\alpha} U_{total}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.13)$$

2.3.1 Paralelismo massivo: “clusters” e Unidades de Processamento Gráfico (GPUs)

Quando se trabalha com milhões de átomos que evoluem por milhões de passos de simulação, é crucial obter o máximo de desempenho possível da infraestrutura computacional disponível. Atualmente, sistemas de alta capacidade computacional invariavelmente fazem uso de paralelismo massivo, e características destes sistemas bem como de algoritmos desenvolvidos para aproveitar esta

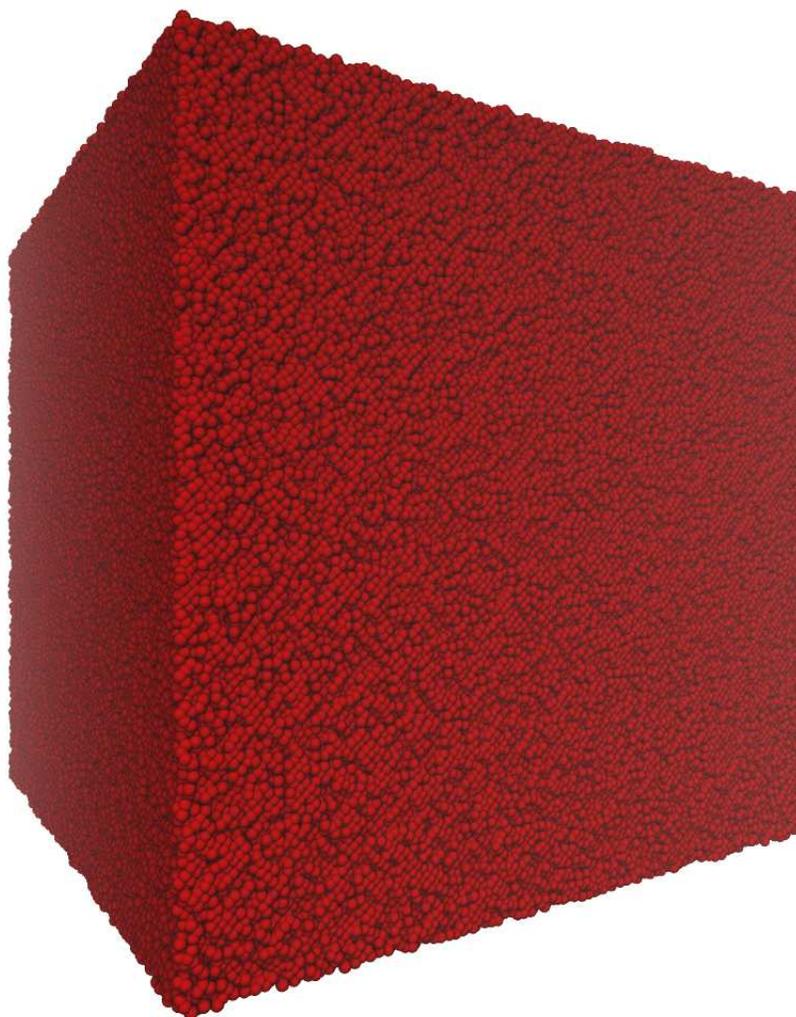


Figura 2.11: Sistema contendo um líquido de Lennard-Jones usado em benchmarks - nestes fluidos simplificados não existem átomos ligados, e estes interagem unicamente através de forças de Lennard-Jones.

capacidade serão analisados com um enfoque em erros comuns que prejudicam o desempenho. Simulações de dinâmica molecular são naturalmente paralelizáveis, pois os cálculos de força e a integração das equações do movimento podem ser feitos para cada átomo de forma independente.

Alguns “benchmarks” - simulações curtas, com cerca de cem passos de simulação - foram rodados em “clusters” do IFGW para ilustrar alguns pontos levantados. A configuração das máquinas usadas nestes cálculos foi:

- Cluster Katana (pertencente ao grupo GSONM): Cada nó de computação possui dois Xeon E5420, cada um com quatro núcleos rodando a uma frequência de 2.5 GHz. O switch utilizado para a comunicação entre os processadores é do tipo Gigabit, de baixo desempenho.
- Cluster Feynman: Cada nó de computação possui dois Xeon E5620, cada um com oito núcleos (quatro reais e quatro virtuais devido ao uso da tecnologia Hyper-threading) rodando a uma frequência de 2.4 GHz. O switch utilizado para a comunicação entre os processadores é do tipo Infiniband, de alto desempenho.
- Cluster Planck: Cada nó de computação possui dois Xeon E5690, cada um com doze núcleos (seis reais e seis virtuais devido ao uso da tecnologia Hyper-threading) rodando a uma frequência de 3.47 GHz. O switch utilizado para a comunicação entre os processadores é do tipo Infiniband, de alto desempenho.

É possível rodar simulações clássicas multimilhão com poucos gigabytes de memória RAM, então este não é um fator limitante para este tipo de cálculo. Foram rodados benchmarks para: serpentinas (ver a seção 3.3) contendo 1.595.868 átomos, florestas com tubos longos arranjados em 3 dimensões (ver a seção 3.4) contendo 2.229.696 átomos e para um líquido de Lennard-Jones (ver a figura 2.11) contendo 2.048.000 átomos. A diferença entre esses três sistemas é que a distribuição de átomos é uniforme no líquido de Lennard-Jones, não uniforme nas florestas e bem não uniforme nas serpentinas. O LAMMPS [58] em particular assume que a distribuição é uniforme quando divide o trabalho computacional para os núcleos e, como será visto adiante, é preciso cuidado quando isto não ocorre.

Os dois modos de se dividir o trabalho para cada processador que são mais usados consistem em ou atribuir um número de átomos para cada núcleo (decomposição por partícula) ou em atribuir um volume para cada núcleo (decomposição espacial) - ver figura 2.12. A vantagem do primeiro método é que é relativamente fácil balancear o trabalho, pois cada processador fica responsável pela mesma

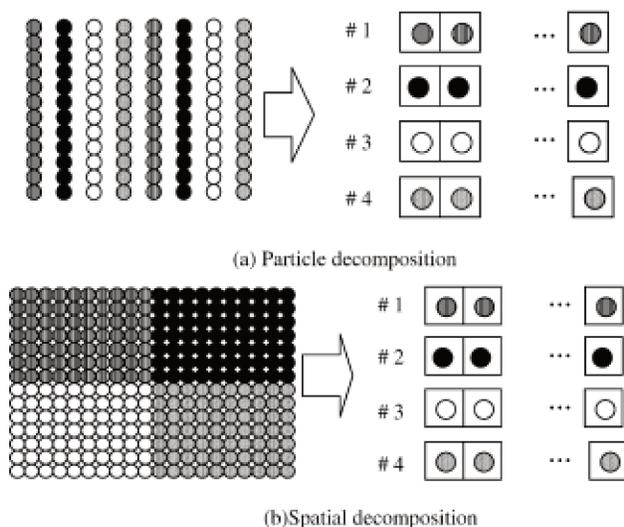


Figura 2.12: Modos de se dividir o trabalho computacional quando se tem vários núcleos disponíveis [59]. É atribuído para cada processador (a) um número de átomos ou (b) um dado volume.

quantidade de átomos. Entretanto, como os átomos se movem ao longo da simulação, um átomo que pertence ao núcleo 1 pode estar cercado de átomos que pertencem a outros processadores, e para calcular a força sobre este átomo é preciso saber a posição de todos os átomos próximos. A consequência é que cada núcleo precisa da posição de todos os átomos, e o custo de comunicação deste método é elevado. Se P é o número de núcleos, o trabalho para cada núcleo é proporcional a N/P enquanto que o custo de comunicação por núcleo é proporcional a N [55], e o paralelismo se torna ineficiente a medida que N aumenta. Este problema não existe na decomposição espacial, pois dado um átomo pertencente ao núcleo 1 todos os átomos que estão em sua vizinhança também pertencerão a este núcleo, que só precisa armazenar as posições de um número de átomos da ordem de N/P - note que as posições dos átomos próximos à fronteira do volume pertencente a um núcleo também precisam ser armazenadas. Este modo de se dividir o trabalho é usado tanto no NAMD [54] como no LAMMPS [55], porém tem uma desvantagem: se a densidade de átomos é não uniforme e cada núcleo toma conta de um mesmo volume, alguns núcleos terão uma carga de trabalho muito maior que a dos outros, o que resultará em núcleos ociosos.

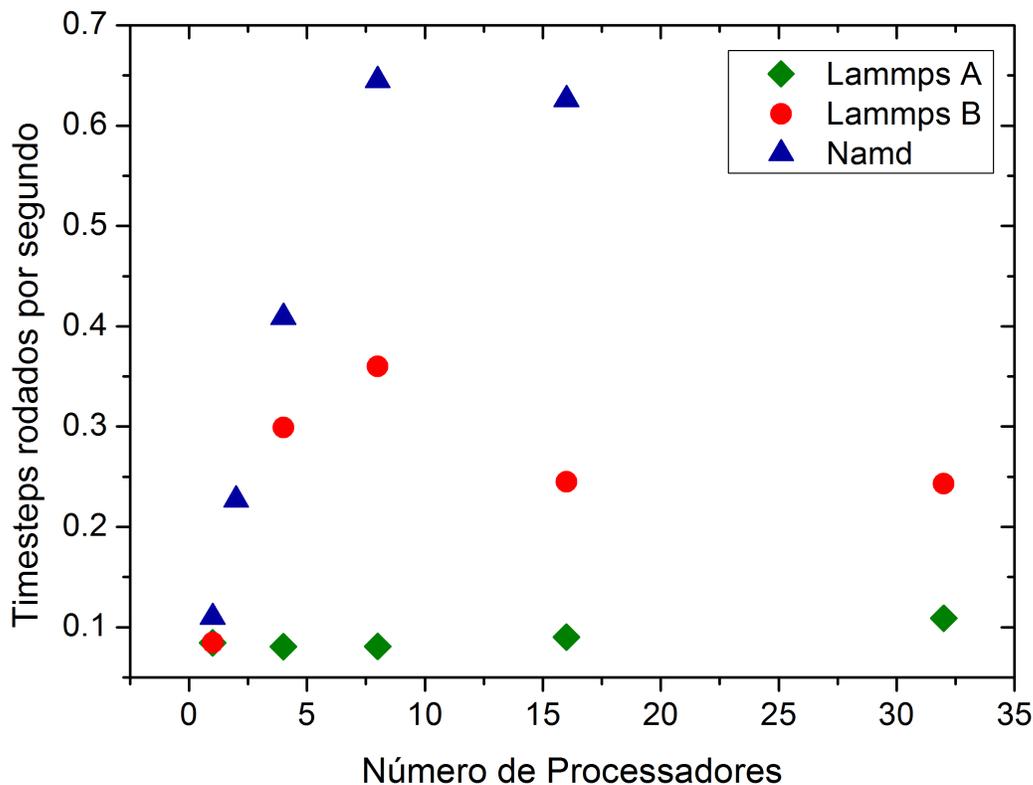


Figura 2.13: Resultados de benchmarks das serpentinhas rodados no cluster Feynman. Detalhes podem ser encontrados no texto.

Na figura 2.13 estão coletados alguns resultados de “benchmarks”, ilustrando a importância de uma boa distribuição do trabalho computacional. Os pontos azuis foram obtidos utilizando o NAMD, os verdes usando um input padrão do LAMMPS e os vermelhos usando o comando *fix balance* para distribuir melhor a carga de trabalho. Como o NAMD é usado primariamente em simulações biológicas contendo centenas de milhares ou milhões de átomos, ele por padrão inclui um esquema de distribuição de trabalho, que consiste em:

1. Dividir o sistema em um número ideal de volumes relativamente pequenos, sem levar em conta o número de processadores que estão disponíveis;

2.3. DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA COM MILHÕES DE ÁTOMOS

2. Distribuir estes volumes entre os diversos núcleos;
3. Evoluir por um curto intervalo de tempo cada volume, determinando o custo computacional de cada um;
4. Redistribuir os volumes usando os resultados da etapa anterior;
5. Repetir este procedimento periodicamente ao longo da simulação.

Graças ao esquema acima, este código alcança bom desempenho mesmo quando a distribuição de átomos é bem não-uniforme. Isto não acontece naturalmente no LAMMPS: no log mostrado na figura 2.14(a) apenas $\sim 5\%$ do tempo total de computação foi aproveitado. O motivo deste mau desempenho é a distribuição da caixa de simulação em blocos de mesmo volume; no exemplo dado na figura 2.14(b), o volume total é dividido em quatro partes iguais, fazendo com que mais de 90% dos átomos fiquem alocados na parte inferior. Se a densidade de átomos for não uniforme e se deseja rodar a simulação no LAMMPS, é preciso adicionar comandos para balancear o trabalho. Um comando que pode ser útil neste caso é o *processors*, que define como a caixa de simulação vai ser dividida antes do começo da simulação. Por exemplo, assumindo que a direção em que a caixa é longa é a direção z, o uso do comando *processors 1 1 4* divide o volume de modo igual ao mostrado na figura 2.14(b). Uma maneira possível de melhorar a distribuição do trabalho usando os mesmos quatro processadores seria dividir o volume uma vez ao longo do eixo x e outra vez ao longo do eixo y. Outro comando útil mencionado anteriormente é o *fix balance*. Com este comando é escolhida uma (ou mais de uma) direção em que se espera que a densidade de átomos seja não uniforme, e os subvolumes usados no cálculo terão tamanhos diferentes ao longo desta direção, conforme ilustrado na figura 2.14(c). Tomando o cuidado de se distribuir o trabalho de modo uniforme, é possível aproveitar as funcionalidades oferecidas pelo LAMMPS e obter desempenho similar ao do NAMD.

Ainda na figura 2.13, note que nos casos em que o trabalho está bem distribuído ainda assim há uma queda no desempenho quando passamos de 8 para 16 núcleos. A explicação é que quando

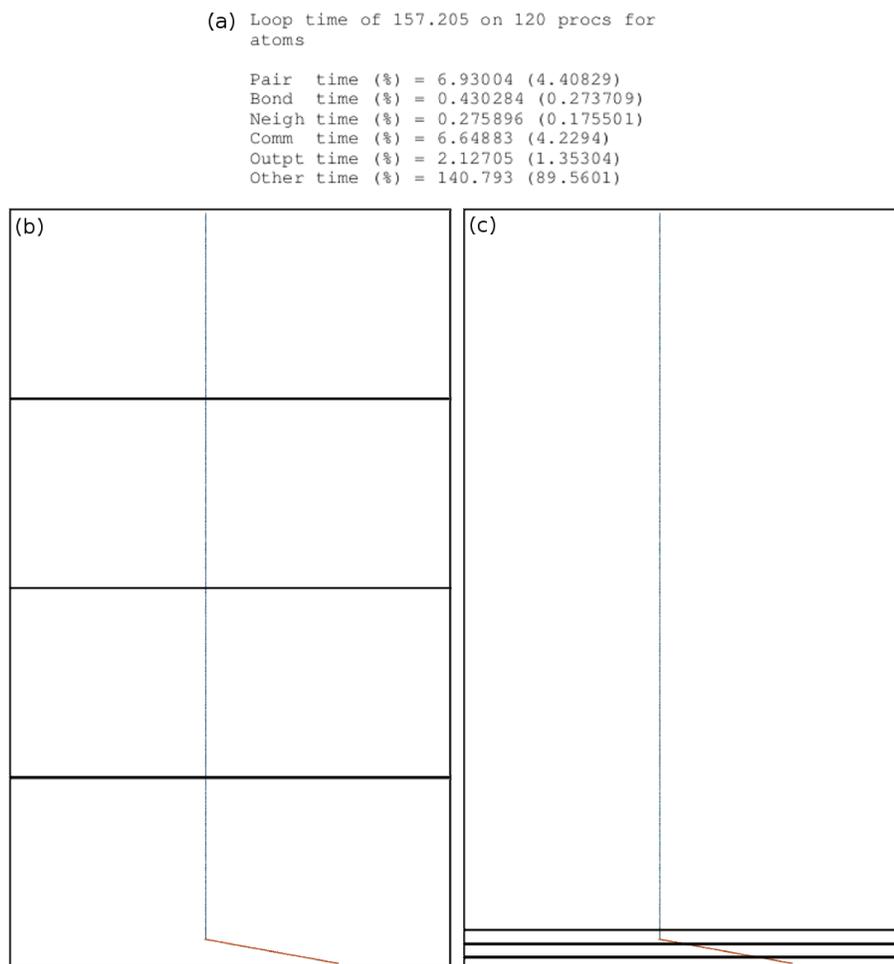


Figura 2.14: (a) Log de uma simulação das serpentinas rodada no cluster Planck. Na figura, *Pair time* é o tempo gasto calculando os termos não ligados de interação, *Bond time* é o tempo gasto calculando os termos ligados de interação, *Neigh time* é o tempo gasto reconstruindo listas de vizinhos, *Comm time* é o tempo gasto com comunicação, *Outpt time* é o tempo gasto escrevendo arquivos de saída e *Other time* é o tempo gasto com outros fatores - um importante componente deste é o tempo gasto com processadores ociosos. Nos outros dois quadros, esquema ilustrando a divisão da caixa da simulação no LAMMPS sem (b) e com (c) o comando *fix balance*. Embora o tamanho do volume atribuído para cada processador é desigual com o uso deste comando, o número de átomos atribuídos para cada processador é mais uniforme neste caso, melhorando o desempenho.

2.3. DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA COM MILHÕES DE ÁTOMOS

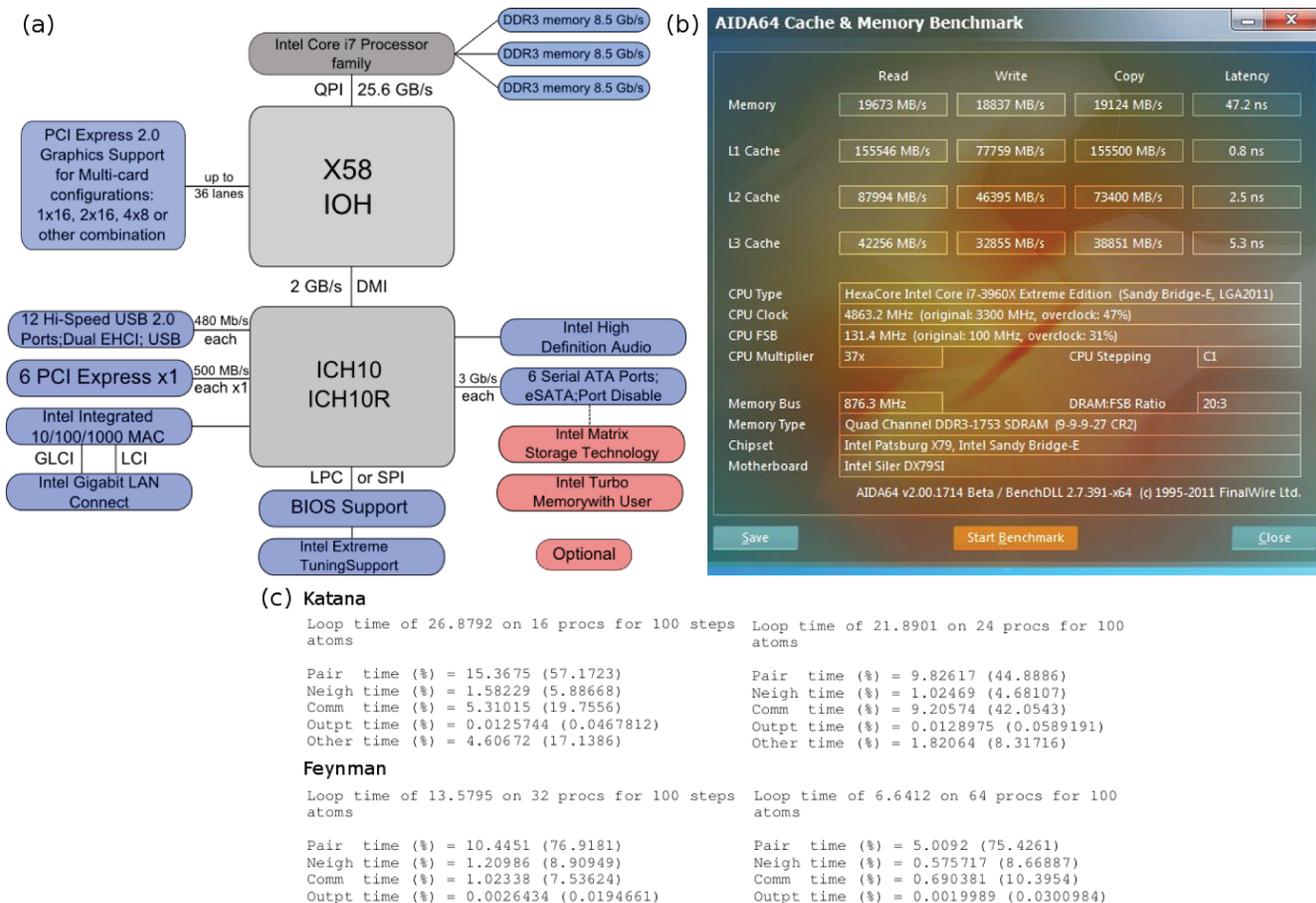


Figura 2.15: Largura de banda para a comunicação (a) entre as partes do “chipset” e (b) entre um núcleo e as memórias Cache e RAM. Note que embora o limite de largura de banda para uma porta SATA seja de 3 Gb/s (0,375 GB/s), discos rígidos magnéticos não alcançam este limite: um HD padrão de 7200 RPM tem uma largura de banda de 0,129 GB/s [61]. Por este valor ser tão baixo, em geral não é boa ideia usar o disco rígido como memória virtual em simulações. (c) “Benchmarks” rodados nos clusters Katana e Feynman para o líquido de Lennard-Jones. Observe que a paralelização é bem eficiente na Feynman e que o custo de comunicação entre processadores aumenta rapidamente na Katana.

mais de 8 núcleos são usados mais de um processador acaba sendo usado (no cluster Feynman cada processador tem 8 núcleos). A velocidade de comunicação intraprocessador é muito rápida e,

para as serpentinas que possuem densidade bem não uniforme, o aumento no custo de comunicação quando se passa de 1 para 2 processadores torna o aumento no poder de processamento irrelevante (compare as figuras 2.15(a) e 2.15(b)). Existe uma diferença importante entre o chipset mostrado na figura 2.15(a) e o que existe no cluster Feynman, pois no cluster existem dois processadores no chipset, que possuem entre si uma comunicação do tipo QPI (Quick Path Interconnect) [60]. O escalonamento do desempenho com o número de processadores é melhor no caso das florestas e bem melhor no caso do líquido de Lennard-Jones. Mas, mesmo para o último, se o número de processadores for grande e mais de um nó de computação for usado, um bom escalonamento vai depender do tipo de switch usado para conectar os nós: a largura de banda de um switch Infiniband é de 5,0 GB/s, enquanto que de um switch Gigabit é de apenas 0,125 GB/s (ver figura 2.15(c)). Os benchmarks rodados mostram que a adição de processadores nem sempre leva a uma redução no tempo de computação e, em especial quando a densidade de átomos é não uniforme e a comunicação entre processadores é feita por switches Gigabit, é útil a realização de testes antes de cálculos longos.

Até o momento esta discussão sobre sistemas de alto poder de processamento foi focada em clusters de CPUs, que são o meio mais usado para a execução de simulações custosas. Uma alternativa disponível para sistemas que não requerem quantidades massivas de memória RAM é o uso de GPUs (Graphic Processing Units), que fornecem uma quantidade maior de FLOPS (FLoating-point Operations Per Second) por real gasto. Em 2010, por exemplo, a CPU de maior poder de processamento era a Intel Core i7-980 XE, que possui seis núcleos e é capaz de executar 109 GigaFLOPS; neste mesmo ano, já estavam disponíveis GPUs de alto desempenho como a Tesla C2050, capaz de executar 515 GigaFLOPS (ou o dobro disso se nos cálculos fossem usados números de ponto flutuante de precisão simples)[62]. Diferentemente de CPUs que possuem poucos núcleos com alto poder de processamento, GPUs utilizam uma grande quantidade de núcleos de menor poder de processamento: a placa de vídeo de maior poder computacional disponível no mercado, a Geforce GTX TITAN possui 2688 núcleos CUDA de 837 MHz e uma largura de banda de 288

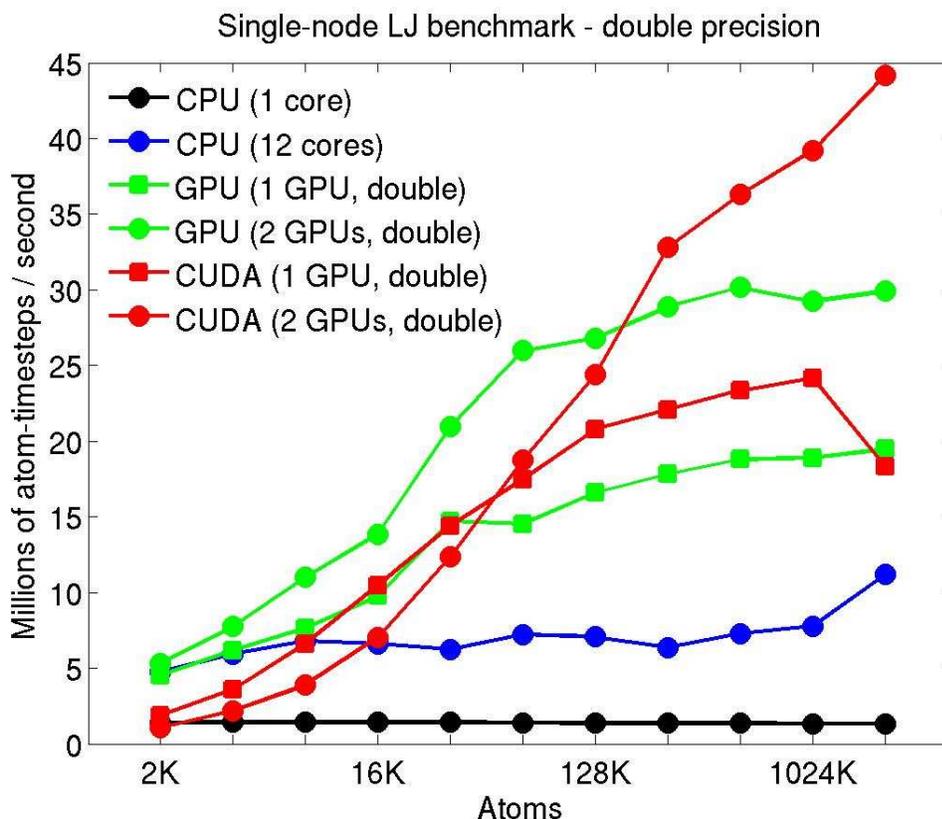


Figura 2.16: “Benchmarks” obtidos no site do LAMMPS [58] para um líquido de Lennard-Jones, com e sem o uso de GPUs. Detalhes sobre as curvas estão no texto.

GB/s. Algoritmos específicos foram escritos no NAMD e no LAMMPS para aproveitar este poder computacional. Como a largura de banda para a comunicação entre as CPUs e as GPUs é limitada (ver a figura 2.15), o ideal é que a parte do cálculo executada nas GPUs ocorra de modo praticamente independente da parte do cálculo executada nas CPUs. No NAMD, o cálculo dos termos não-ligados - a parte mais custosa de uma simulação clássica - é executada nas GPUs enquanto que todo restante da simulação é executada nas CPUs [56]. Já o LAMMPS possui dois pacotes que permitem a realização de cálculos em GPUs: o pacote GPU funciona de modo similar ao NAMD, enquanto que no pacote CUDA todo o cálculo é executado nas GPUs, não havendo necessidade de comunicação entre GPUs e CPUs a cada timestep (a figura 2.16 ilustra o ganho computacional associado ao uso de GPUs).

Grande parte dos cálculos das serpentinas (ver seção 3.3) foi rodada usando 2 GPUs Geforce GTX 480 em conjunto com uma CPU Intel Core i7-860 (contendo oito núcleos e rodando a uma frequência de 2.8 GHz). Embora esta não seja mais uma máquina de ponta, foram necessários apenas 128 s para rodar 100 passos de uma simulação das serpentinas no NAMD com esta configuração, enquanto que 16 núcleos do cluster Feynman levaram 160 s para rodar o mesmo benchmark. Com uma boa distribuição do trabalho computacional e o uso de GPUs, é possível executar simulações com milhões de átomos a um custo financeiro razoável.

2.4 Método dos Elementos Finitos

A teoria por trás do método dos elementos finitos é bastante extensa, sendo comparável a que descreve o DFT e bem mais extensa que a dos outros métodos descritos neste capítulo. Ele também é, dentre estes métodos, o que o estudante tem menos familiaridade, e uma descrição geral não será tentada. Entretanto, muitos dos conceitos por trás do método podem ser ilustrados usando-o para resolver uma equação diferencial unidimensional - um problema deste tipo é simples o bastante para ser resolvido sem o auxílio de computadores, e será esta a abordagem seguida nesta seção.

O método dos elementos finitos (FEM) é um método numérico para resolver equações diferenciais sujeitas a condições de contorno, sendo particularmente útil quando estas são complexas de modo que soluções analíticas não podem ser encontradas. O problema que será resolvido foi retirado da referência [63], e consiste em resolver as equações de elasticidade linear de modo aproximado para uma barra de seção transversal (A) e módulo de Young (E) uniformes, de comprimento $3L$ e sujeita a uma carga constante (f) ao longo de toda sua extensão (ver a figura 2.17). A barra será dividida em três partes (que são chamadas de elementos) e, como o problema é unidimensional, cada elemento possui duas extremidades (que são chamadas de nós). O objetivo do método é achar os deslocamentos dos nós (u_i) que extremizam a forma variacional da equação diferencial a ser resolvida, e aproximar a solução entre os nós usando polinômios interpoladores.

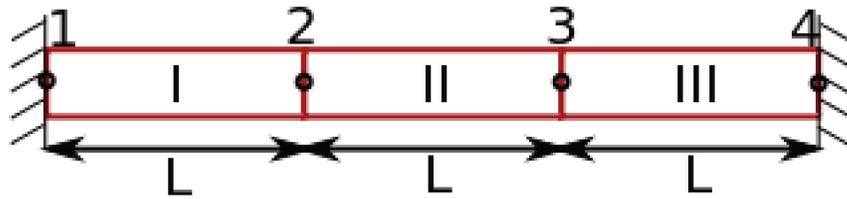


Figura 2.17: Problema unidimensional a ser resolvido nesta seção. A haste mostrada tem suas duas extremidades presas e sofre a ação de uma carga f distribuída uniformemente, que faz com que a haste sofra um deslocamento vertical $u(x)$.

A equação a ser resolvida é

$$J(u) = \int_0^{3L} \left[\frac{1}{2} E \left(\frac{du(x)}{dx} \right)^2 - f u(x) \right] dx \quad (2.14)$$

O funcional acima quando extremizado fornecerá a equação diferencial que rege a deflexão da barra, de modo análogo a como a extremização da ação fornece as equações de Euler-Lagrange. Na expressão acima, $u(x)$ é o deslocamento vertical de um ponto localizado em uma posição x devido à carga aplicada. Para obtermos a expressão diferencial usual para a deformação de uma haste de seção transversal uniforme, basta diferenciar o funcional acima usando,

$$\frac{\partial J(u)}{\partial u(x)} = \frac{\partial j}{\partial u} - \frac{d}{dx} \frac{\partial j}{\partial u'},$$

onde $j(u)$ é o integrando da equação 2.14, para encontrar

$$E \frac{d^2 u}{dx^2} + f = 0.$$

Esta equação diferencial pode ser facilmente resolvida por integração direta, e o resultado exato para uma barra de comprimento $3L$ fixa nas extremidades é

$$u(x) = \frac{f}{2E} (3Lx - x^2).$$

O primeiro passo para resolver o problema usando FEM consiste em escrever $u(x)$ em função de polinômios interpoladores. Deseja-se encontrar para cada elemento um polinômio de ordem 1

CAPÍTULO 2. TEORIA

tal que estes polinômios assumam os valores u_i nos nós. Uma forma geral de um polinômio deste tipo é [63],

$$u_{el} = u_n \frac{(x_{n+1} - x)}{(x_{n+1} - x_n)} + u_{n+1} \frac{(x - x_n)}{(x_{n+1} - x_n)}. \quad (2.15)$$

Então os polinômios interpoladores para os três elementos são, lembrando que devido às extremidades estarem fixas $u_1 = u_4 = 0$:

$$u_I = \frac{u_2 x}{L},$$

$$u_{II} = u_2 \frac{2L - x}{L} + u_3 \frac{x - L}{L}$$

e

$$u_{III} = u_3 \frac{3L - x}{L}.$$

Usando $u(x) = u_I(x) + u_{II}(x) + u_{III}(x)$ na equação 2.14,

$$J(u) = \int_0^L \left[\frac{1}{2} E \left(\frac{du_I(x)}{dx} \right)^2 - f u_I(x) \right] dx + \int_L^{2L} \left[\frac{1}{2} E \left(\frac{du_{II}(x)}{dx} \right)^2 - f u_{II}(x) \right] dx +$$

$$\int_{2L}^{3L} \left[\frac{1}{2} E \left(\frac{du_{III}(x)}{dx} \right)^2 - f u_{III}(x) \right] dx \quad (2.16)$$

Resolvendo estas três integrais e somando seus resultados, obtemos a seguinte expressão para $J(u)$:

$$J(u) = \frac{E}{L} (u_2^2 + u_3^2 - u_2 u_3) - fL (u_2 + u_3) \quad (2.17)$$

Para encontrarmos os deslocamentos dos nós que minimizam a equação 2.17, basta calcularmos $\frac{\partial J(u)}{\partial u_2}$ e $\frac{\partial J(u)}{\partial u_3}$ e igualarmos ambas expressões a zero. As duas equações resultantes podem ser arranjadas em forma matricial:

$$\frac{E}{L} \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = fL \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.18)$$

Com o procedimento seguido acima, transformamos um problema que consistia em resolver uma equação diferencial em outro que consiste em resolver uma equação matricial - em princípio, equações matriciais podem ser facilmente resolvidas numericamente. Embora o resultado obtido

seja aproximado, ele pode ser refinado se mais elementos forem utilizados. A resolução da equação matricial acima fornece $u_2 = u_3 = fL^2/E$, portanto os polinômios interpoladores que aproximam a solução exata $u(x)$ são:

$$\begin{aligned} u_I &= \frac{fL}{E}x & \text{se } 0 < x < L, \\ u_{II} &= \frac{fL^2}{E} & \text{se } L < x < 2L, \\ u_{III} &= \frac{fL}{E}(3L - x) & \text{se } 2L < x < 3L. \end{aligned} \tag{2.19}$$

Uma comparação entre o resultado aproximado e o exato está mostrado na figura 2.18.

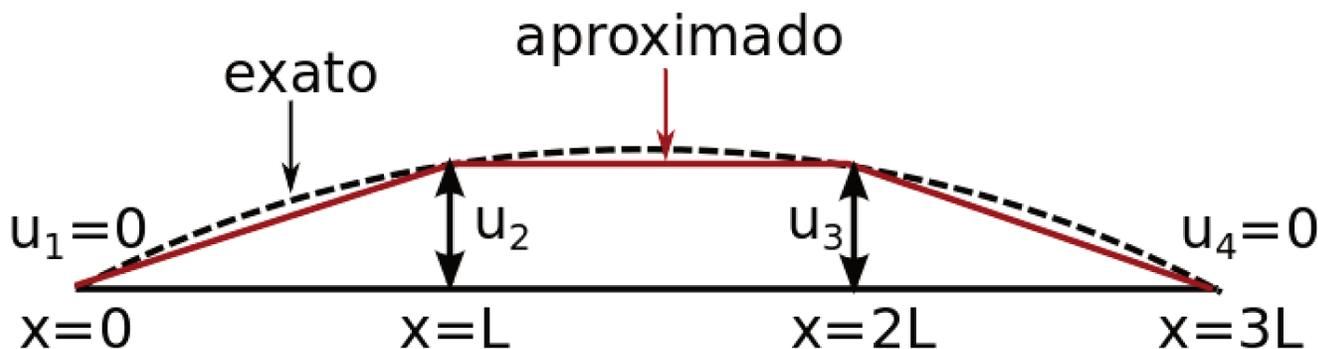


Figura 2.18: Comparação entre a solução exata para o deslocamento vertical da haste $u(x)$ e a solução aproximada, obtida aplicando o método dos elementos finitos. Apenas três subdomínios foram utilizados, mas soluções melhores poderiam ser obtidas se mais elementos fossem usados.

Em mais de uma dimensão o problema se torna mais complexo, mas muitos princípios continuam válidos: o sistema continua a ser dividido em elementos, o problema de resolver uma equação diferencial é convertido na resolução de uma equação matricial e a solução global é construída a partir das soluções dos subdomínios. Na referência [64], um tratamento formal do problema em 2 e 3 dimensões pode ser encontrado.

Resultados

Neste capítulo, os métodos descritos anteriormente serão usados para modelar cinco problemas diferentes envolvendo nanoestruturas de carbono. No primeiro problema, estudamos a conversão de uma estrutura recentemente sintetizada - o grafeno poroso [65]- em um alótropo 2D de carbono previsto há mais de 20 anos, o Biphenylene Carbon (BPC) [23]. Para estudar a transição e as propriedades de uma estrutura que contém carbono formando anéis quadrados, a precisão dos cálculos quânticos foi essencial.

No segundo problema, foi estudado a oxidação dos grafinos, que são alótropos 2D de carbono que contêm uma mistura de carbonos sp e sp^2 [22]. Embora estruturas grandes ainda não tenham sido sintetizadas, estas estruturas são bem conhecidas de um ponto de vista teórico, de modo que existem parâmetros confiáveis do campo reativo ReaxFF para os grafinos. Foi possível então estudar a oxidação de folhas grandes e por longos tempo de simulação.

Diferentemente dos problemas anteriores, nos dois problemas seguintes buscamos entender melhor as características de sistemas já sintetizados experimentalmente. Nestes estudos, utilizamos nanotubos de carbono e verificamos como estes se organizaram em fios e em serpentinas. Evidências

3.1. CONVERSÃO DO GRAFENO POROSO EM CARBONO BIFENILENO (BPC)

experimentais [66, 67] indicavam que forças de van der Waals dominavam a dinâmica de organização e, como simulações com milhões de átomos eram necessárias para estudar estes processos, o campo de força não reativo CHARMM [53] foi utilizado.

Finalmente, discutiremos a modelagem utilizada para estudar o problema dos atuadores baseados em fios de nanotubos de carbono [18], desenvolvida durante um estágio sanduíche realizado na University of Texas at Dallas (UTD). Por estas estruturas serem grandes e complexas, o Método dos Elementos Finitos foi utilizado neste estudo.

A seguir, discutiremos em detalhes esses problemas, seguindo o critério da escala de tamanho, partindo das menores para as maiores estruturas.

3.1 Conversão do grafeno poroso em Carbono Bifenileno (BPC)

O grafeno possui extraordinárias propriedades eletrônicas [68], o que o faz um ótimo candidato para no futuro substituir o silício em aplicações eletrônicas. Porém, seu uso para tal finalidade é limitado pela inexistência de um “gap” eletrônico entre as bandas de condução e valência [69]. Diversas propostas existem para abrir o “gap” do grafeno, dentre elas: o uso de fitas de grafeno de largura nanométrica (“nanoribbons”) [70], a aplicação de tensão (elétrica e mecânica) [71] e a modificação química (funcionalização) com hidrogênio [72], oxigênio [73] e flúor [74].

Entretanto, nenhuma dessas modificações conseguiu ainda ser aplicada em larga escala. Estruturas intrinsecamente hidrogenadas, como o grafeno poroso [65] e alotropos 2D do grafeno, como o BPC e os grafinos [23], são outras alternativas (ver figura 3.1).

Dentre as estruturas candidatas a substituir o grafeno citadas acima, o grafeno poroso tem a vantagem de já ter sido sintetizado [65]. A síntese consiste em polimerizar um precursor, o ciclohexa-m-fenileno (CHP), sobre um substrato de prata e, em teoria, este processo poderia levar à síntese

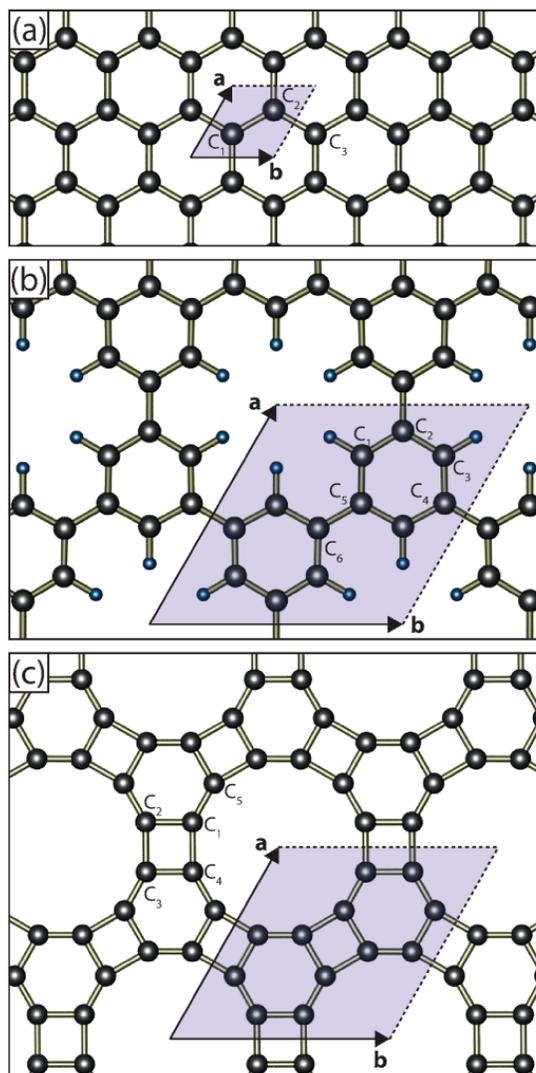


Figura 3.1: Estruturas do (a) grafeno; (b) grafeno poroso; (c) BPC. Os vetores da célula unitária estão indicados na região colorida da figura.

de folhas macroscópicas do poroso. Entretanto, esta estrutura 2D é mais apropriada em aplicações que façam uso de seu arranjo de poros nanométricos [76], do que para aplicações que dependam da mobilidade de seus elétrons. Na figura 3.2(b) é mostrada a estrutura de bandas do grafeno poroso, em que pode ser visto que as bandas de condução e de valência deste material são bem planas, o que implica baixa mobilidade. Para ver isto, observe que a massa efetiva [77] de um portador de

3.1. CONVERSÃO DO GRAFENO POROSO EM CARBONO BIFENILENO (BPC)

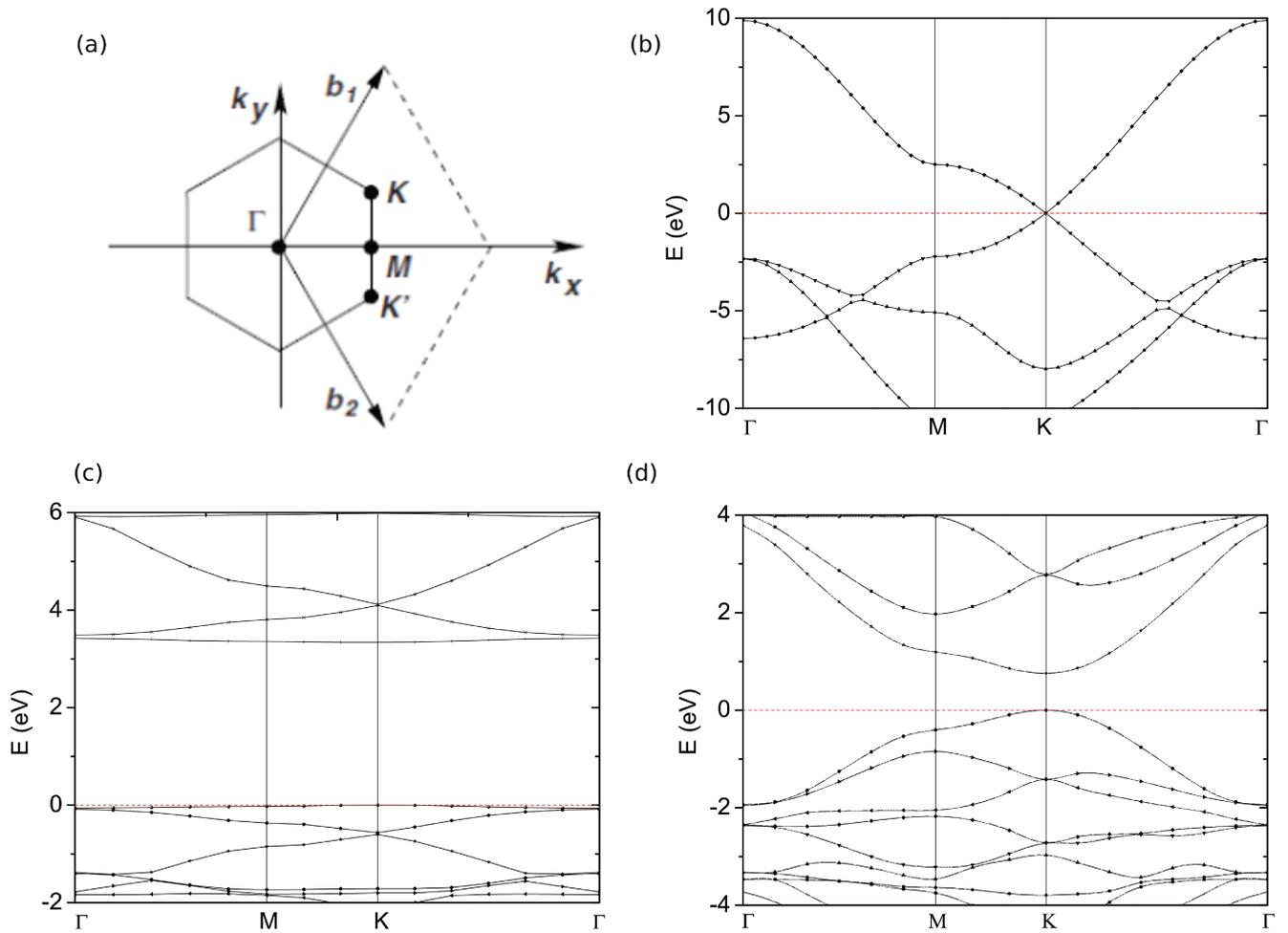


Figura 3.2: A rede de Bravais do grafeno, do grafeno poroso e do BPC é hexagonal simples, embora o número de átomos de base seja diferente em cada caso. Como a recíproca de uma rede hexagonal simples é também hexagonal simples, a rede recíproca destes três materiais é deste tipo. (a) Mostra uma recíproca hexagonal simples com os pontos Γ , K e M marcados. Estruturas de bandas do (b) grafeno; (c) grafeno poroso; (d) BPC. Obtivemos um valor de 3,3 eV para o “gap” do poroso e de 0,8 eV para o BPC, respectivamente. A energia foi definida como zero no nível de Fermi, que separa as bandas preenchidas com elétrons (abaixo do nível) das bandas com estados eletrônicos vazios. Os resultados foram obtidos com o DFTB+ [75] (ver discussões abaixo).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

carga (considerada isotrópica) é dada por

$$m^* = \hbar^2 \times \left[\frac{d^2\epsilon}{dk^2} \right]^{-1}.$$

Nas vizinhanças de um mínimo k_0 o termo linear da expansão da energia em série de Taylor (em função de k) é nulo e os termos de ordem maior que dois são proporcionais a $(k - k_0)^n$, onde $n \geq 3$, e podem em geral serem desprezados. Nesta região portanto,

$$\epsilon = \epsilon_0 + \left[\frac{d^2\epsilon}{dk^2} \right] (k - k_0)^2,$$

e quanto maior for a curvatura da parábola menor será a massa efetiva. Quando a banda é plana, como no caso do grafeno poroso, a curvatura é pequena e a massa efetiva dos elétrons desta banda bastante alta.

Embora o BPC ainda não tenha sido sintetizado, sua estrutura de bandas (ver a figura 3.2(c)) o aponta como um candidato promissor para aplicações eletrônicas: ele possui um “gap” de 0,8 eV e massas efetivas de portadores relativamente pequenas ($m_e^*/m_e = 0,26$ e $m_h^*/m_e = 0,33$, para as bandas de condução e de valência, respectivamente). Além disso, seu orbital cristalino ocupado mais alto (HOCO) é bem delocalizado, de modo que as funções de onda dos elétrons pertencentes a este orbital se espalham para longe do átomo ao qual este elétron se encontra ligado, havendo overlap com a função de onda de elétrons pertencentes a outros átomos (ver a figura 3.3(c)). Este é outro indicativo de que este material é um bom condutor. Em um trabalho publicado no Journal of Physical Chemistry C [78], o nosso grupo propôs uma possível rota para a síntese do BPC a partir da dehidrogenação do grafeno poroso.

Antes de descrever estes resultados, é conveniente descrever os detalhes dos cálculos. Eles foram realizados com o método do funcional densidade (DFT), utilizando um funcional de troca e correlação do tipo BLYP [35, 36] (que pertence a família de funcionais que utilizam a aproximação do gradiente generalizado (GGA)) e uma base numérica dupla com polarização (ver a seção 2.1 para mais detalhes sobre a metodologia). Todos os elétrons foram tratados explicitamente, efeitos

3.1. CONVERSÃO DO GRAFENO POROSO EM CARBONO BIFENILENO (BPC)

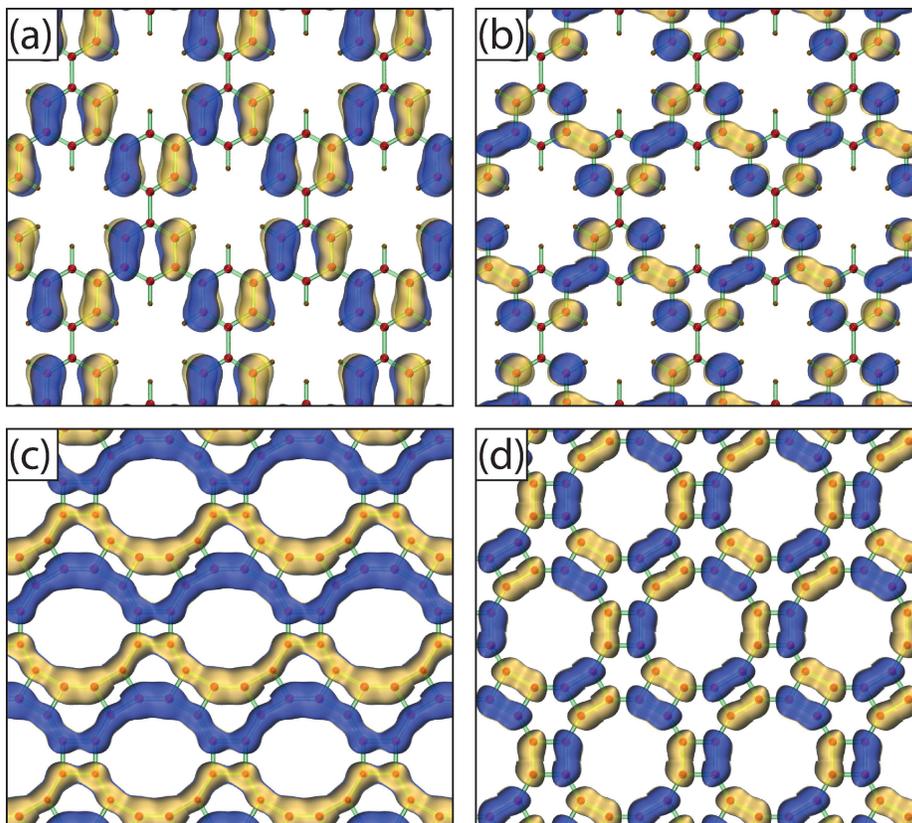


Figura 3.3: Orbitais de fronteira do grafeno poroso e do BPC. (a) e (b) mostram, respectivamente, o orbital cristalino ocupado mais alto (HOCO) e o orbital cristalino vazio mais baixo (LUCO) para o poroso. (c) e (d) mostram o HOCO e o LUCO do BPC, respectivamente.

relativísticos não foram considerados (esses efeitos são pequenos para átomos leves [41]) e o software utilizado foi o DMol³ [41]. Detalhes sobre efeitos relativísticos que devem ser considerados em átomos leves e em átomos pesados podem ser encontrados em [81].

As otimizações geométricas bem como a dinâmica descrita a seguir foram obtidas utilizando este programa. Entretanto, as estruturas de bandas mostradas na figura 3.2 não foram obtidas usando o DMol³, uma vez que é conhecido que atualmente o DFT não fornece uma boa descrição de níveis de energia que não o fundamental, o que leva o método a subestimar valores de “gap”. Nestes casos, a geometria otimizada no DFT (os valores obtidos estão mostrados na tabela 3.1) foi transferida para um programa que realiza um cálculo do tipo tight binding (DFTB+ [75]), que foi então usado

GRAFENO

Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
C ₁ -C ₂	1,39	C ₁ -C ₂ -C ₃	119,96

GRAFENO POROSO

Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
C ₁ -C ₂	1,41	C ₁ -C ₅ -C ₆	121,56
C ₃ -C ₄	1,41	C ₂ -C ₁ -C ₅	122,68
C ₅ -C ₆	1,50	C ₁ -C ₂ -C ₃	117,77

BPC

Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
C ₁ -C ₂	1,476	C ₁ -C ₂ -C ₃	89,826
C ₁ -C ₄	1,485	C ₂ -C ₃ -C ₄	90,174
C ₁ -C ₅	1,365	C ₂ -C ₁ -C ₅	119,846

Tabela 3.1: Resultados de otimização de geometria no DMol³. Os carbonos foram rotulados conforme indicado na Fig. 3.1.

para calcular as estruturas de bandas. Para maiores detalhes ver as referências [75, 79, 80]

O processo de conversão do grafeno poroso em BPC foi observado a partir de testes em que átomos de hidrogênio eram removidos do grafeno poroso e a estrutura reotimizada. Quando todos os hidrogênios foram removidos e a estrutura reotimizada, foi observado que os anéis de benzeno estavam rotacionados de 30° com relação à estrutura original (alguns no sentido horário, outros no anti-horário) e que o tamanho do vetor da rede havia diminuído de 7,5 Å para 6,8 Å. Para verificar se o processo ocorreria espontaneamente, foram rodadas dinâmicas quânticas a 300 e 600 K. Em uma dinâmica quântica, ao invés de se definir e parametrizar um potencial que é usado para calcular

3.1. CONVERSÃO DO GRAFENO POROSO DEHIDROGENADO EM CARBONO BIFENILENO (BPC)

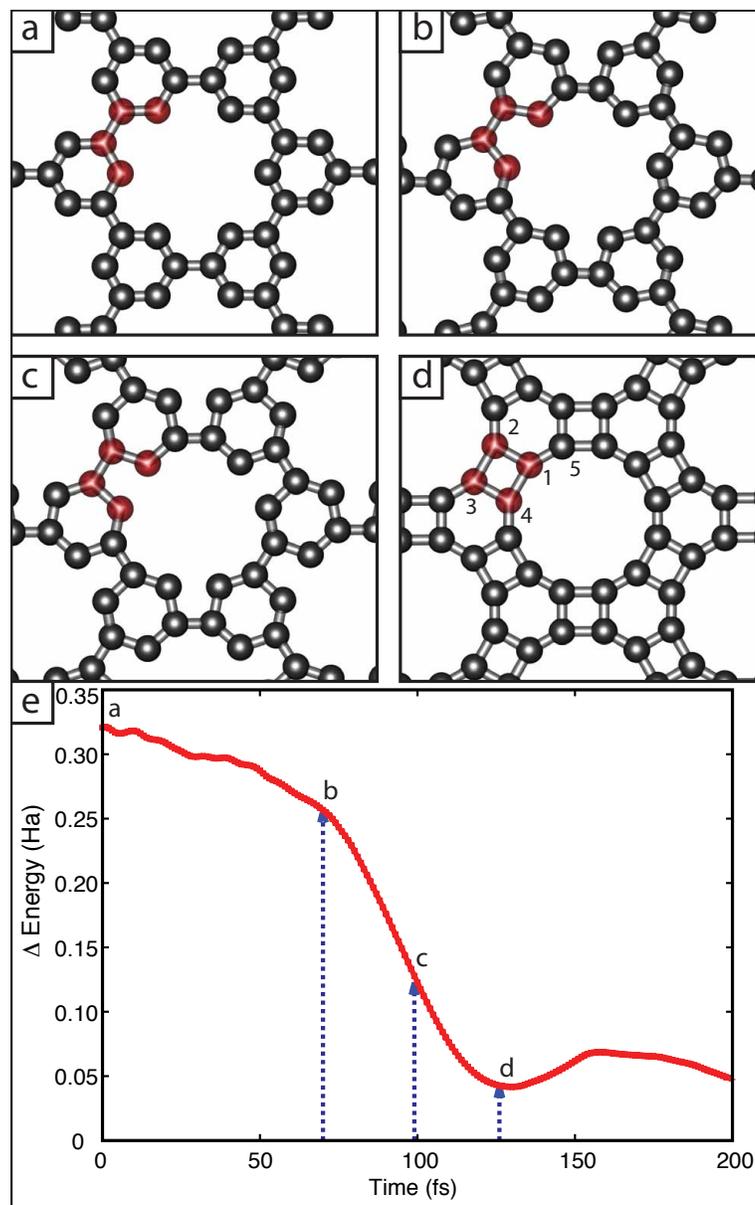


Figura 3.4: (a)-(d) Instantâneos da conversão do grafeno poroso dehidrogenado em BPC, através da rotação dos anéis de benzeno em 30° e a formação de ciclobutenos. (e) Evolução da energia ao longo do processo. Os pontos (a)-(d) marcados no gráfico correspondem aos 4 snapshots mostrados anteriormente. A energia decresce a medida que os anéis são rotacionados, partindo do grafeno poroso dehidrogenado e chegando no BPC. Não existem barreiras para a conversão, que ocorre espontaneamente. Resultados para 300 K.

forças, para uma dada configuração atômica a superfície de energia potencial é calculada e usada para calcular as forças. Conhecidas as forças que atuam sobre os átomos, suas posições são evoluídas temporalmente com o uso das leis de Newton, e a configuração atômica resultante é então usada para determinar uma nova superfície de potencial. O resultado da simulação a 300 K encontra-se mostrado na figura 3.4. Como pode ser visto na figura, não existe barreira de energia entre o grafeno poroso dehidrogenado e o BPC. A energia por átomo de carbono, que se encontrava 1,26 eV acima da do grafeno, passa com esta interconversão a ficar apenas 0,63 eV acima da do grafeno, o que corrobora os resultados da dinâmica. Nossos resultados indicam que o BPC pode ser obtido a partir da dehidrogenação do grafeno poroso. Embora experimentalmente esta dehidrogenação ainda não tenha sido realizada, ela está dentro das capacidades de síntese atuais, uma vez a dehidrogenação seletiva de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos já levou à síntese de fulerenos [82].

3.2 Oxidação de folhas de grafino

Apesar de ainda não terem sido sintetizados em larga escala, os grafinos (que já foram citados na seção anterior, e são alótropos 2D em que carbonos sp e sp^2 coexistem [22]) possuem propriedades eletrônicas interessantes que motivam seu estudo teórico. Além de terem propriedades únicas, alguns grafinos retêm muitas das propriedades eletrônicas que fazem do grafeno um material tão interessante. Por exemplo, existe um grafino com dois pontos de Dirac em sua estrutura de banda, e os cones de Dirac associados a esses pontos são assimétricos; isto indica que suas propriedades eletrônicas são anisotrópicas [83]. Isto significa que, por exemplo, o mesmo campo elétrico aplicado em direções diferentes pode levar a correntes diferentes. Um problema que o grafino compartilha com o grafeno é a ausência de um “gap”, mas foi observado no grafino citado acima que a introdução de heteroátomos de Boro e Nitrogênio leva a abertura de um “gap” em sua estrutura eletrônica de bandas, enquanto que a energia dos elétrons de condução continua a depender linearmente do seu momento [84]. Vale salientar que folhas 2D de estruturas similares aos grafinos, mas com a

presença de dois grupos diacetilênicos ao invés de apenas um, foram sintetizadas recentemente - os grafidinos [85].

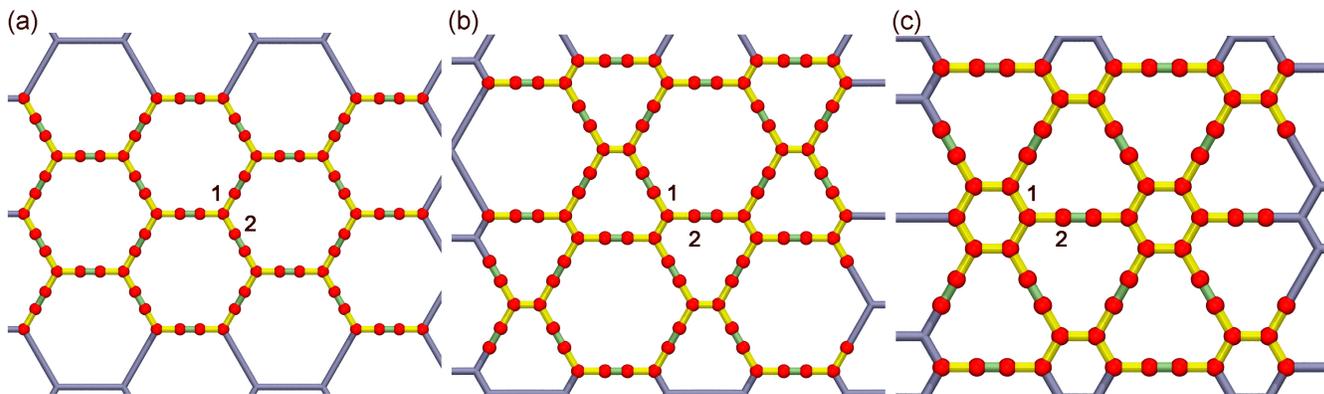


Figura 3.5: Estrutura dos grafinos (a) alfa, (b) beta e (c) gama. Os carbonos com rótulo 1 são do tipo sp^2 enquanto que os com rótulo 2 são do tipo sp . No grafino α as ligações simples têm comprimento 1.4 Å e as triplas 1.244 Å; no grafino β as ligações simples medem 1.43 Å, as duplas 1.34 Å e as triplas 1.2 Å; no grafino γ as ligações simples entre carbonos sp^2 medem 1.42 Å, as simples entre um carbono sp^2 e um sp medem 1.4 Å e as triplas medem 1.22 Å. Mais detalhes podem ser encontrados em [86].

Durante a síntese destes materiais (ou após a síntese, se esta for feita em vácuo), átomos de oxigênio entrarão em contato com a folha, de modo que gostaríamos de entender se (e, em caso positivo, como) ocorre oxidação à temperatura ambiente para estes materiais. Em um trabalho recente [87], nós estudamos a oxidação dos grafinos alfa, beta e gama (ver a figura 3.5).

Como nem toda colisão de átomos de oxigênio com as folhas resulta em reação, folhas grandes e tempos longos de simulação são necessários para que uma boa amostragem do processo seja obtida (motivo pelo qual optamos por utilizar o campo de força reativo ReaxFF ao invés de tratar este problema com métodos puramente quânticos). Utilizamos membranas com dimensões típicas de 180 Å X 180 Å (com ~ 6500 átomos) e uma atmosfera de oxigênio atômico com um total de 6000 átomos. Preferimos o uso de oxigênio atômico porque experimentos mostraram que o uso de

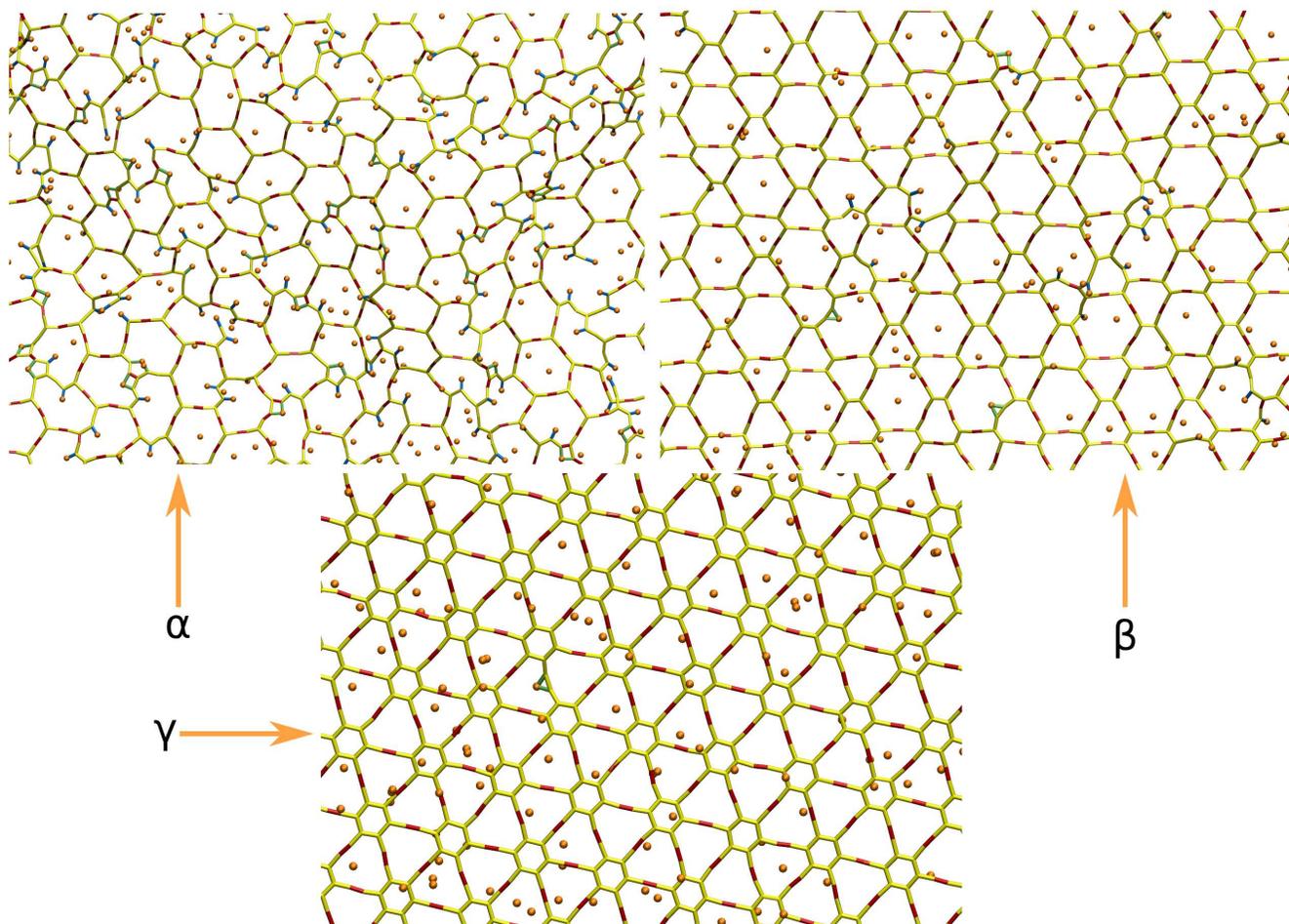


Figura 3.6: Resultados das dinâmicas de oxidação dos grafinos alfa, beta e gama. A partir desses “snapshots” é possível observar que existe uma enorme diferença de reatividade entre eles.

oxigênio atômico leva a uma oxidação mais uniforme no caso do grafeno [88].

O campo de força reativo ReaxFF normalmente requer passos de tempo de simulação bastante curtos [89], e o valor utilizado por nós foi 0,1 fs; um total de 3000000 de passos de tempo foram utilizados para cada estrutura. Para estudar a oxidação à temperatura ambiente (300 K), o melhor “ensemble” é o NVT, e utilizamos 3 termostatos de Nosé-Hoover acoplados em cadeia (ver a referência [90] para uma descrição do termostato). Neste “ensemble”, o número de partículas, o volume e a temperatura são mantidos fixos.

Os resultados da dinâmica de oxidação estão mostrados na figura 3.6. Nesta figura, as ligações

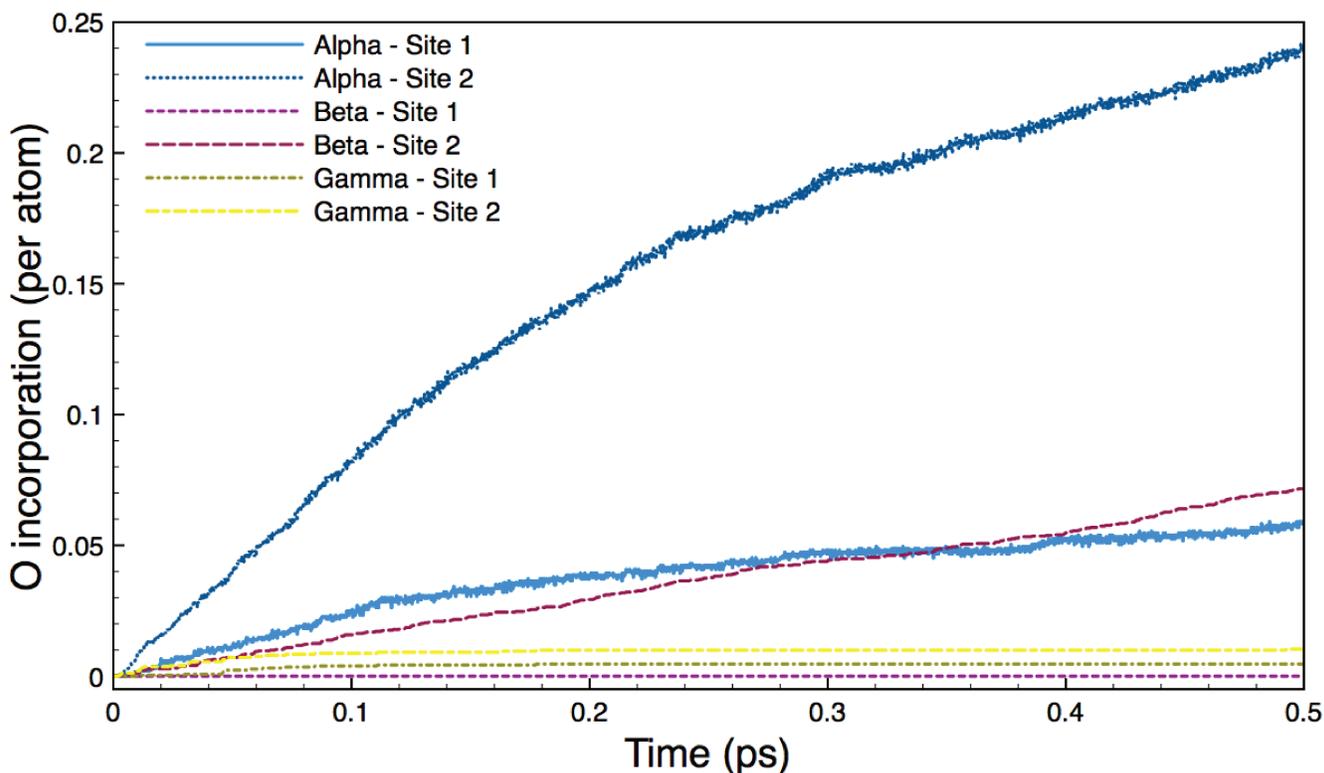


Figura 3.7: Gráfico da fração de carbonos oxidados em função do tempo. Os rótulos 1 e 2 são definidos na figura 3.5. Note que o sítio 2 do alfa é o mais reativo.

C≡C estão coloridas em vermelho, C–O estão coloridas em verde e as ligações C=O estão indicadas em azul, e alguns dos oxigênios incorporados formam grupos epóxi. Como pode ser visto, a reatividade depende bastante de qual grafino está sendo oxidado: depois de 0,3 ns de simulação, o grafino alfa se encontrou bastante oxidado, o beta também foi oxidado, mas o gama praticamente não reagiu. A figura 3.7 mostra a fração dos átomos de carbono que foi oxidada para cada caso, separando ainda os resultados por tipo de carbono (se sp ou sp^2). Carbonos com ligações triplas são bem mais oxidados que carbonos do tipo sp^2 , como esperado: ligações do tipo σ são mais estáveis que ligações tipo π , e um átomo com hibridização sp^2 forma três ligações tipo σ e uma tipo π enquanto que um com hibridização sp forma duas ligações tipo σ e duas tipo π .

Para entender melhor estes resultados, obtivemos mapas de potencial da superfície dos grafinos;

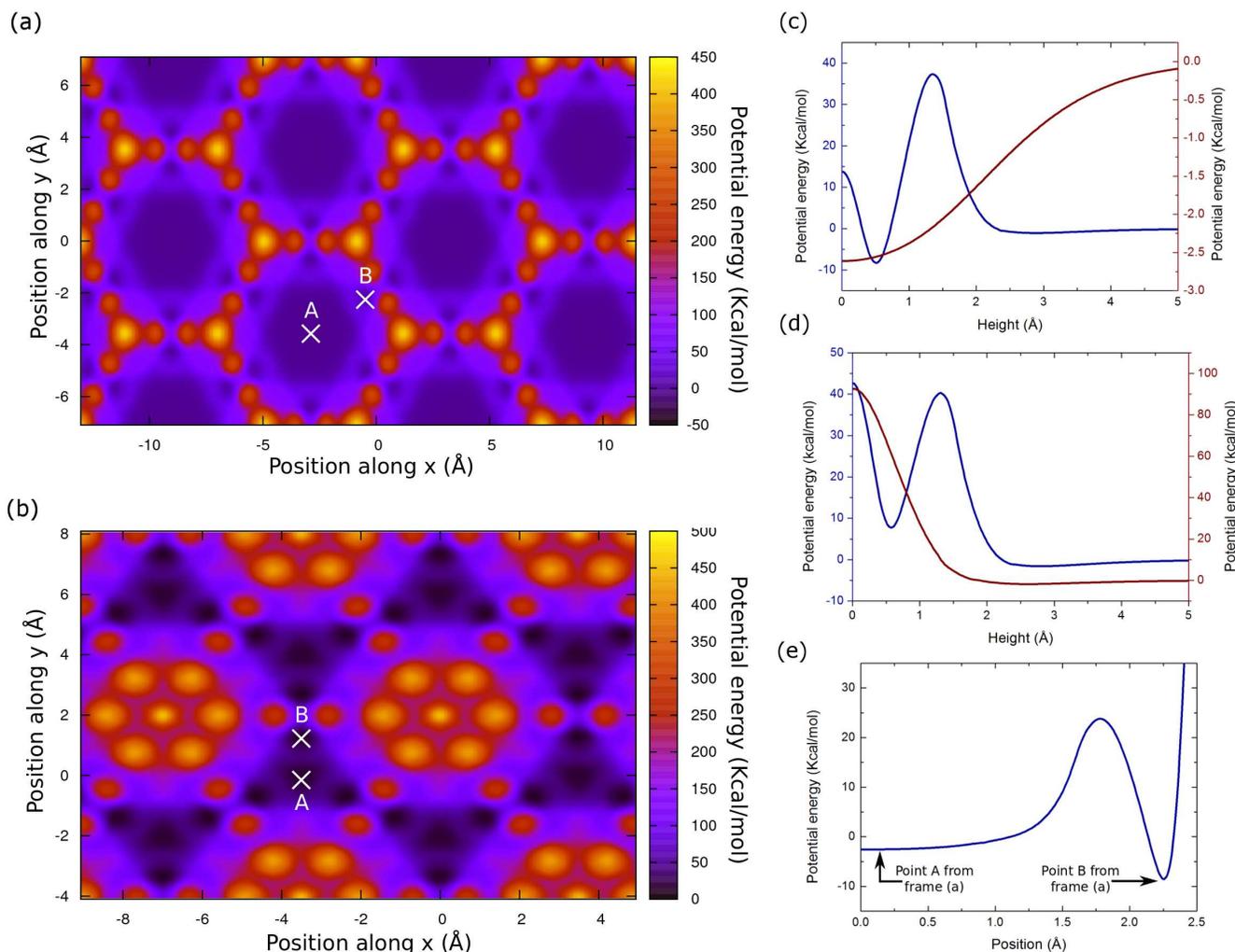


Figura 3.8: Mapas de energia potencial de um átomo de oxigênio localizado a uma altura de $1,2 \text{ \AA}$ acima da superfície, para os grafinos (a) alfa e (b) gama. Os pontos em vermelho onde a energia potencial é alta podem ser usados para localizar os átomos. (c) e (d) Mostram a energia potencial para um átomo que se aproxima da superfície do alfa e do gama, respectivamente, em direção ao ponto A (curva vermelha) e B (curva azul). (e) Mostra a energia para um átomo que se desloca com uma altura de $0,5 \text{ \AA}$ partindo do ponto A para o ponto B no grafino alfa. Mais detalhes podem ser encontrados no texto.

os cálculos foram concentrados nos dois extremos de reatividade, os grafinos alfa e gama. As conclusões obtidas também se aplicam ao beta, cuja reatividade é intermediária. Nas figuras 3.8(a)

e 3.8(b) estão mostrados os mapas de potencial obtidos para uma altura de $1,2 \text{ \AA}$ acima da superfície. Para obter estas figuras, um átomo de oxigênio de prova foi movido por toda a superfície dos grafinos e o valor da energia potencial foi medida ponto a ponto. Uma escala de cores foi utilizada para diferenciar visualmente as regiões de baixa e alta energia de interação. O ponto B marca a direção em que se localiza o mínimo global, enquanto que o ponto A marca a direção em que se localiza o centro do maior anel de carbono da estrutura mostrada (compare a figura 3.8 com a figura 3.5). O fato de o mínimo global da energia potencial ficar perto das ligações triplas explica porque estes sítios são tão reativos: um oxigênio que alcança este mínimo fica aprisionado. Embora não indicado na figura 3.8, o mínimo global está em um plano $\sim 0,5 \text{ \AA}$ acima da superfície dos grafinos e, portanto, abaixo do plano mostrado na figura.

A figura 3.8(b) ajuda a entender porque o gama é resistente à oxidação. Na distância mostrada, a interação é repulsiva ao longo de toda a superfície, sendo necessária uma energia cinética mínima para se aproximar desta. Esta repulsão também impede que átomos que se aproximam permaneçam próximos a superfície, a menos que formem ligações covalentes com o grafino. Além disso, o único mínimo para esta estrutura se localiza próximo da ligação tripla e, de todos os átomos que alcançam a superfície, apenas os que passam perto desses pontos conseguem reagir. Na figura 3.8(d) é mostrado o valor da energia potencial de interação entre o grafino gama e o oxigênio de prova em função da altura do átomo, para as direções A (curva vermelha) e B (curva azul). Observa-se para um átomo se aproximando da superfície pela direção A, que a interação é repulsiva qualquer que seja a distância. A curva azul nos permite estimar a barreira de potencial para a reação de oxidação ($\sim 40 \text{ kcal/mol}$ ou $\sim 1,7 \text{ eV}$).

A figura 3.8(c) é similar à figura 3.8(d), só que obtida para o grafino alfa. Para um átomo se aproximando pela direção B (curva azul), a barreira de energia é similar à obtida para o grafino gama ($\sim 1,7 \text{ eV}$) - apesar de o mínimo ser bem mais profundo neste caso. A grande diferença entre o grafino alfa e o gama é observada para um átomo que se aproxima da superfície pela direção A:

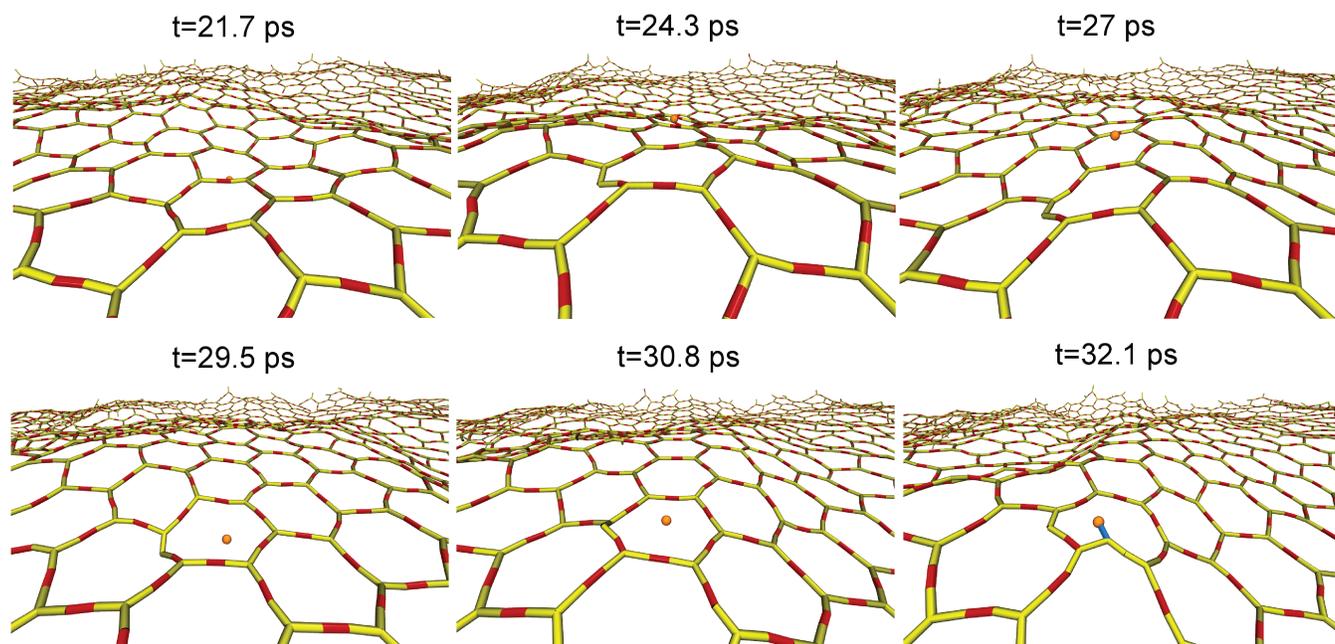


Figura 3.9: (a)-(f) Instantâneos de dinâmica molecular, que mostram um oxigênio que fica aprisionado na superfície devido às interações de van der Waals. O átomo ricocheteia próximo à superfície por 10 ps, antes de reagir e formar uma ligação dupla com um carbono sp^2 .

como a curva vermelha da figura 3.8(d) mostra. É possível alcançar o plano em que se localiza o grafeno por este caminho, sem atravessar nenhuma barreira de energia. Alcançada a superfície, um átomo de oxigênio pode ficar preso neste mínimo local, e ricochetear por um longo tempo. Este mínimo é causado por interações atrativas de van der Waals entre os átomos do anel de carbono e o oxigênio.

Como a taxa de colisão é muito alta, a probabilidade de ocorrer reação aumenta bastante. Outro fator que aumenta a reatividade do alfa é que a barreira de energia é menor quando o oxigênio se aproxima pelo plano do grafeno: a figura 3.8(e) mostra a energia em função da posição para um átomo que sai de um ponto com altura de $0,5 \text{ \AA}$ localizado na direção A e segue (mantendo a altura constante) em direção a um ponto localizado na direção B. Em outras palavras, este gráfico mede ponto a ponto a energia de interação entre o grafeno e um átomo de oxigênio que sai do centro de

3.3. DINÂMICA DA FORMAÇÃO DE SERPENTINAS DE NANOTUBO DE CARBONO (CNS)

um dos anéis de carbono do alfa e se desloca para perto de uma das ligações triplas com altura constante. A barreira de potencial agora é de ~ 25 kcal/mol ou $\sim 1,1$ eV. Na figura 3.9 estão mostrados instantâneos que mostram um átomo de oxigênio que ficou aprisionado por 10 ps antes de finalmente reagir.

Neste trabalho mostramos que a facilidade para oxidar um grafino depende fortemente do tipo que está sendo usado. Dentre os grafinos estudados, apenas o gama se mostrou resistente à oxidação a temperatura ambiente, de modo que os outros possivelmente não seriam estáveis em uma atmosfera padrão. Já o mecanismo de aprisionamento de átomos via interações de van der Waals, responsável pela alta reatividade do alfa, poderia ser útil no armazenamento de gases como o hidrogênio, desde que a folha e o gás não formassem ligações. Uma vez que o efeito depende basicamente do grande tamanho dos poros do grafino alfa, ele pode, em teoria, ser observado em outros materiais, que possivelmente seriam mais estáveis quimicamente.

3.3 Dinâmica da Formação de Serpentinhas de Nanotubo de Carbono (CNS)

Serpentinhas de nanotubo de carbono são estruturas compostas por diversos segmentos paralelos separados por seções curvas em formato de U (ver figura 3.10(a)) [67]. Macroscopicamente, fios e tubos arranjados em forma de serpentinhas são utilizados, por exemplo, em antenas, aquecedores e resfriadores; estas serpentinhas de CNT podem possivelmente desempenhar funções semelhantes na nanoescala [67]. Outra aplicação destas estruturas é em nanodispositivos eletrônicos: uma vez que todos os segmentos paralelos pertencem ao mesmo tubo, eles possuem propriedades elétricas idênticas. Normalmente, CNTs sintetizados experimentalmente possuem quiralidades variadas e, conseqüentemente, propriedades elétricas variadas, o que dificulta seu uso em circuitos. Isto não ocorre se for possível sintetizar um circuito usando apenas um tubo, o que pode ser feito com o

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

auxílio das serpentinas. Um dispositivo composto por 19 segmentos paralelos de CNT está mostrado na figura 3.10(b). Além de serpentinas totalmente metálicas ou semicondutoras, em alguns casos são observadas serpentinas com segmentos metálicos e segmentos semicondutores, devido à injeção de carga pelo substrato, cuja ocorrência depende da orientação entre este e o tubo [91].

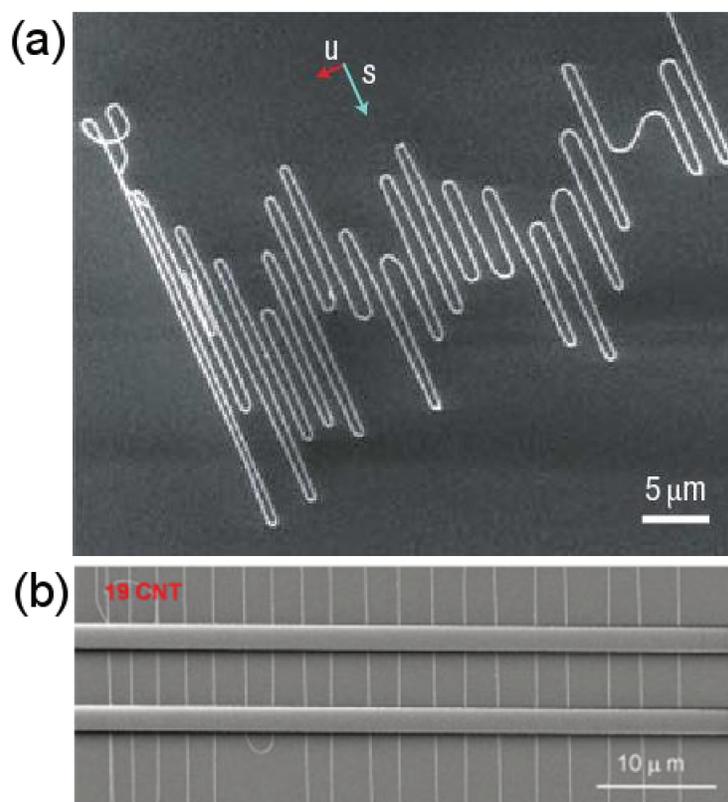


Figura 3.10: (a) Imagem, obtida na referência [67], mostrando uma serpentina de nanotubo de carbono sintetizada sobre um substrato de quartzo. (b) Imagem, obtida da referência [10], mostrando um dispositivo em que dois eletrodos são conectados por 19 segmentos paralelos de CNT.

Apesar de diversos grupos experimentais terem obtido sucesso na síntese de CNSs [67, 10, 92, 93], até este ano o único modelo existente para explicar sua formação era puramente qualitativo. No modelo do “espaguete que cai” [67], é suposto que o processo de síntese ocorre em duas etapas: na primeira, o nanotubo cresce verticalmente sobre um substrato e na segunda ele adsorve sobre a superfície, como um espaguete caindo sobre uma esteira de bambu. Este modelo foi proposto a partir

3.3. DINÂMICA DA FORMAÇÃO DE SERPENTINAS DE NANOTUBO DE CARBONO (CNS)

de evidências indiretas, uma vez que o processo de síntese ocorre a uma temperatura de 800° C, e não é possível a observação direta do processo de formação das serpentinas. Experimentalmente, um substrato de quartzo com um catalisador apropriado é colocado dentro de uma fornalha, dentro da qual flui uma mistura de gases argônio, hidrogênio e etileno; terminada a síntese, o substrato é retirado da fornalha e diversas serpentinas formadas podem ser observadas. Em um trabalho que recentemente foi capa da *Physical Review Letters*, nosso grupo realizou dinâmicas moleculares atomísticas sobre o processo de adsorção [94].

Imagens do modelo atomístico usado nas dinâmicas moleculares estão mostradas na figura 3.11. Um longo tubo (6,0) de 1 μ m de comprimento é colocado curvado sobre um substrato de quartzo alfa que possui batentes com 2,98 nm de comprimento e 0,54 nm de altura. Em algumas das simulações, foi aumentada a massa das partículas próximas ao topo do tubo, com o objetivo de simular o efeito inercial que a partícula catalisadora poderia ter durante a dinâmica. O modelo gerado teve sua energia minimizada, sua temperatura aumentada gradualmente de 10 K para 300 K e por fim foi equilibrada usando um termostato de Langevin [95] (durante a equilibração uma dinâmica é realizada sem a aplicação de forças externas). Terminado este processo, uma força externa igual a 0,001 kcal/mol/Å/átomo (ou \sim 0,7 pN/átomo) foi aplicada durante 36,0 ps, com o objetivo de imitar o papel desempenhado nos experimentos pelo fluxo de gás, empurrando o tubo para frente. Finalmente o sistema foi deixado evoluir livremente com energia constante por um longo intervalo de tempo - em todas estas etapas um passo de tempo de 1 fs foi utilizado.

Em simulações iniciais um arranjo mais próximo ao experimento foi utilizado, em que uma força constante era aplicada sobre os átomos suspensos. Mas o ganho constante de energia cinética fazia com que o passo entre os segmentos paralelos fosse muito grande. Estruturas ainda maiores que as mostradas aqui (que contém mais que 1.500.000 de átomos) seriam necessárias com este procedimento, o que se mostrou inviável. Além do substrato de quartzo descrito acima, um substrato de grafite (com um comprimento de 3,0 nm e altura de 0,68 nm) foi usado em algumas simulações,

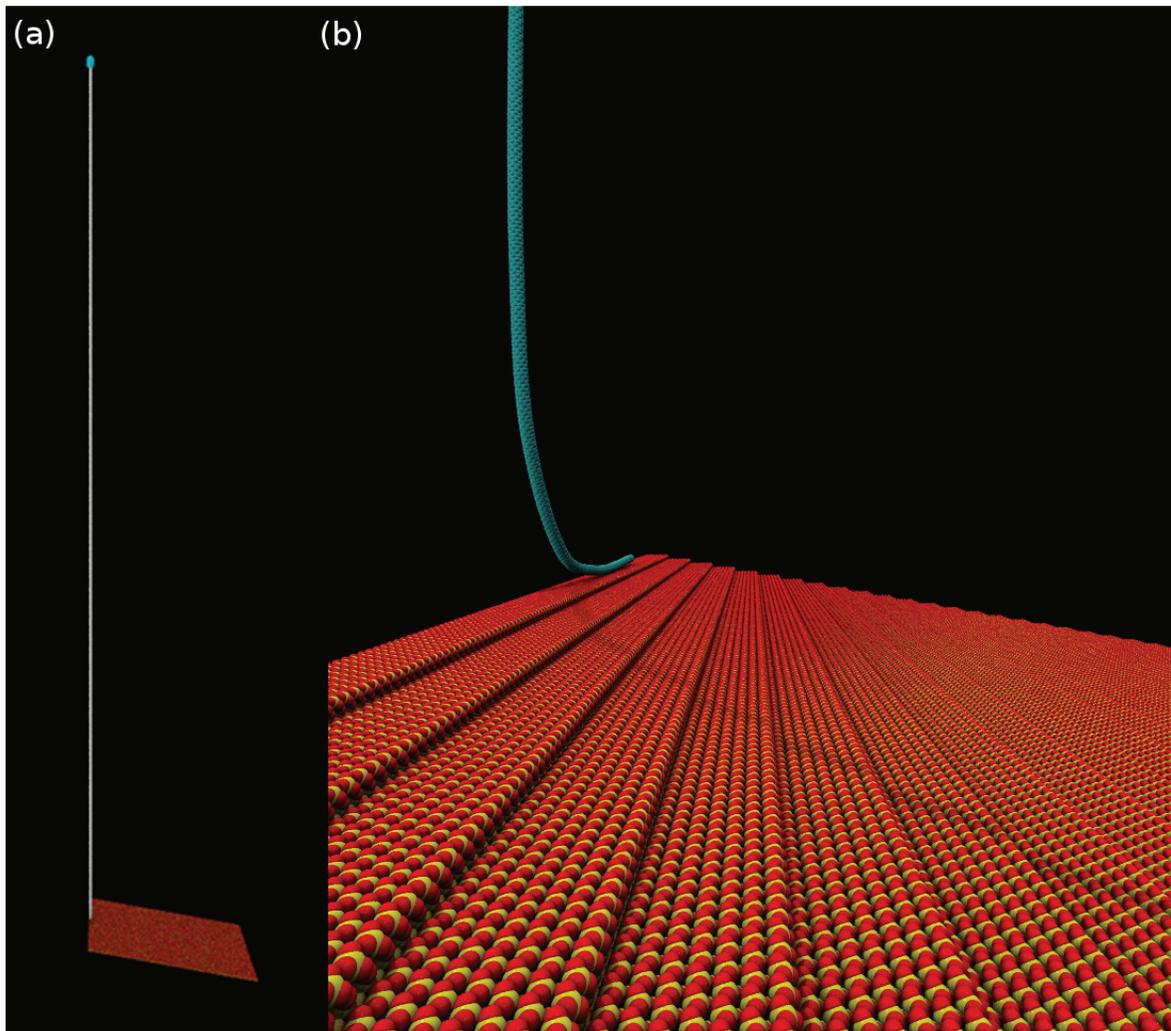


Figura 3.11: (a) Vista lateral do modelo atomístico usado para simular a formação de serpentinas. A figura (b) mostra uma ampliação da parte inferior da imagem do item (a).

com o objetivo de verificar se a topografia rugosa do substrato de quartzo era importante para a formação de serpentinas.

A escolha do tubo a ser utilizado nas simulações foi baseada em cálculos exploratórios e em considerações sobre o custo de deformação elástica de um tubo. De acordo com a teoria de elasticidade linear, o custo para dobrar uma haste de comprimento l (livre de torção) é dado por [96]

$$E = \frac{1}{2} \int_0^l A \kappa^2 dx.$$

3.3. DINÂMICA DA FORMAÇÃO DE SERPENTINAS DE NANOTUBO DE CARBONO (CNS)

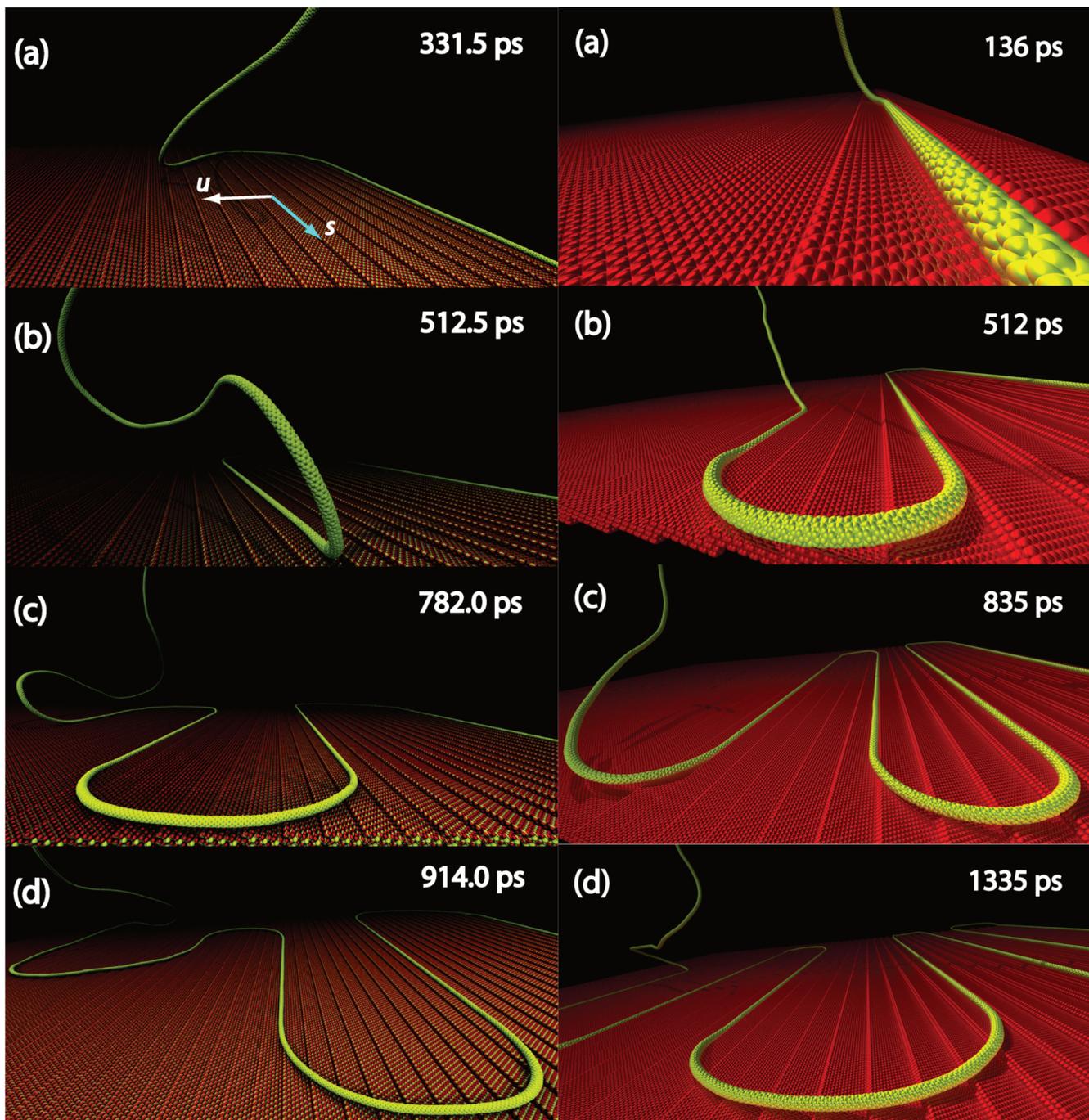


Figura 3.12: Lado esquerdo: instantâneos da dinâmica de formação da serpentina sobre um substrato de quartzo. Lado direito: instantâneos de uma dinâmica sobre o grafite. O tempo mostrado nos instantâneos é o tempo decorrido desde a aplicação da força inicial.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

Na expressão acima, κ é a curvatura (que para uma círculo é igual ao inverso do raio) e $A=EI$, onde E é o módulo de Young e I é o momento de inércia geométrico (para um tubo de raio r e de pequena espessura t , $I= \pi r^3t$ [97]). Basicamente, quanto maior a curvatura maior o custo de deformação, e curvaturas pequenas requerem tubos longos. Por outro lado, o custo computacional limita o tamanho máximo da estrutura simulada, de modo que os tubos teóricos são necessariamente menores que os experimentais (que tem comprimentos superiores a $100 \mu\text{m}$). Para compensar a maior curvatura dos tubos teóricos, o diâmetro dos CNTs usados nas simulações é menor do que o dos tubos experimentais (que varia de 1 a 4 nm), reduzindo o momento de inércia geométrico e o custo elástico de deformação por comprimento do tubo. Deste modo, o custo de deformação por unidade de comprimento é similar na teoria e no experimento se a curvatura for 10 vezes maior, mas o diâmetro 5 vezes menor nas simulações. Como o módulo de Young de um nanotubo (e consequentemente o custo para dobrá-lo) depende pouco de sua quiralidade [98], nós não variamos o tipo do tubo em nossos testes.

Na figura 3.12 estão mostrados instantâneos de dinâmica molecular, para o quartzo (lado esquerdo) e para o grafite (lado direito). O tamanho típico de uma seção reta é de ~ 50 nm e o diâmetro típico de uma curva é de ~ 40 nm. O que leva o tubo a cair sobre o substrato são interações de van der Waals (vdW) entre os átomos do tubo e do substrato, havendo um ganho de energia quando uma parte suspensa do tubo adere ao substrato. Como esta figura mostra, durante a queda o nanotubo tende a ficar próximo do batente. O motivo é que nesta região há um mínimo de energia, pois existem duas superfícies atraindo o tubo via vdW (ver a figura 3.13). Enquanto a parte inferior do tubo adere ao substrato, a parte suspensa continua se movendo para frente, e uma volta suspensa é formada (esta estrutura pode ser vista no instantâneo 3.12(b) para o quartzo). Como resultado, nesta região curva ocorre um acúmulo de tensão que é dispersada quando a volta suspensa cai sobre o substrato - uma análise detalhada da evolução temporal da tensão é feita mais abaixo. Quando esta volta suspensa adere ao substrato durante a dinâmica é observada a

3.3. DINÂMICA DA FORMAÇÃO DE SERPENTINAS DE NANOTUBO DE CARBONO (CNS)

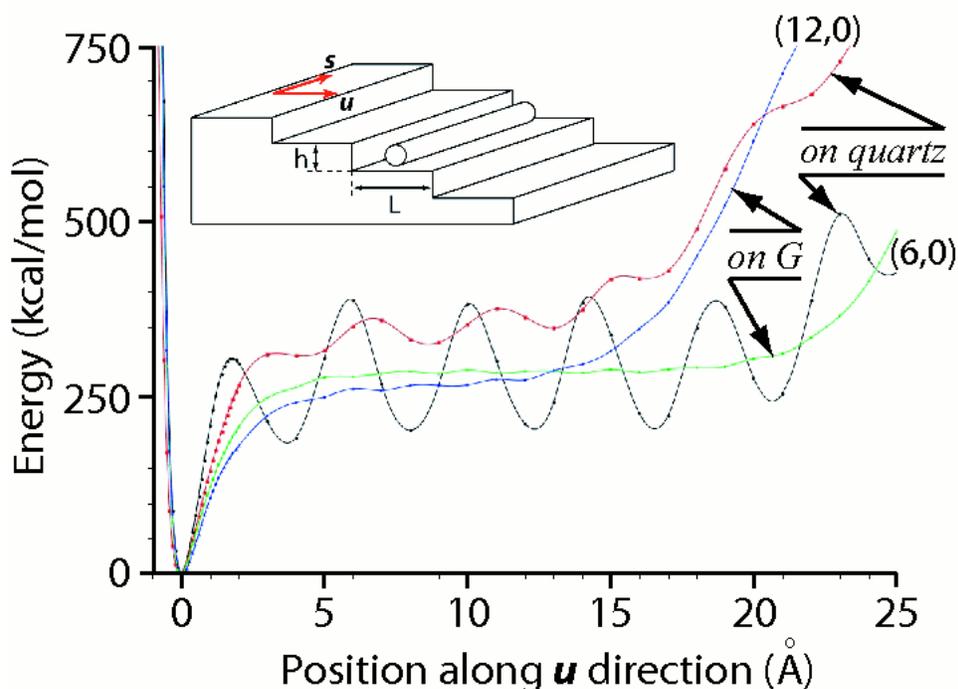


Figura 3.13: Para obter estas curvas, um tubo reto foi colocado em diversas posições ao longo da direção u e sua energia calculada em cada posição usando o campo de força CHARMM; a menor energia do sistema tubo+substrato foi definida como zero. As curvas preta e vermelha foram obtidas utilizando, respectivamente, um tubo (6,0) e um (12,0) sobre substratos de quartzo, enquanto que as curvas verde e azul foram obtidas utilizando um tubo (6,0) e um (12,0) sobre substratos de grafite. Devido à sua superfície rugosa, o substrato de quartzo possui diversos mínimos ao longo de um batente, enquanto que o substrato de grafite só possui mínimos perto dos batentes. Note que a dificuldade para remover o tubo de um dado mínimo é proporcional a diferença de energia entre o fundo e o topo desta barreira, não a valores absolutos: para o quartzo, o mínimo que melhor aprisiona o tubo se encontra próximo ao batente. As direções u e s também estão mostradas na figura.

formação de uma volta de serpentina. Também foi observado nas dinâmicas que as oscilações da parte suspensa são mais intensas nos casos em que não aumentamos a massa dos átomos próximos

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

à extremidade livre do tubo. Isto indica que partículas catalisadoras desempenham um papel durante a dinâmica de formação das serpentinhas, amortecendo vibrações e reduzindo a desordem da estrutura final.

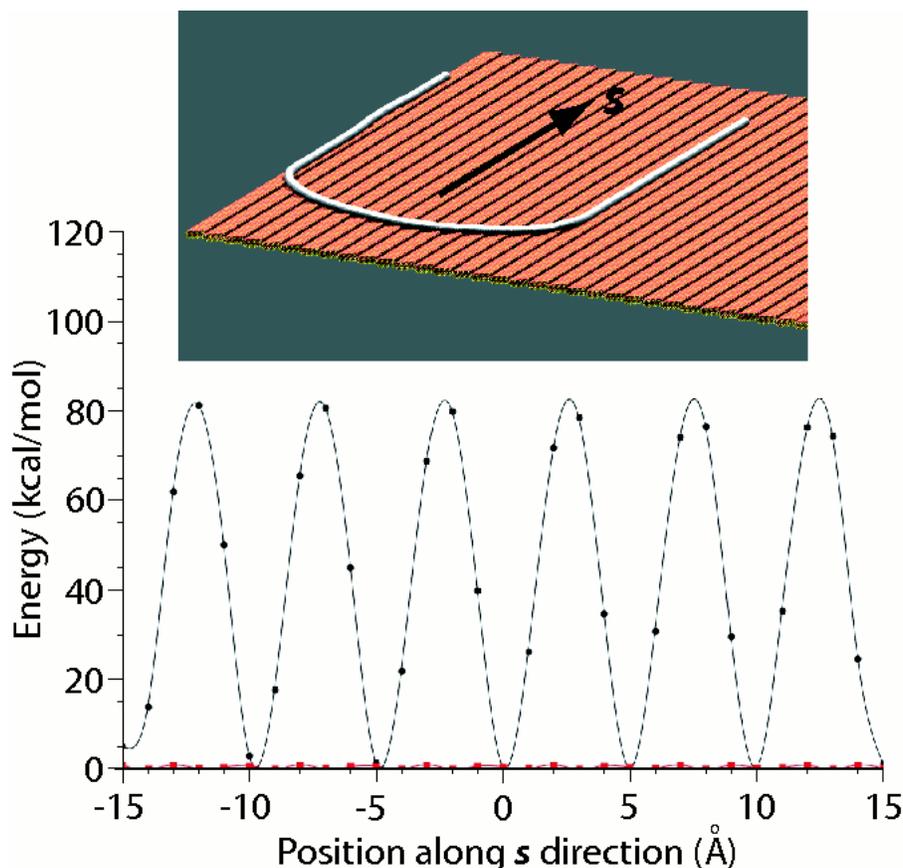


Figura 3.14: Para obter estas curvas, um tubo curvado foi colocado em diversas posições ao longo da direção s e sua energia calculada em cada posição. A curva com máximos e mínimos pronunciados se refere ao quartzo e a curva bem suave se refere ao grafite. É possível deslizar facilmente um tubo curvado ao longo da direção s no grafite.

Foi observado nas dinâmicas que o tubo cai de maneira similar no quartzo e no grafite, de modo que a topografia de um batente (se ele é rugoso ou liso) não é crucial para a obtenção de serpentinhas, desde que o substrato tenha batentes. Entretanto, duas diferenças podem ser observadas entre uma simulação em um substrato liso e outra em um rugoso. A primeira é que no quartzo foi observado,

3.3. DINÂMICA DA FORMAÇÃO DE SERPENTINAS DE NANOTUBO DE CARBONO (CNS)

em alguns casos, um segmento reto localizado no meio do batente, enquanto que no grafite isto não foi observado em nenhuma simulação. Na figura 3.13 estão mostrados perfis de energia para um tubo reto que é deslocado ao longo da direção \mathbf{u} sobre substratos de quartzo e grafite; as direções \mathbf{u} e \mathbf{s} estão definidas na mesma figura. Esta primeira diferença pode ser explicada observando-se que no quartzo existem diversos mínimos locais ao longo da direção \mathbf{u} devido a sua topografia rugosa, e que estes podem aprisionar um tubo em queda. A segunda diferença observada nas dinâmicas é que no grafite as regiões curvas continuam a deslizar sobre o substrato mesmo após a queda, enquanto que no quartzo isto não ocorre. A explicação para esta diferença é novamente as diferentes topografias dos batentes: a figura 3.14 mostra que não existem nem mínimos nem máximos para o deslocamento de uma volta no grafite ao longo da direção \mathbf{s} . Estas diferenças não impedem que sejam obtidas serpentinas nos dois substratos.

Conforme mencionado acima, analisamos como a tensão evolui no tempo durante a dinâmica para entender melhor as mudanças estruturais que levam à formação das serpentinas. Um nanotubo zig-zag pode ser imaginado como sendo formado por anéis de carbono interconectados (ver a figura 3.15(a)); para calcularmos a tensão a que uma ligação está sujeita, calculamos forças a partir da variação espacial da energia de ligação entre dois átomos (por exemplo, o par 1-1 ilustrado na figura). A figura 3.15(b) mostra uma curva típica de força *versus* tempo. A curva em azul mostra os dados não tratados obtidos, em que a força calculada varia bastante devido às flutuações térmicas. Para obtermos a curva mais suave em preto, uma transformada de Fourier rápida foi usada. O módulo da força para as duas curvas mostradas tem uma variação temporal similar, porém sinal invertido. Isto é esperado para um tubo que está sendo curvado: se um lado do tubo está sendo tensionado, o outro lado está sendo comprimido. O intervalo de tempo em que há um aumento na tensão sobre as ligações de um anel do tubo se encontra delimitado pela curva em vermelho.

Na figura 3.16 estão mostrados resultados típicos de variação da tensão na região da volta suspensa em função do tempo de simulação. O quadro (a) mostra a evolução temporal das ligações

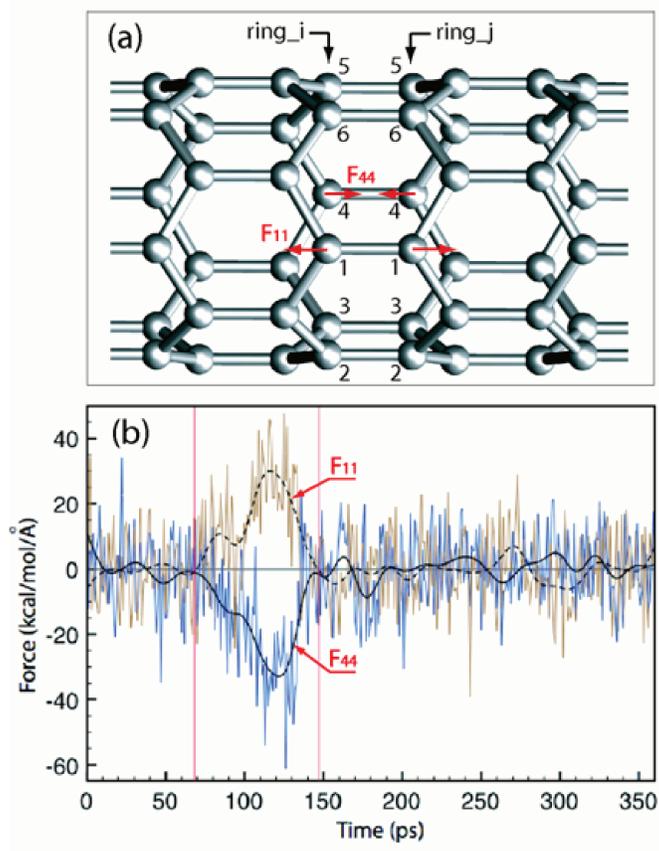


Figura 3.15: (a) Visão esquemática de uma seção de um tubo (6,0); (b) curva típica de força *versus* tempo para dois pares de átomos de carbono.

localizadas na região **a** mostrada nos quadros (1I) a (3f). Similarmente, os quadros (b) e (c) mostram a evolução temporal das regiões **b** e **c** mostradas nos quadros (1I) a (3f). A reta tracejada no quadro (a) indica o instante em que as figuras mostradas nos quadros (1I) e (1f) foram obtidos, enquanto que as retas tracejadas mostradas nos quadros (b) e (c) indicam os instantes em que as figuras mostradas nos quadros (2I) a (3f) foram obtidos. Em tempos anteriores aos mostrados nesta figura, a volta suspensa foi formada, o que levou a um acúmulo de tensão nesta região. Quando uma tensão crítica foi atingida, a volta suspensa começou a cair sobre o substrato, aliviando a tensão, que se propagou como uma onda elástica pelo tubo: em $t = 140$ ps o pico da tensão se encontrava na região

3.3. DINÂMICA DA FORMAÇÃO DE SERPENTINAS DE NANOTUBO DE CARBONO (CNS)

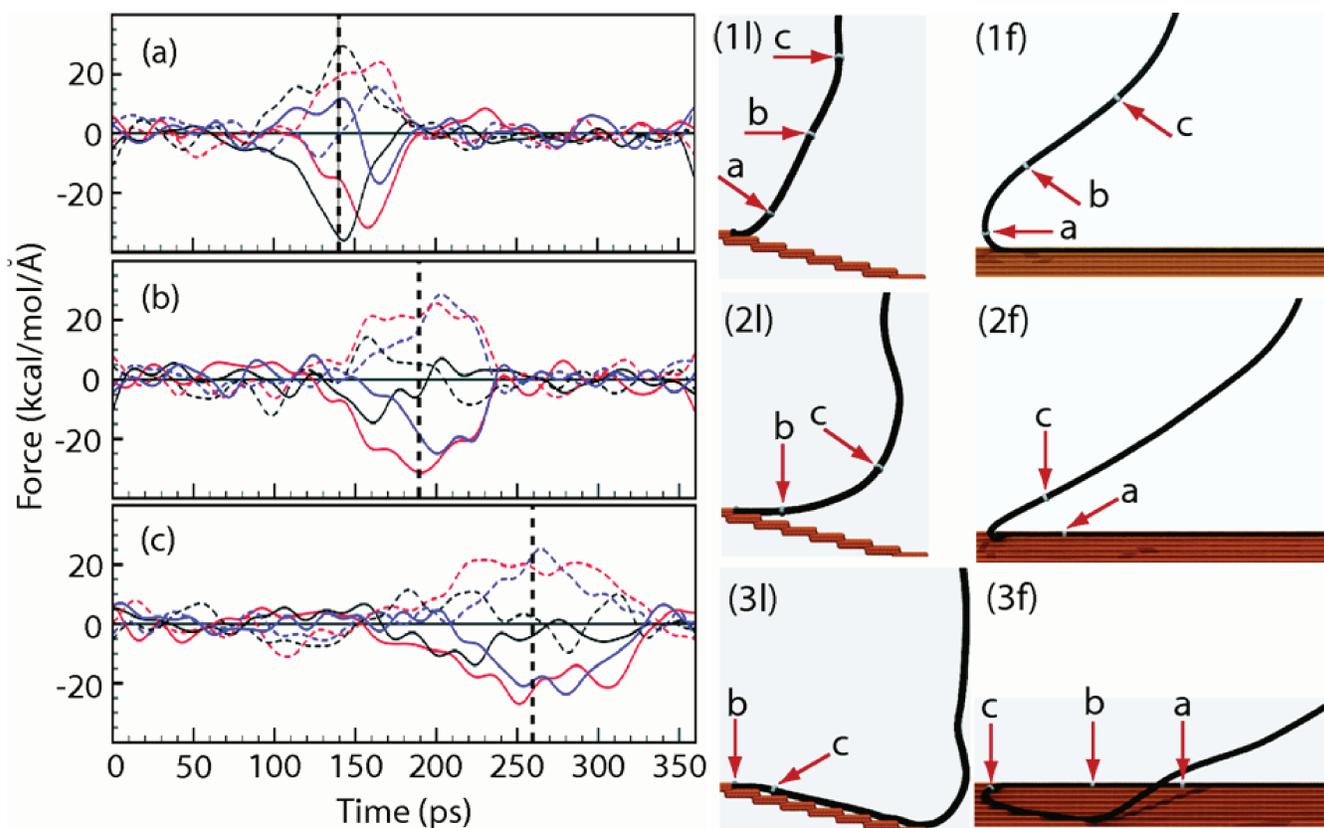


Figura 3.16: (a) - (c) Curvas de força *versus* tempo para três regiões localizadas em diferentes posições do tubo e (1l) - (3f) instantâneos de uma simulação de dinâmica molecular. O índice l indica uma vista lateral, enquanto que o índice f indica uma vista frontal da estrutura. As forças em uma região curvada eventualmente retornam aos níveis que possuíam antes da curva ser formada, de modo que a tensão devido a curvatura do tubo é menor do que a tensão causada pela flutuação térmica da posição dos átomos.

a e em $t=260$ ps o pico tinha alcançado a região **c**. A tensão foi sendo dispersada à medida que foi sendo propagada, até retornar a níveis próximos aos observados em um tubo reto, pois a curvatura da volta obtida não é alta e o diâmetro do tubo curvado é pequeno. Este resultado sugere que as serpentinas possuem alta estabilidade mecânica mesmo na escala acessível às simulações. Esta observação foi corroborada por um teste posterior em que transferimos a serpentina formada para

um substrato sem batentes e esta se manteve estável durante a equilibração a 300 K.

As simulações atomísticas descritas nesta seção mostraram que para se obter serpentinas os únicos ingredientes necessários são tubos longos, substratos com batentes e alguma força externa que empurre o CNT, de modo que a parte suspensa se mantenha a frente da região que está sendo depositada sobre o substrato (quando isto não ocorre, é observado que o tubo cai sobre ele mesmo). Adicionalmente, foi observado que a tensão mesmo em regiões curvas é baixa após o fim do processo de adesão, e que serpentinas mais uniformes foram obtidas nas simulações em que uma partícula catalisadora foi colocada sobre o topo do tubo - estas ajudam a amortecer as oscilações da parte suspensa do CNT. De maneira geral, muitas das observações de nossos cálculos estão em excelente concordância com o modelo puramente qualitativo do “espaguete que cai” [67].

3.4 Simulação do Puxamento de Fios de Florestas de CNT

Florestas de nanotubos de carbono são estruturas em que praticamente todos os tubos se encontram alinhados ao longo de uma direção perpendicular ao plano do substrato. De algumas destas florestas é possível puxar fios de CNT de dimensões macroscópicas (ver a figura 3.17), que possuem diversas aplicações já demonstradas, dentre elas: fios fortes e condutores [100], suporte para pós funcionais [101] e fios supercapacitores [102]. Em algumas aplicações os fios são infiltrados com outros materiais, formando compósitos. Estes fios também podem ser usados como atuadores de torção e tensão, uma aplicação que será discutida em detalhes na seção 3.5. Florestas das quais fios podem ser obtidos são ditas “puxáveis”, e diversos trabalhos tem buscado entender o que caracteriza estas florestas e o mecanismo de puxamento.

Diversas características já foram propostas como necessárias para que uma floresta seja puxável, como o superalinhamento dos CNTs dentro da floresta [66], a presença de emaranhamento nas extremidades [103], uma baixa quantidade de carbono amorfo [104], uma densidade de tubos e uma

3.4. SIMULAÇÃO DO PUXAMENTO DE FIOS DE FLORESTAS DE CNT

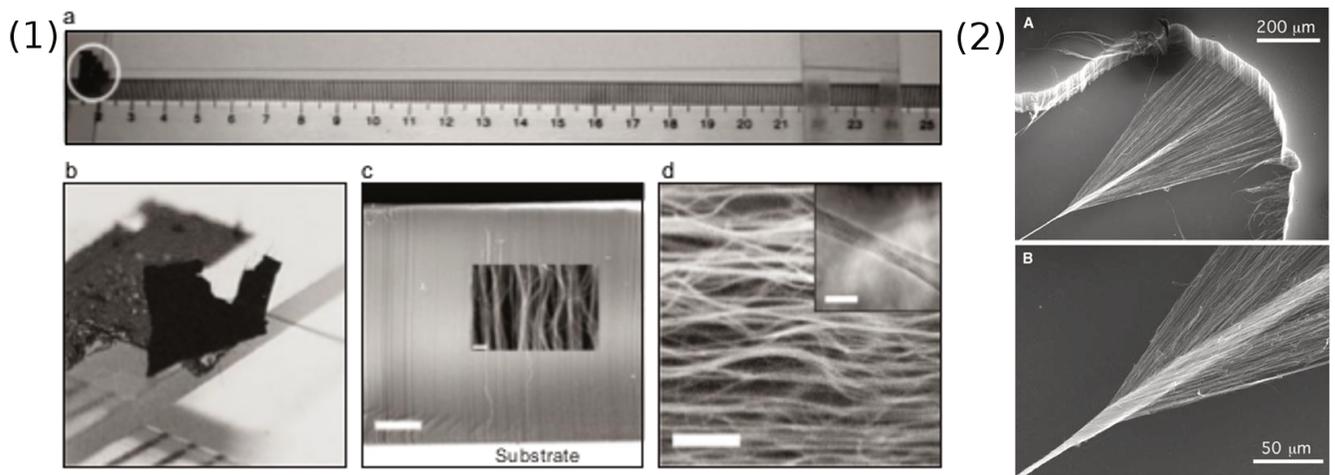


Figura 3.17: (1a-1d) Figura adaptada da referência [99], mostrando; (a) um fio de CNT longo; (b) um fio sendo puxado de uma floresta; (c) imagem de microscópio eletrônico de varredura (SEM) de uma floresta; (d) imagem de SEM do fio mostrado em (a). (2a-2b) Figura adaptada da referência [13] mostrando um fio sendo puxado de uma floresta, ao mesmo tempo em que é torcido, em diferentes magnificações - este procedimento resulta em fios mais fortes.

altura de floresta localizadas dentro de um intervalo ótimo [105, 106], a presença de “bundles” de CNTs pequenos interligando “bundles” maiores [107] e a densidade desses “bundles” (que foram denominados conectores) [108]. Na literatura existe um número menor de trabalhos tentando explicar o mecanismo de transformação de florestas em fios. No primeiro modelo [66], foi proposto que as extremidades dos tubos puxados se conectavam com as extremidades opostas de tubos adjacentes através de interações de van der Waals em um processo contínuo [ver a figura 3.18(a)]. No artigo em que o segundo modelo foi proposto [108], os autores argumentaram que este modelo requer que as forças de vdW sejam mais fortes nas extremidades, e que não há motivo para supor que isto ocorra - por exemplo, já foi mostrado experimentalmente que uma floresta permanece puxável se suas extremidades forem cortadas [109]. Foi proposto então um modelo dinâmico para a formação dos fios, em que à medida que um fio é puxado, os “bundles” conectores são “esfoliados” e se agrupam. Essa densificação continua até que um número suficiente de bundles conectores tenha sido

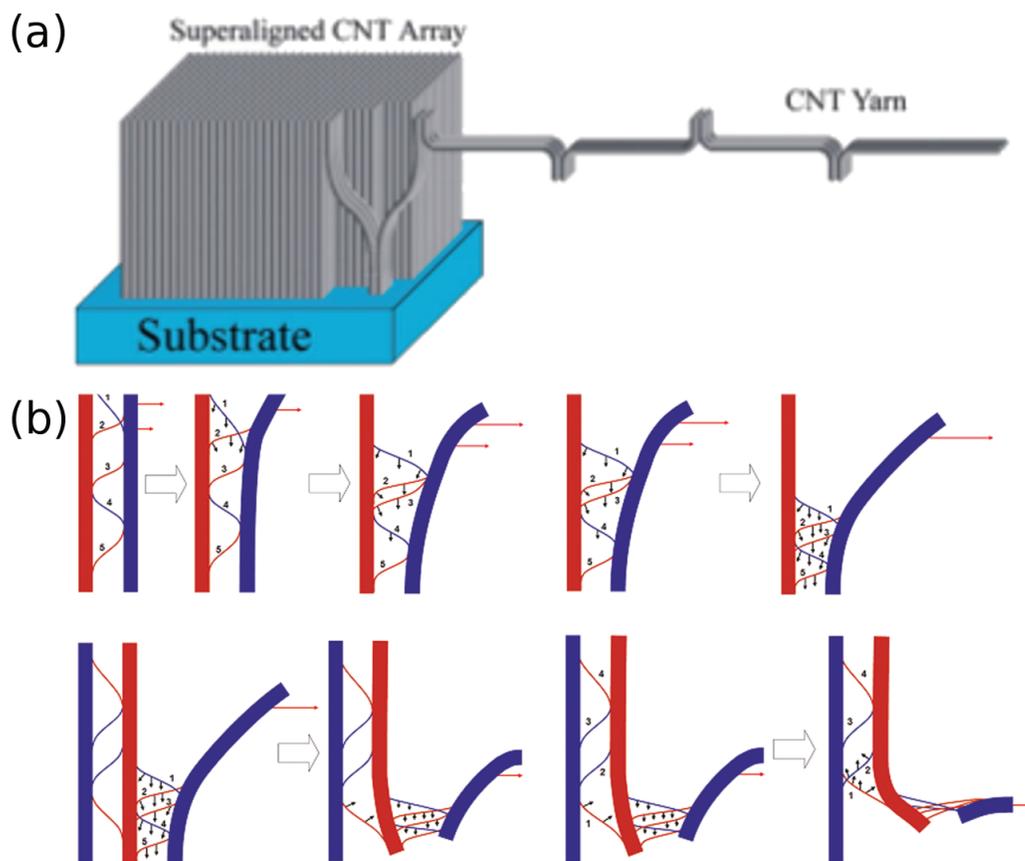


Figura 3.18: (a) e (b) Figuras obtidas das referências [66] e [108], respectivamente, ilustrando dois dos modelos teóricos existentes para explicar o puxamento de fios de florestas de nanotubos.

agrupados para que estes puxem um “bundle” grande (ver a figura 3.18(b)). No terceiro modelo [109], foi proposto que o processo de puxamento causa o emaranhamento do tubo puxado com os tubos adjacentes (mecanismo de autoemaranhamento). Em um trabalho ainda não publicado, realizamos dinâmicas moleculares atômicas que ajudam a entender como alguns dos fatores mencionados acima podem ser importantes durante o puxamento e propomos um novo mecanismo para a formação dos fios. Estes resultados encontram-se descritos nesta seção.

A figura 3.19 mostra a primeira estrutura por nós testada, inspirada no modelo proposto por Kuznetsov *et al.* [108]. Uma floresta real tem dimensões macroscópicas, e um CNT típico com 10 nm de diâmetro e 100 μm de comprimento possui centenas de milhões de átomos, sendo necessário

3.4. SIMULAÇÃO DO PUXAMENTO DE FIOS DE FLORESTAS DE CNT

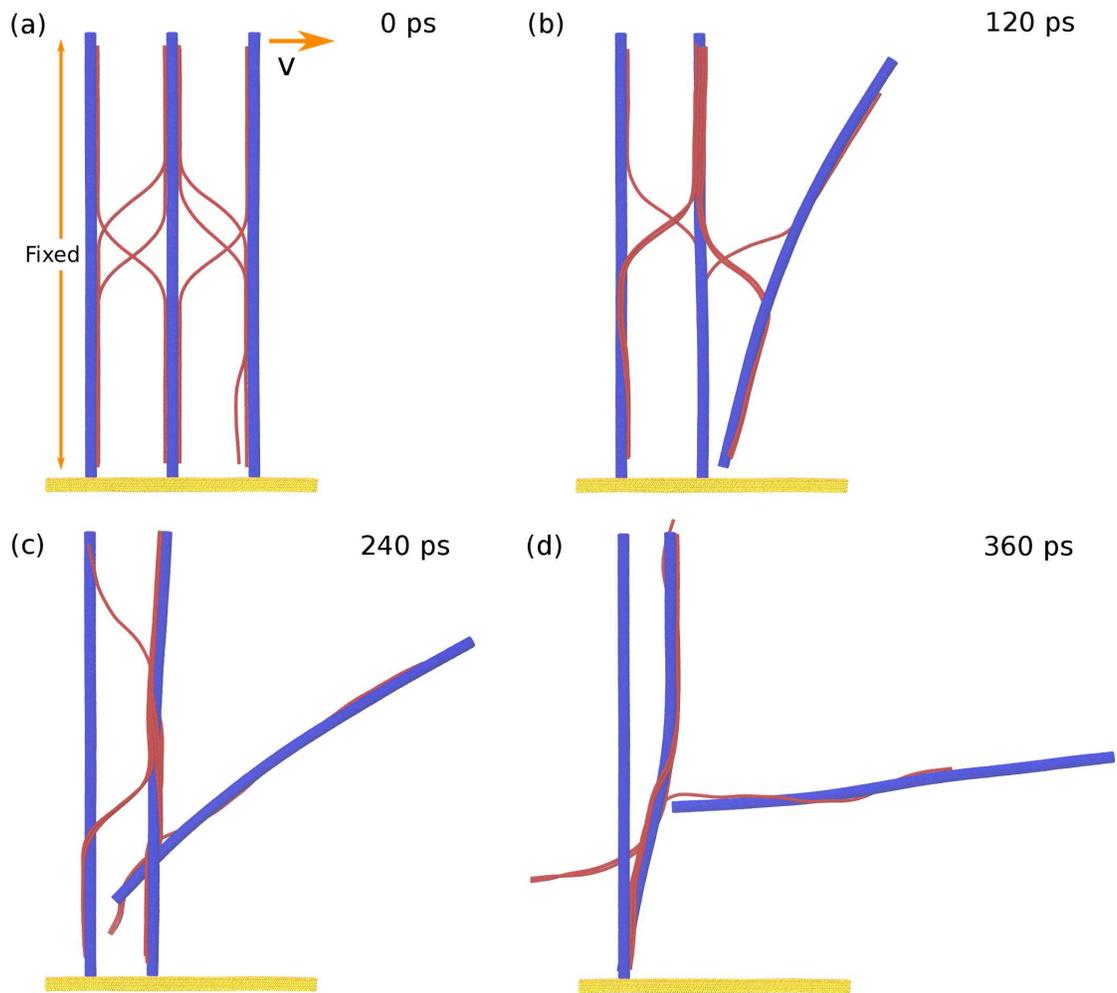


Figura 3.19: (a)-(d) Instantâneos de uma simulação atomística usada por nós para testar o mecanismo proposto por Kuznetsov *et al.* [108] para o puxamento de fios de florestas de CNT.

simplificar a estrutura da floresta devido às limitações computacionais. Nestas simulações, nanotubos de carbono de parede dupla (DWNTs) - compostos por um tubo (30,0) e um (21,0) - foram usados para representar “bundles” grandes e nanotubos finos (6,0) foram usados para simular os conectores. Considerações similares às feitas na seção 3.3 guiaram a nossa escolha de tubos para o modelo. O campo de força clássico CHARMM foi usado para descrever as interações entre os átomos, uma vez que não são observadas ligações entre tubos pertencentes a diferentes “bundles” em microscopias de fios formados. Assim, como no caso das serpentinas, antes de executarmos

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

as simulações minimizamos a energia, aumentamos a temperatura gradualmente até 300 K e, em seguida, equilibramos o sistema usando um termostato de Langevin [95]. A equilibração do sistema no ensemble NVT é usado para dissipar tensões que tenham surgido durante a construção da estrutura e garantir sua estabilidade. O passo de tempo novamente utilizado foi de 1 fs.

Nestas simulações iniciais, os tubos foram colocados sobre um substrato de SiO₂, o tubo esquerdo foi fixado (para imitar a inércia adicional que um tubo ligado a floresta teria) e a parte de cima do tubo da direita foi puxada com uma velocidade constante de 0,002 Å/fs. Conforme proposto por Kuznetsov *et al.* [108], durante o puxamento foi observada uma densificação dos conectores. Também foi observado um outro papel para os conectores durante o puxamento: eles atraem DWNTs adjacentes e fazem com que eles entrem em contato direto. Apesar de ocorrer a densificação dos conectores e os DWNTs entrarem em contato direto, não obtivemos sucesso em puxar uma fibra deste modelo de floresta, pois os tubos em contato se separaram por deslizamento. Duas falhas deste modelo que procuramos resolver em modelos posteriores foram o uso de tubos curtos (100 nm), que se mostraram muito rígidos, e o uso de um arranjo 2D de tubos, o que limita o número de conectores ao redor de um tubo.

A figura 3.20 mostra resultados de um modelo em que tubos de 500 nm estão arranjados em 3D, formando uma estrutura com mais de 2.200.000 átomos. Simulações com tubos longos arranjados em duas dimensões mostraram que a remoção do substrato não alterava substancialmente a dinâmica, e este não foi usado no modelo 3D mostrado. Durante a dinâmica, os três tubos mais distantes do tubo puxado (colorido em vermelho) foram mantidos fixos, e uma velocidade de puxamento de 0,005 Å/fs foi utilizada. Apesar desta estrutura ser bem mais complexa, o resultado básico das simulações com estas estruturas foi o mesmo que tínhamos obtido com o arranjo 2D: (1) durante o puxamento os conectores densificam e atraem DWNTs vizinhos até que estes entrem em contato e (2) apesar da densificação e do contato direto, o tubo puxado desliza e é removido da floresta sem puxar os adjacentes. Devido ao elevado custo computacional de simulações envolvendo arranjos 3D

3.4. SIMULAÇÃO DO PUXAMENTO DE FIOS DE FLORESTAS DE CNT

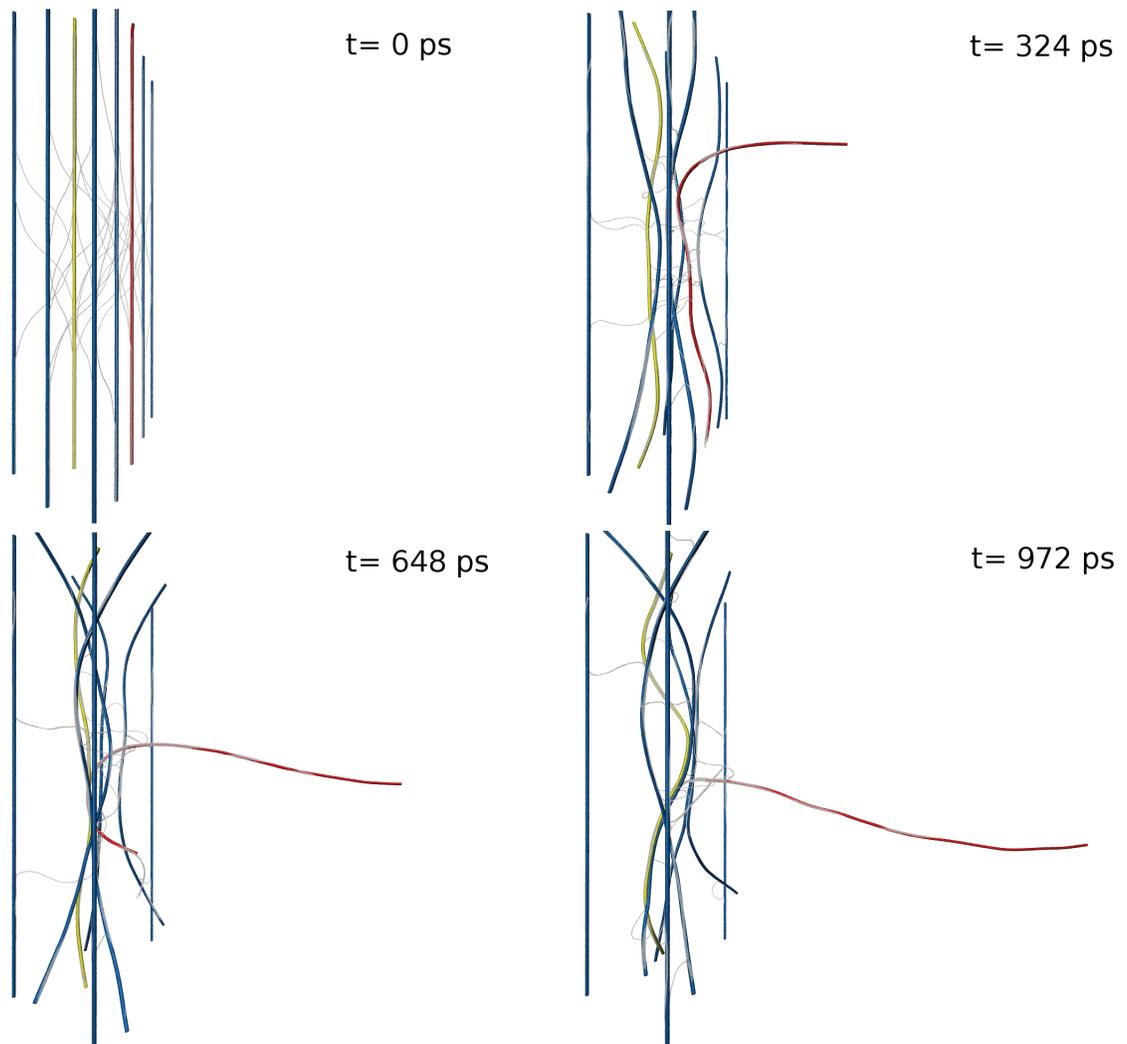


Figura 3.20: (a)-(d) Instantâneos de uma simulação em que uma floresta de CNTs foi modelada por um arranjo 3D de tubos de 500 nm de comprimento. O tubo vermelho foi puxado com velocidade constante, e no tempo $t=648$ ps estava em contato direto com o tubo amarelo. Os conectores estão mostrados parcialmente transparentes, para facilitar a visualização do movimento dos tubos largos. No tempo 972 ps o tubo vermelho já se encontrava separado do tubo amarelo.

de tubos, a geometria do arranjo não foi variada.

Para entendermos melhor os resultados das dinâmicas, calculamos perfis de energia e de força, que estão mostrados na figura 3.21. Nestes cálculos, utilizamos dois DWNTs (do mesmo tipo

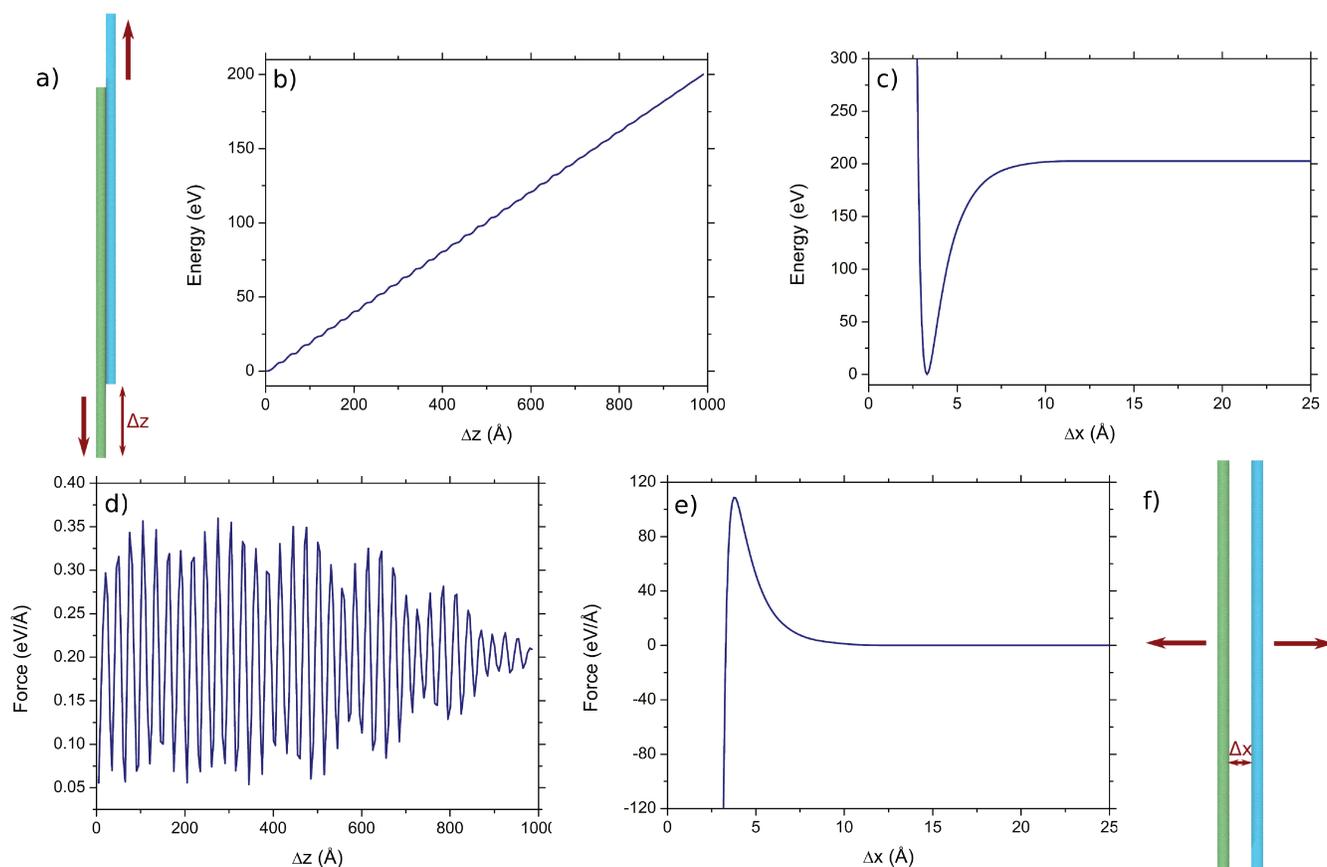


Figura 3.21: (b) e (d) mostram perfis de energia e força para uma separação dos tubos ao longo do eixo z , enquanto que (c) e (e) mostram perfis de energia e força para uma separação ao longo do eixo x . Δz e Δx estão definidos, respectivamente, em (a) e (f).

usado nas dinâmicas iniciais e com 100 nm de comprimento) que foram colocados próximos e então tiveram suas energias minimizadas. Após este passo, mantivemos um dos tubos fixo e deslocamos o outro, ao longo das direções z e x [ver os quadros (a) e (f)], calculando em cada ponto valores de energia potencial e de força. As forças mostradas foram calculadas a partir da variação espacial da energia. Os quadros (b) e (c) mostram que a energia para separar os tubos (~ 200 eV) é a mesma independentemente do modo como é feita a separação dos CNTs - compare a maior e a menor energia para os dois casos. Entretanto, os perfis de força são completamente diferentes para uma separação ao longo da direção x (divisão) e ao longo da direção z (deslizamento): uma força

3.4. SIMULAÇÃO DO PUXAMENTO DE FIOS DE FLORESTAS DE CNT

de mais de $100 \text{ eV}/\text{\AA}$ é necessária no primeiro caso enquanto que uma força menor que $0,5 \text{ eV}/\text{\AA}$ é necessária no segundo. Enquanto que no deslizamento o custo de separação é “pago” ao longo dos 100 nm de comprimento do tubo, no caso da divisão todo custo de separação é “pago” em cerca de 1 nm .

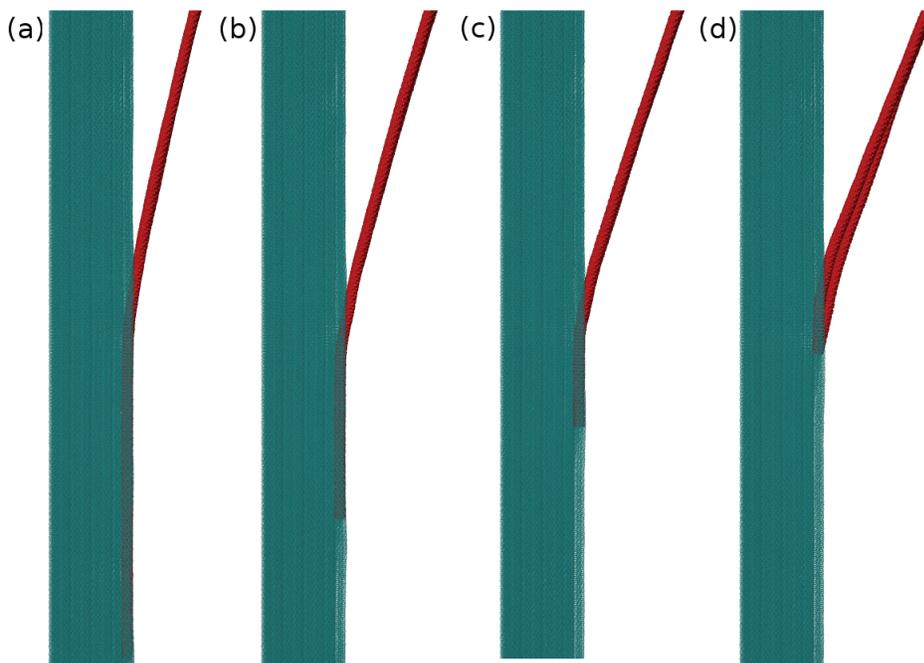


Figura 3.22: (a)-(d) Resultados de uma dinâmica em que dois tubos foram puxados de um bundle com uma velocidade de $0,0005 \text{ \AA}/\text{fs}$.

O processo de esfoliamento proposto por Kuznetsov *et al.* [108] é basicamente um processo de divisão, só que localizado; quanto menor a área sendo dividida menor a força necessária, entretanto maior precisa ser a curvatura do tubo, o que acarreta um custo elástico. Como a divisão é localizada, a força necessária para separar os tubos por esfoliamento é certamente menor do que a força estimada com a figura 3.21, porém esta deve ser maior que a força necessária para deslizar os tubos, pois em nenhuma dinâmica o esfoliamento foi observado. Para testar se a preferência pelo deslizamento dependia da velocidade de puxamento ou do arranjo geométrico, construímos um “bundle” com 26 tubos (6,0) de 500 nm de comprimento e puxamos dois de seus tubos - os resultados desta dinâmica

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

estão mostrados na figura 3.22. Utilizamos velocidades de puxamento de 0,002, 0,001 e 0,0005 Å/fs, e em todos os casos observamos que os tubos deslizam: observe na figura que a extremidade inferior do tubo se desloca para cima sem que a posição em que o tubo e o “bundle” se encontram se desloque.

Este resultado, de que a força necessária para separar dois tubos perfeitos por deslizamento é bastante baixa, está de acordo com medidas experimentais [110]. Na figura 3.23(a)-(f) estão mostrados o aparato usado e os resultados de um experimento em que foi medida a força para separar dois nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWNT). Um nanotubo se encontra preso em um suporte enquanto que outro está preso em um cantilever. A medida que uma força é aplicada no cantilever, ele dobra e a partir da deflexão (δx) e da constante de mola do cantilever (que é conhecida), é possível medir a força necessária para separar os tubos, para diferentes comprimentos de superposição (Y). Foi medida a força de separação para tubos assim que foram produzidos (e) e depois que estes foram submetidos a um processo de “annealing” (d), para curar defeitos e remover carbono amorfo. Para os tubos com alta cristalinidade, a força para separar os tubos não só é pequena como independe do comprimento de superposição, enquanto que quando a cristalinidade é baixa, a força necessária é maior e aumenta quando aumenta o comprimento de superposição.

Quando um tubo é perfeito e incomensurável, o deslocamento do tubo ao longo da direção z só altera a vizinhança para os átomos que estão nas extremidades; isto explica porque a força de separação é baixa e independe do comprimento de superposição no experimento. Na figura 3.23(g) estão mostrados nossos cálculos para a força necessária para causar o deslizamento de dois DWNTs incomensuráveis. Se os tubos forem comensuráveis (ou seja, a célula unitária de um é um múltiplo da célula do outro) são observadas oscilações na força de separação, pois agora as superfícies dos tubos tendem a formar um empilhamento AB (como ocorre na figura 3.21(d)). Ainda assim, a força para iniciar a separação dos tubos é bem pequena. Nossos resultados sugerem que tubos (independentemente do tipo) podem ser facilmente separados por deslizamento, a menos que eles

3.4. SIMULAÇÃO DO PUXAMENTO DE FIOS DE FLORESTAS DE CNT

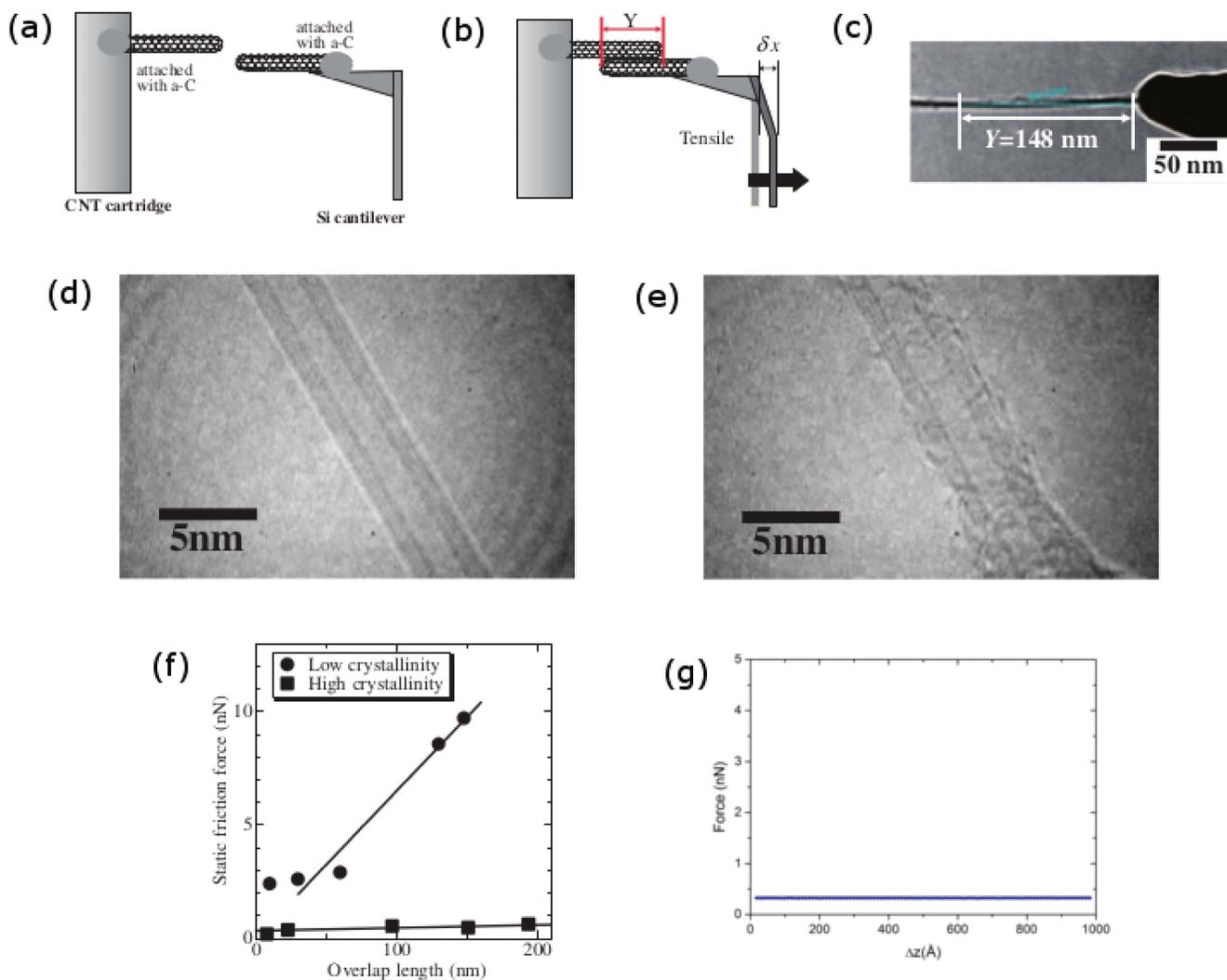


Figura 3.23: (a)-(f) Figuras tiradas da referência [110], mostrando o aparato e os resultados de um experimento que visava determinar a força necessária para separar dois tubos. (g) Perfil de força calculado para a separação de dois tubos incomensuráveis. Dois tubos são incomensuráveis se a razão entre os comprimentos axiais das células unitárias dos dois tubos não é um número racional. Esta comparação entre os resultados experimentais e os nossos mostram que o deslizamento dos tubos observados nas simulações não é um artefato dos cálculos, mas sim uma consequência de termos utilizados tubos perfeitos.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

tenham algum grau de imperfeição. Isto pode explicar porque florestas crescidas com o auxílio de vapor de água [104], que possuem uma quantidade reduzida de carbono amorfo, não são puxáveis, apesar de serem bem alinhadas. Em excesso, porém, é conhecido que carbono amorfo reduz a área de contato entre tubos e torna florestas não puxáveis [104] - deve haver, portanto, uma quantidade ideal deste que maximiza a força tênsil do fio. Outros fatores como o emaranhamento podem contribuir para aumentar o atrito entre tubos e dificultar o deslizamento. Note, por fim, que é suposto que a fratura de um fio de CNT se dá por deslizamento dos seus componentes fibrosos [111].

Conforme dito anteriormente, foi observado nas dinâmicas que os conectores desempenham dois papéis, e o teste seguinte buscava entender se era mais importante a densificação dos conectores ou a aproximação, devido aos conectores, de tubos vizinhos. A maneira encontrada para aumentar o atrito e impedir o deslizamento foi substituir no modelo os DWNTs por nanofitas de grafeno (GNR) triplas, e os SWNTs por GNRs simples - a área de contato e o atrito são bem maiores neste caso. Na figura 3.24 é mostrado o resultado de uma simulação em que uma velocidade de puxamento de 0,002 Å/fs foi utilizada. Nesta dinâmica o deslizamento de tubos não foi observado, e a GNR tripla que foi puxada conseguiu arrastar a GNR tripla adjacente, levando à formação de uma pequena fibra. O principal papel observado para os conectores foi aproximar “bundles” adjacentes; a área de interação é muito maior quando as GNRs triplas estão em contato direto.

O mecanismo sugerido por nossas simulações atomísticas para o processo de puxamento de fios de florestas é: antes da aplicação da força externa, um bundle grande A está em equilíbrio no interior da floresta. Quando uma região adjacente a este é removida, este balanço de forças é quebrado e ele é atraído pelos conectores em um sentido oposto ao da força externa (ver a figura 3.24), até entrar em contato com um bundle adjacente B. Eventualmente o bundle A é removido e o bundle B vai ser atraído em direção a um bundle C que ainda se encontra interno a floresta. Para este processo ser contínuo, é preciso que a altura e a densidade da floresta sejam intermediárias; se a

3.4. SIMULAÇÃO DO PUXAMENTO DE FIOS DE FLORESTAS DE CNT

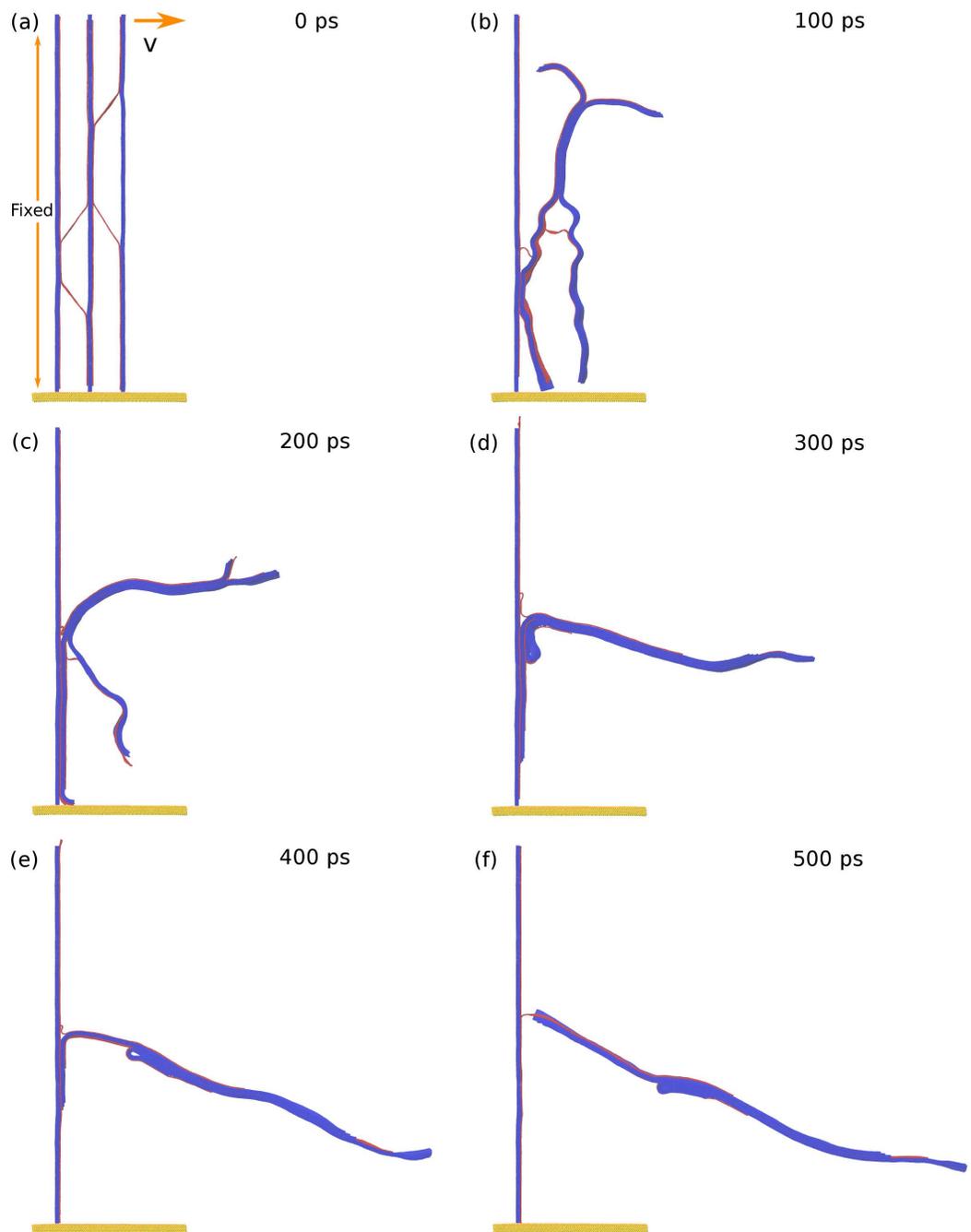


Figura 3.24: (a)-(f) Resultados de uma dinâmica de uma floresta modelo em que GNRs triplas representavam bundles e GNRs simples conectores. A fita tripla mais a esquerda foi mantida fixa, enquanto que a parte superior da direita foi puxada. Uma pequena fibra foi obtida.

floresta for pouco densa, por exemplo, o bundle puxado será arrancado da floresta antes de entrar em contato com um bundle adjacente. Entretanto, a estrutura de tubos interconectados no interior da floresta torna este processo bem robusto, pois ele acontece simultaneamente em vários pontos, de modo que ele não é interrompido se apenas um tubo falhar em puxar o próximo. Como não é possível simular atomisticamente uma estrutura grande o suficiente para testar estas ideias, está sendo desenvolvido para este propósito um modelo mecânico analítico, com o auxílio do Professor Nicola Pugno, do Politecnico di Torino.

3.5 Atuadores de Tensão e Torção Baseados em Fios de CNT

Conforme mencionado na seção anterior, existem diversas propostas para a aplicação de CNTs como atuadores (dispositivos que convertem alguma forma de energia em movimento e que são usados para mover ou controlar algum sistema). A dispersão de nanotubos de carbono em polímeros [112, 113] ou a infiltração dos últimos em fios de CNTs [114] resultou, respectivamente, em atuadores tênséis e em atuadores que dobram lateralmente quando aquecidos por efeito Joule. Atuação torcional, com rotação por milímetro de fio 1000 vezes superior à encontrada em outros materiais [115], também foi demonstrada para fios de CNT torcidos: a entrada e saída controlada de eletrólitos no fio causa uma variação no volume que, devido à geometria helicoidal das fibras que compõem o fio, resulta em torção [115] (ver a subseção 3.5.1). Embora atuadores eletroquímicos tenham excelente desempenho, a necessidade do eletrólito e dos eletrodos dificulta seu uso em muitas aplicações.

Em um trabalho recente, e que envolveu a colaboração entre o nosso grupo e o do Prof. Ray Baughman, da *University of Texas at Dallas*, foi demonstrado que infiltrando fios de CNT com parafina (os fios são porosos e oleofílicos, o que permite a infiltração de uma grande quantidade de parafina) é possível construir atuadores que podem ser ativados termicamente via passagem de

3.5. ATUADORES DE TENSÃO E TORÇÃO BASEADOS EM FIOS DE CNT

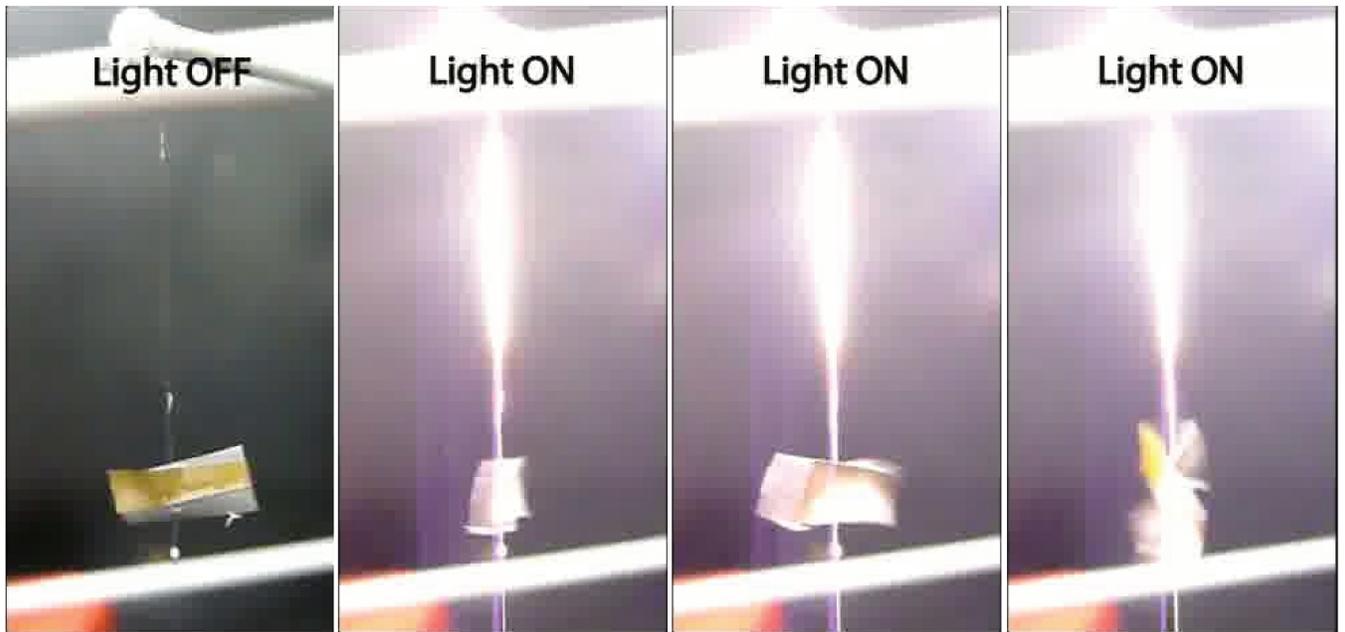


Figura 3.25: Atuação torcional de um fio de CNT causada por uma lâmpada de 100W. A pá, que pesa 130 vezes mais que o pedaço do fio que causa atuação, gira um total de 1080° . Um vídeo do processo de atuação torcional pode ser encontrado em [18].

corrente ou incidência de luz [18]. Também é possível atuar quimicamente modificando o material que infiltra o fio. Assim como no caso eletroquímico, foi observado para esses atuadores uma grande rotação quando o volume do fio aumentava (ver a figura 3.25) - graças, novamente, à estrutura helicoidal das fibras que formam o fio. Estes fios também se contraem quando aquecidos (ver a figura 3.26), o que sugere aplicações tênséis, especialmente se eles se encontram supertorcidos (ou “coiled”): foi demonstrado que se muita torção é adicionada a um fio reto [figura 3.27(a)], eventualmente este fio assume uma forma helicoidal [figura 3.27(b)], e isto causa um grande aumento na contração do fio.

Na figura 3.27(c) estão mostrados resultados de atuação tênsil para diversas configurações de fio. No “inset” estão mostrados resultados para um fio de CNT puro, enquanto que na figura em si estão mostrados resultados para um fio infiltrado com parafina; os pontos em vermelho são medidas

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

de contração para um fio “coiled” enquanto que os pontos em preto são medidas de contração para fios retos. Se medidas forem feitas no mesmo intervalo de temperatura, a contração em um fio infiltrado é mais de 10 vezes superior à de um fio puro; entretanto, desde que vácuo seja utilizado, é possível atuar fios puros a temperaturas superiores a 2000 °C e obter resultados tão bons quanto os obtidos para fios infiltrados, sem que haja perda de reversibilidade. Já a transformação de um fio reto em um “coiled” causa uma amplificação da contração por um fator maior que 5. Esta amplificação não é ainda completamente entendida, e a análise teórica de uma proposta de que esta era causada pela formação de mais voltas de “coil” no fio está apresentada na subseção 3.5.3.

Resultados experimentais extraordinários foram obtidos neste trabalho: a atuação é rápida, a contração/rotação é grande no caso tênsil/torcional, reversibilidade foi demonstrada para mais de

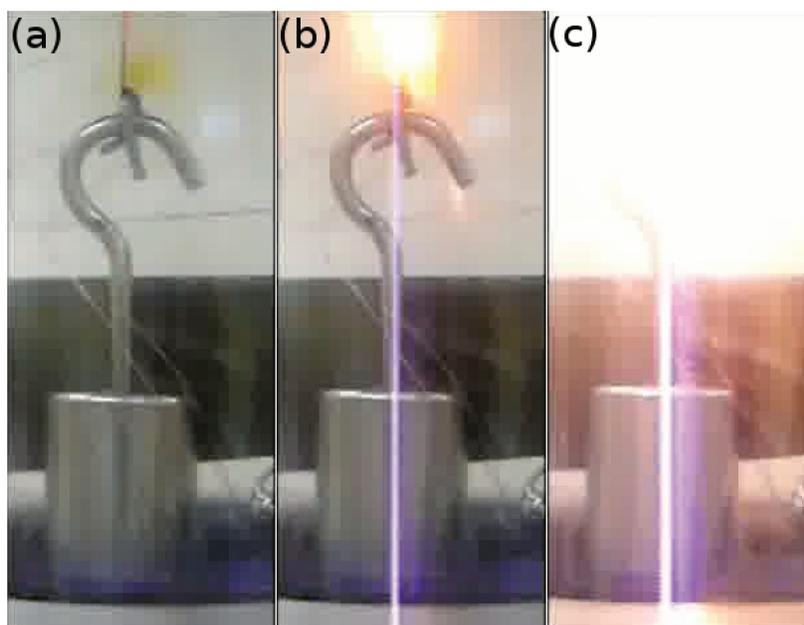


Figura 3.26: Atuação tênsil (causada pela passagem de corrente) de um fio supertorcido, que levanta uma carga com um peso 50200 vezes maior que o seu próprio. A contração, altamente reversível, chega a 7,3% do comprimento inicial do fio. Um vídeo do processo de atuação tênsil pode ser encontrado em [18].

3.5. ATUADORES DE TENSÃO E TORÇÃO BASEADOS EM FIOS DE CNT

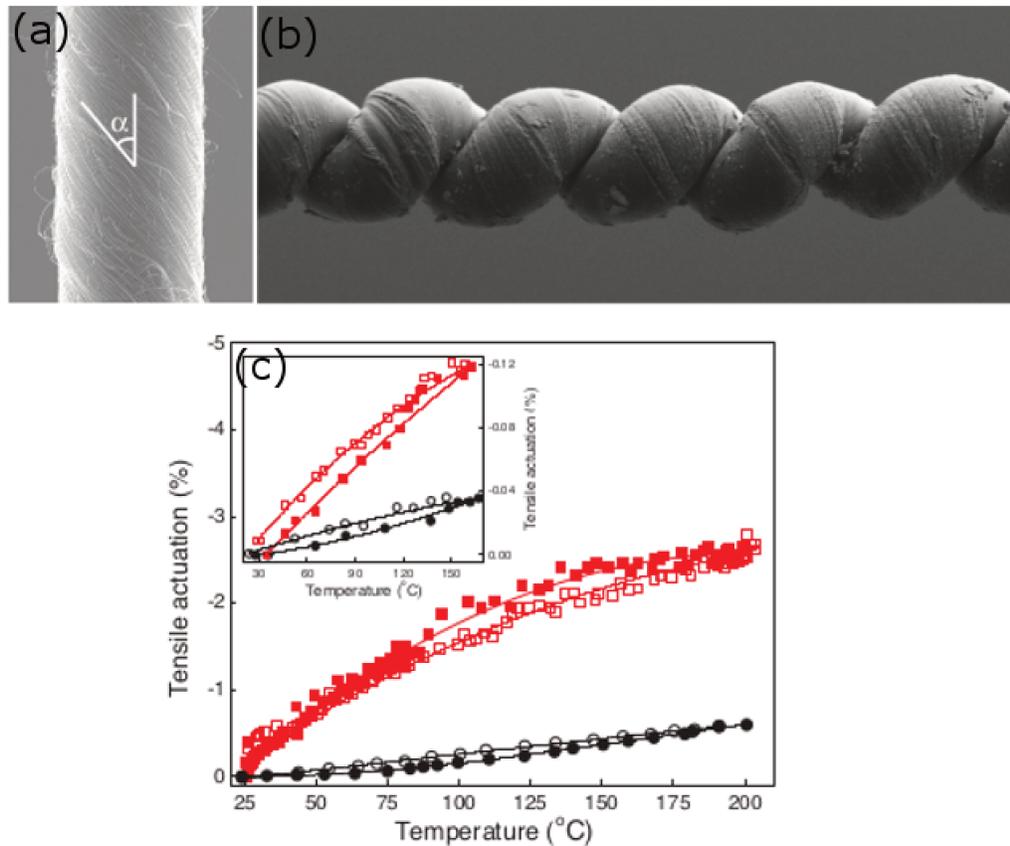


Figura 3.27: SEM de um fio (a) reto e (b) “coiled”. Em (a) está mostrado α , o ângulo de “bias” entre as fibras e o eixo do fio. (c) Resultados experimentais, descritos no texto, da atuação tênsil de um fio de CNT.

1.000.000 de ciclos, mesmo quando cargas milhares de vezes mais pesadas que o fio foram utilizadas, os valores de trabalho e torque por massa desse atuador são enormes e o aparato experimental utilizado é simples. Aqui nos restringiremos mais à análise da parte teórica, maiores detalhes sobre a parte experimental podem ser encontrados na referência [18]. Embora sejam materiais nanoestruturados, os fios de CNT são objetos macroscópicos, impossíveis de serem simulados átomo a átomo. Três problemas serão tratados nesta seção, e uma abordagem diferente foi empregada em cada um:

- Na subseção 3.5.1 será demonstrado que, para um volume cilíndrico envolvido por uma fibra

helicoidal, variações de volume e de comprimento do cilindro estão relacionadas, de modo que para certos valores do ângulo entre a fibra e o eixo do cilindro (o ângulo de bias) um aumento do volume é acompanhado de uma redução do comprimento.

- Na subseção 3.5.2 será apresentado um modelo baseado no método dos elementos finitos, cujo resultado principal foi predizer que a rotação por milímetro de fio para atuadores torcionais deve cair à medida que o diâmetro aumenta.
- Na subseção 3.5.3 será descrito um modelo que fez uso de dados experimentais de variação das propriedades elásticas para testar se a hipótese de que voltas eram adicionadas aos fios “coiled” era consistente com a teoria de elasticidade linear. Resultados teóricos indicaram que novas voltas não deveriam ser formadas durante a atuação, o que foi confirmado por observações experimentais posteriores.

3.5.1 Modelo de uma Hélice

Na figura 3.28(a) é mostrada uma hélice de raio r_0 , com um número de voltas n_0 , que possui um comprimento L_0 , um ângulo de “bias” de α_0 (ver a figura 3.27(a)) e que envolve um volume V_0 . Devido à geometria da hélice, essas grandezas não podem variar independentemente, e o objetivo do cálculo seguinte é relacionar a variação do volume com a variação do número de voltas e do comprimento. Da figura 3.28(c), as seguintes relações podem ser obtidas:

1. $\cos \alpha = L/L_s$;
2. $\sin \alpha = 2\pi nr/L_s$;
3. $\tan \alpha = 2\pi nr/L = 2\pi nr/np = 2\pi rT$;
4. Fazendo $\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha = 1$, obtemos $r = \sqrt{L_s^2 - L^2}/2\pi n$;
5. E, portanto, $\tan \alpha = \sqrt{L_s^2 - L^2}/L$.

3.5. ATUADORES DE TENSÃO E TORÇÃO BASEADOS EM FIOS DE CNT

Nas expressões acima, L_s é o comprimento do fio que forma a hélice, p é o comprimento de uma volta de hélice (o “pitch”) e T é o número de voltas por metro (que é inverso do “pitch”, se este for dado em metros).

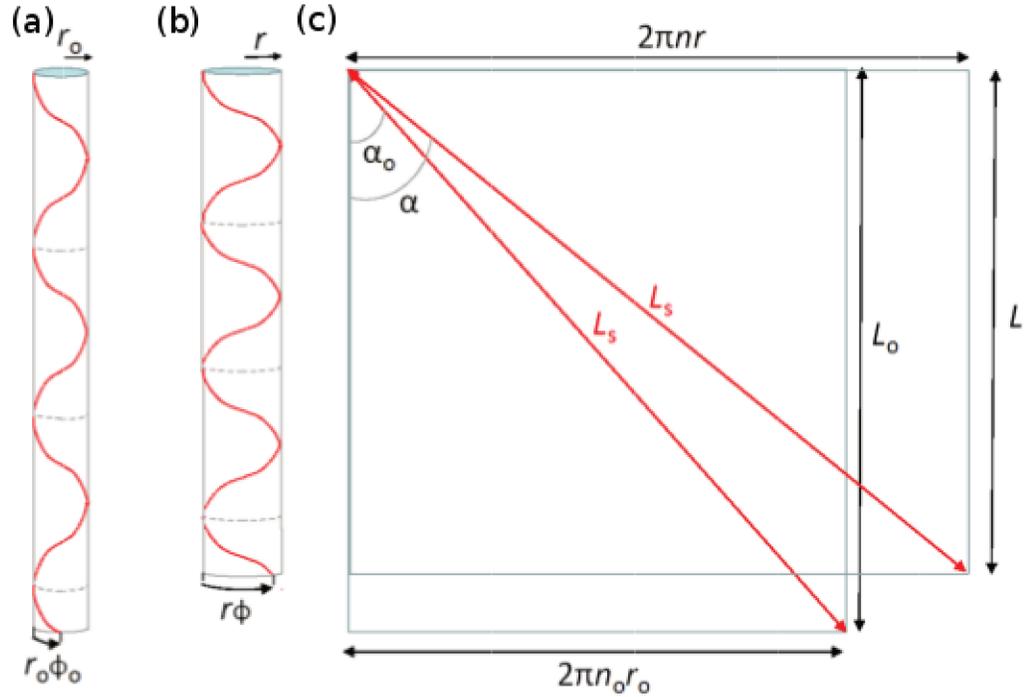


Figura 3.28: (a) e (b) Mostram uma fibra localizada na superfície do fio antes e depois da atuação. (c) Mostra a fibra desenrolada, fornecendo uma relação entre o ângulo de “bias” (α), o comprimento L e o raio r . Figura adaptada da referência [115].

Como o volume envolvido pela hélice é dado por $V = \pi r^2 L$, a razão entre o volume final e o inicial é dado por,

$$\frac{V}{V_0} = \frac{r^2 L}{r_0^2 L_0} = \frac{L}{L_0} \frac{(L_s^2 - L^2)}{(L_{s0}^2 - L_0^2)} \frac{n_0^2}{n^2}. \quad (3.1)$$

Em geral é considerado que o comprimento do fio que forma a hélice não varia de forma apreciável. A expressão (3.1) pode ser usada para obter um gráfico como o da figura 3.29(a). Se o fio estiver preso nas duas pontas, de modo que o número de voltas n_0 seja constante, a expressão pode ser

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

mais simplificada. Seja $\Delta = V/V_0$ e $\lambda = L/L_0$:

$$\Delta = \lambda \frac{(L_s^2 - L^2)}{L_0^2 \tan^2 \alpha_0}$$

ou,

$$\Delta \tan^2 \alpha_0 = \lambda(\sec^2 \alpha_0 - \lambda^2)$$

ou ainda,

$$-\lambda^3 + \lambda \sec^2 \alpha_0 - \Delta \tan^2 \alpha_0 = 0. \quad (3.2)$$

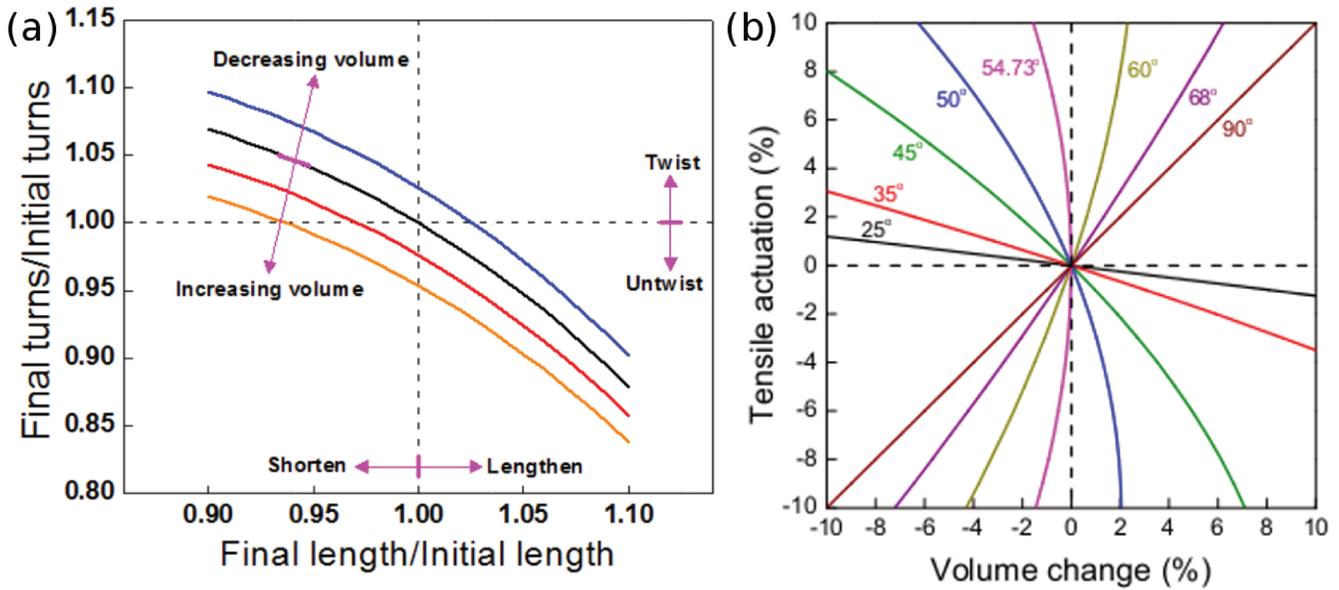


Figura 3.29: (a) Figura adaptada da referência [115]. Deste gráfico, pode-se observar que se o volume aumenta e o comprimento é mantido fixo, ocorre uma redução do número de voltas (“untwist”) e se o volume aumenta e o número de voltas é mantido fixo ocorre uma redução do comprimento. Um ângulo de “bias” de 40° foi usado nesta figura. (b) Gráfico em que é considerado que o número de voltas é mantido fixo, mostrando que para ângulos de “bias” menores que $\sim 55^\circ$, um aumento de volume é acompanhado de uma redução do comprimento do fio. Nos experimentos, α é sempre menor que 50° .

3.5. ATUADORES DE TENSÃO E TORÇÃO BASEADOS EM FIOS DE CNT

Nos cálculos acima as relações (5) e (1) foram usadas. A partir da expressão (3.2), dada uma variação de volume Δ e um ângulo de “bias” inicial α_0 , é possível encontrar a variação do comprimento λ e obter um gráfico como o 3.29(b).

Esses cálculos mostram que o comprimento de uma hélice e o volume que esta envolve estão relacionados e que, para certos valores do ângulo de bias, a única maneira de aumentar o volume envolvido é reduzindo o comprimento L . Em outras palavras, se a geometria das fibras é helicoidal um aumento no volume do fio pode ser transformado em uma atuação tênsil.

3.5.2 Estudo sobre a Variação da Atuação Torsional com o Aumento do Diâmetro

Embora os fios de CNT tenham desempenho muito superior à fios usuais, devido a seu pequeno diâmetro (os fios mais grossos têm um diâmetro de $200 \mu\text{m}$), o peso máximo que eles podem levantar é da ordem de dezenas de gramas. Da mesma forma, embora o torque específico seja superior ao de motores elétricos grandes, quando se multiplica este pela massa do fio, o torque obtido é relativamente pequeno. Uma questão a ser respondida é se o desempenho desses fios de CNT permaneceria superior caso seu diâmetro fosse da mesma ordem de grandeza de fios usuais. A resposta para a atuação tênsil pode ser encontrada através da análise da equação (3.2), que mostra que para um fio cujas duas pontas estão presas a contração obtida independe do diâmetro.

Se o comprimento L for mantido fixo, a equação (3.1) parece sugerir que a atuação torsional também deveria escalar bem para fios de diâmetro maior; isto não é verdade e, como será mostrado nesta seção, a rotação por milímetro obtida para um fio que atua deve ser proporcional à $1/d$, onde d é o diâmetro. A figura 3.30 mostra alguns dos modelos utilizados. As simulações foram realizadas usando o método dos elementos finitos usando o pacote COMSOL [116]. O fio foi modelado como um compósito, e foi utilizada uma matriz de polietileno (devido a seu alto coeficiente de expansão térmica) e algumas fibras de reforço de aço. Se a rotação por milímetro de fio obtida por este

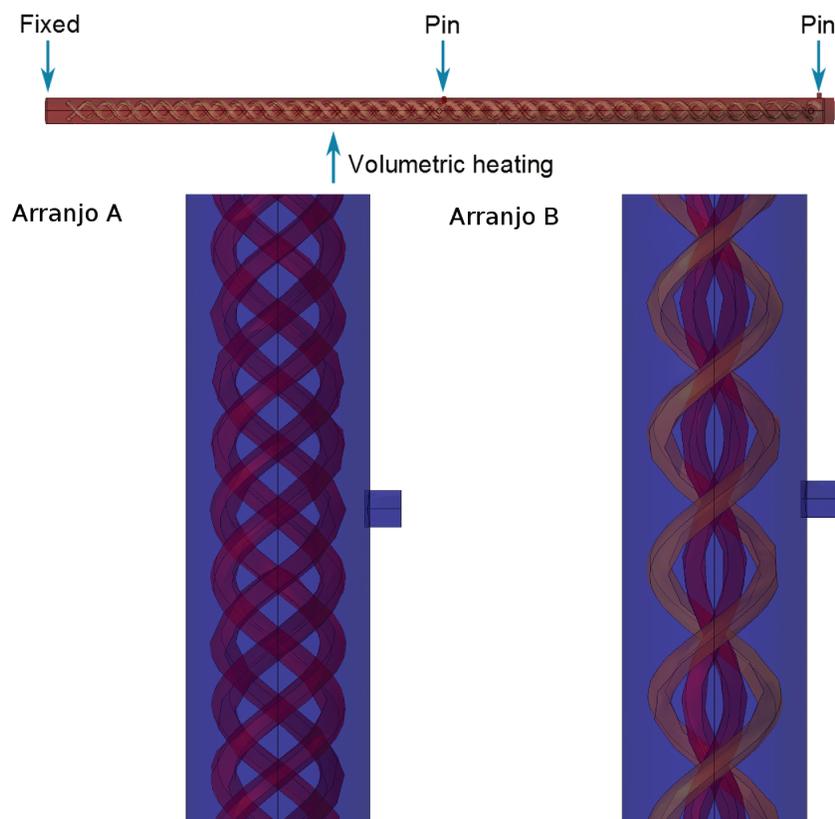


Figura 3.30: Modelos utilizados para testar como a rotação por milímetro variava com o aumento do diâmetro. Modelos com, (a) duas hélices; (b) quatro hélices; (c) 4 hélices arranjadas em duas camadas. Os valores de rotação/mm dependem do modelo usado, mas a dependência com o diâmetro é a mesma para todos os casos.

modelo fosse pequena, isto seria uma boa indicação de que importa qual o material que forma o fio; similarmente, se a rotação escalasse bem com o diâmetro isto seria uma indicação de que o escalamento também poderia ser bom para os fios de CNT. Como mostrado na figura 3.30, diferentes arranjos helicoidais foram testados, os fios eram atuados com o uso de um aquecimento volumétrico, a extremidade esquerda do fio foi mantida fixa e pinos foram adicionados ao modelo para que a rotação pudesse ser facilmente medida.

Como pode ser visto nos instantâneos mostrados na figura 3.31, embora este modelo seja simples,

3.5. ATUADORES DE TENSÃO E TORÇÃO BASEADOS EM FIOS DE CNT

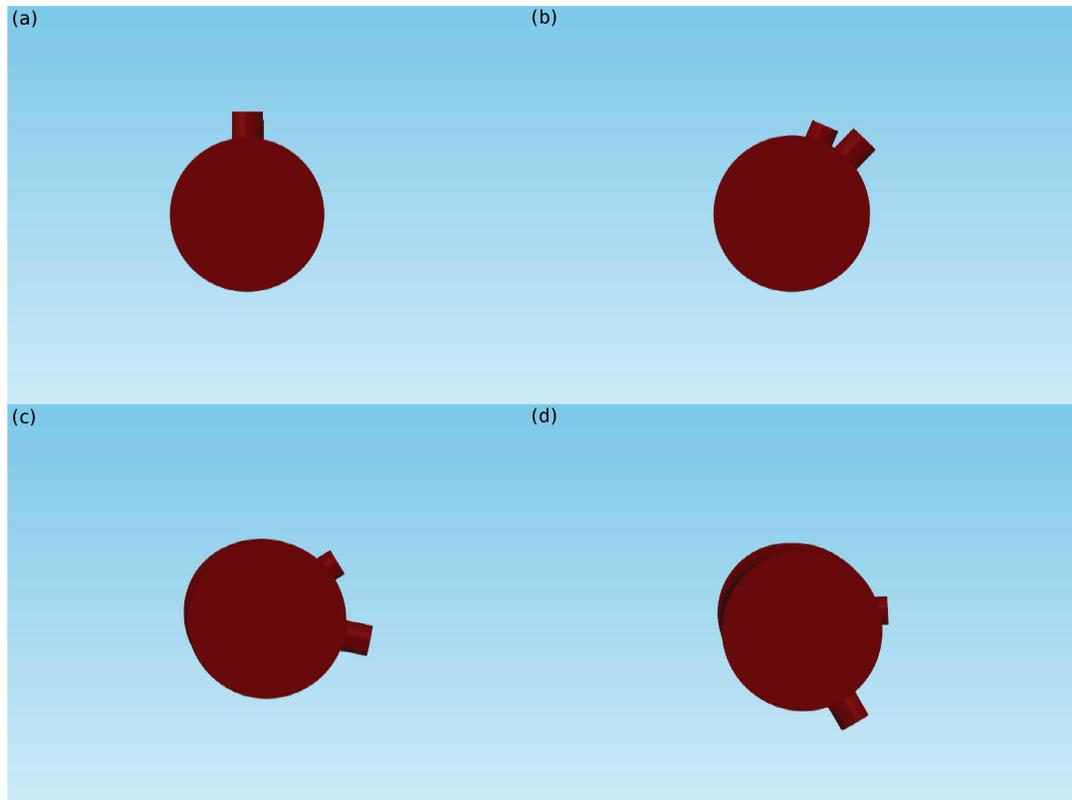


Figura 3.31: Resultados de uma dinâmica realizada com o método dos elementos finitos. Uma taxa de calor é adicionada por todo volume do fio no tempo $t=0$, e a medida que o sistema evolui no tempo isto causa um aumento no volume do fio, o que o leva a rotacionar. (a), (b), (c) e (d) correspondem a diferentes instantes de tempo.

ele captura os elementos essenciais da atuação torsional, pois possui um elemento que aumenta de volume e outro que possui geometria helicoidal. Porém, os resultados obtidos mostram que este possui duas falhas importantes: (i) a rotação/mm obtida depende do número e do arranjo de fibras utilizado e (ii) o comprimento do fio aumenta durante a atuação. Ambas estão provavelmente ligadas ao pequeno número de fibras helicoidais utilizadas no modelo. Foram usadas no máximo 8 fibras, devido ao aumento da complexidade da malha de elementos finitos com o aumento do número de fibras - enquanto isto, um fio de CNT real é formado por milhões de fibras, conforme mostrado na figura 3.27(a).

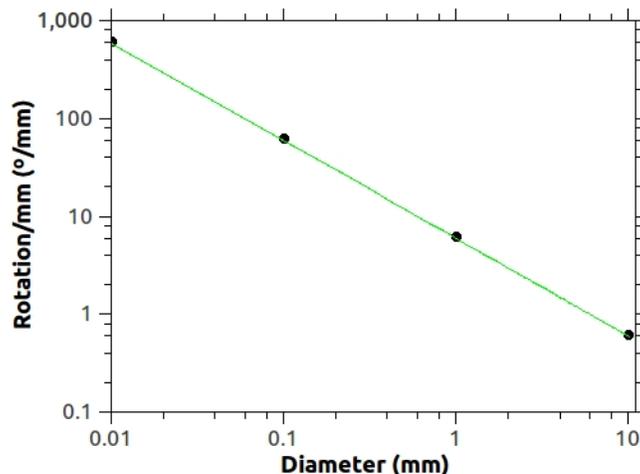


Figura 3.32: Resultados de rotação/mm em função do diâmetro do fio utilizado.

Os resultados obtidos para um modelo com duas fibras estão mostrados na figura 3.32. Para diâmetros de fio suficientemente pequenos e aumentos de volume de até 30% foram observadas rotações de 600°/mm, um valor superior aos ~100°/mm medidos experimentalmente, o que indica que o material do fio em si não é importante para obter grandes valores de rotação/mm. Além disso, a rotação/mm se mostrou inversamente proporcional ao diâmetro neste modelo. Em termos do modelo de uma hélice, a explicação para este resultado pode ser obtida invertendo a equação para a $\tan \alpha$ da seção anterior,

$$T = \frac{\tan \alpha}{2\pi r}. \quad (3.3)$$

O número de voltas por metro de fio é inversamente proporcional ao raio do fio, logo n_0 é menor para fios de maior diâmetro. Isolando n na equação 3.1, vemos que o número de voltas n do fio atuado é proporcional a n_0

$$n = \left(\frac{V_0}{V} \frac{L}{L_0} \frac{(L_s^2 - L^2)}{(L_{s0}^2 - L_0^2)} \right)^{1/2} \times n_0, \quad (3.4)$$

e portanto a variação no número de voltas entre o estado atuado e o inicial, que é a origem da rotação do fio, também é proporcional a n_0 . Embora não existam medidas de rotação/mm *versus* diâmetro, o número de voltas/m necessário para se obter experimentalmente um dado ângulo de

3.5. ATUADORES DE TENSÃO E TORÇÃO BASEADOS EM FIOS DE CNT

“bias” é menor para fios de diâmetro maior. Por outro lado, conforme dito anteriormente, os resultados da atuação tênsil não devem degradar à medida que o diâmetro aumenta, e se fios de CNT de grande diâmetro forem obtidos, eles provavelmente serão mais úteis em aplicações tênsis.

3.5.3 Estudo sobre a Possível Conversão de “Twist” em “Writhe” em Fios Supertorcidos

A possibilidade de que a amplificação da contração obtida para fios “coiled” se devia à formação de novas voltas no fio foi sugerida por vídeos obtidos durante a atuação; instantâneos de um destes experimentos estão mostrados na figura 3.33.



Figura 3.33: Instantâneos de um experimento de atuação. Note que uma volta parece ter sido adicionada entre o primeiro e o último quadro.

Em outras palavras, neste mecanismo a torção presente no fio (“twist”) se converteria em voltas de “coil” (“writhe”). Existem derivações matemáticas precisas para o “twist” e para o “writhe”, que não serão tratadas nesta tese, mas que podem ser obtidas nas referências [96, 117]. Uma visão qualitativa do que é “twist” e “writhe” pode ser obtida a partir da figura 3.34. Basicamente, quando “twist” é inserido no fio este fica mais torcido, enquanto que quando “writhe” é inserido no fio este fica mais dobrado.

Uma outra grandeza que pode ser definida é o “Linking Number”, que é definido como a soma do “twist” e do “writhe” [96]. Para uma curva fechada ou para um fio cujas duas pontas estão

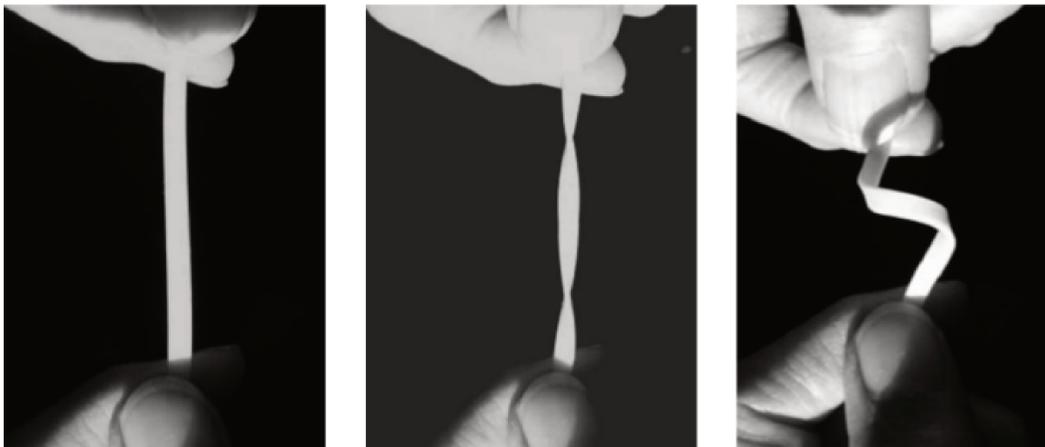


Figura 3.34: Figura adaptada da referência [118]. (a) Uma fita reta; (b) uma fita com “twist” e sem “writhe”; (c) uma fita com “writhe” e sem “twist”.

impedidas de rotacionar, este número é uma constante e, para o último caso em particular, é igual ao número de voltas inseridas no fio (o T da subseção 3.5.1).

De acordo com a teoria de elasticidade linear [48], é possível determinar a densidade de torção crítica (dada em radianos/m) que torna um fio reto instável, e que leva ao aparecimento de “writhe” neste fio:

$$\gamma_c = \frac{A}{S} \left(\frac{4\pi^2}{L^2} + \frac{4f}{A} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

Na expressão acima, f é a força de tensão aplicada no fio, L é o comprimento do fio, $A=EI$ onde E é o módulo de Young e I é o momento de inércia geométrico (esta grandeza já foi mencionada na seção 3.3), $S= \mu I_t$ onde μ é o módulo de cisalhamento e I_t é o momento de área para a torção ($I_t = 2I = \pi r^4/2$, para uma haste [97]). S controla o custo para torcer (e portanto para adicionar “twist”) enquanto que A controla o custo para dobrar o fio (e portanto adicionar “writhe”).

No exemplo mostrado na figura 3.34, “twist” é convertido em “writhe” a partir de uma redução na força de tensão aplicada, o que reduz o γ_c . Uma outra maneira de reduzir o γ_c e obter conversão de “twist” em “writhe” é reduzindo a razão A/S . O aumento de temperatura durante a atuação altera as propriedades elásticas do fio, e a ideia básica a ser testada era se esta variação reduziria

3.5. ATUADORES DE TENSÃO E TORÇÃO BASEADOS EM FIOS DE CNT

esta razão. Se a resposta fosse sim, este seria mais um indício de que a amplificação da contração observada no caso “coiled” era devido a conversão de “twist” em “writhe”.

Dos dois termos que existem no lado direito da expressão 3.5, o segundo é muito maior que o primeiro nas condições usadas nos experimentos de atuação - os dados usados foram obtidos diretamente com o grupo do Prof. Baughman e ainda não publicados. Desprezando o primeiro termo, e reescrevendo esta equação em termos das grandezas que são medidas (S e E), obtemos:

$$\gamma_c = \frac{d^2 \sqrt{\pi f E}}{4S}. \quad (3.6)$$

Quando a temperatura aumenta γ_c , S, E e d variam, e passam a ser γ'_c , S', E' e d'. A razão entre γ'_c e γ_c é dada por,

$$\frac{\gamma'_c}{\gamma_c} = \sqrt{\frac{E'}{E}} \left(\frac{d'}{d} \right)^2 \frac{S}{S'}. \quad (3.7)$$

Se $\gamma'_c/\gamma_c < 1$, a densidade crítica de torção cairia com o aumento da temperatura, o que apoiaria a ideia de que novas voltas estariam sendo formadas durante a atuação. Os valores de S, S', E, E', d e d' foram medidos experimentalmente (ver a figura 3.35).

Para o caso de um fio puro, as seguintes variações foram medidas:

- Para $T'=200$ °C, $E'/E=0,92$;
- Existem dois conjuntos de dados para a variação de S. No conjunto mostrado no quadro 3.35(c) $S'/S=1,13$ para $T'=1.500$ °C e no mostrado no quadro 3.35(d) $S'/S=0,807$ para $T'=190$ °C;
- d pode ser considerado constante para variações de temperatura de ~ 200 °C.

Para o caso puro, o critério $\gamma'_c/\gamma_c < 1$ é satisfeito se os dados de variação de S mostrados no quadro 3.35(c) são usados e não é satisfeito se os dados mostrados no quadro 3.35(d) são usados.

Para o caso de um fio infiltrado, as seguintes variações foram medidas:

- Se $T'=160$ °C, a curva que apresenta a maior queda no módulo de Young apresenta uma razão $E'/E=0,311$;

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

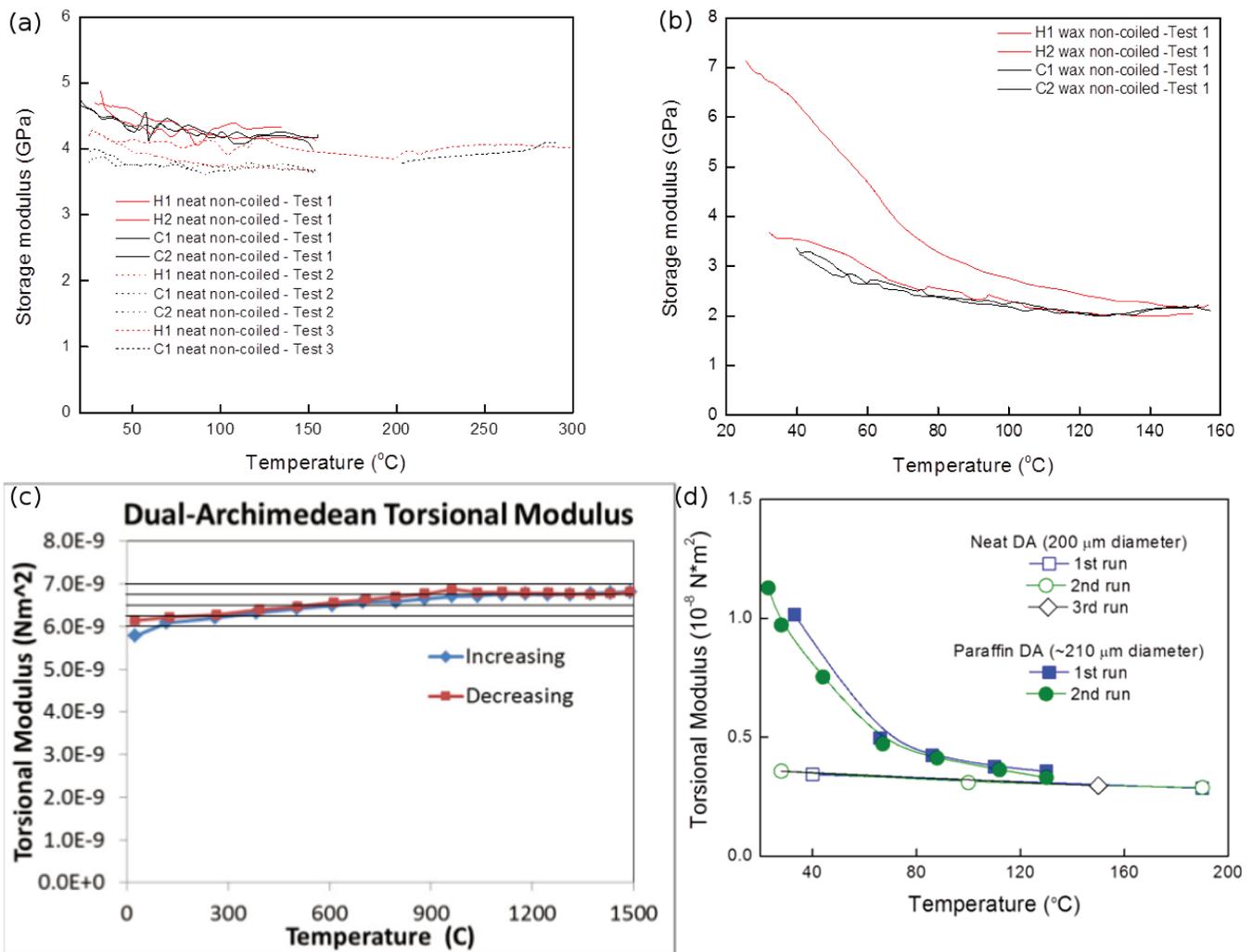


Figura 3.35: (a), (b) Dados experimentais para a variação do módulo de Young. (c), (d) Dados experimentais para a variação do módulo torcional (S). Os dados mostrados em (d) podem ser encontrados em [18]. Os outros dados foram obtidos diretamente com o grupo do Prof. Baughman e ainda não foram publicados.

- Se $T'=130$ °C, $S'/S=0,294$;
- Tipicamente, $d'/d=1,04$.

Mesmo se for usada a maior queda no módulo de Young, ainda assim $\gamma'_c/\gamma_c > 1$ e o critério para conversão de “twist” em “writhe” não é satisfeito.

3.5. ATUADORES DE TENSÃO E TORÇÃO BASEADOS EM FIOS DE CNT

Em especial para o caso infiltrado, os resultados da análise acima sugerem que não deve haver conversão de “twist” para “writhe” - novas voltas não deveriam estar sendo formadas durante a atuação. Em medidas posteriores, o número total de voltas antes e depois da atuação foi contado, e de fato não foi observada a formação de voltas. Até o momento, ainda não foi encontrada uma explicação para a origem da amplificação da contração observada no caso “coiled”.

Conclusões e Perspectivas

A modelagem de nanoestruturas apresenta desafios variados, e diversas ferramentas computacionais foram desenvolvidas para tratar estes problemas com diferentes graus de precisão e de custo computacional. Durante o doutorado, o estudante trabalhou com quatro métodos diferentes: funcional da densidade, campo de força reativo ReaxFF, campo de força não reativo CHARMM e elementos finitos. Dado um problema, a precisão que se pretendia alcançar e o número de átomos necessários para se construir um modelo representativo determinavam o método a ser utilizado. Seguindo este procedimento, cinco projetos foram desenvolvidos ao longo do doutorado, cujas principais conclusões são:

1. Usando DFT, foi mostrado que é possível obter o Carbono Bifenileno (BPC) a partir da completa dehidrogenação do grafeno poroso. O BPC possui um gap intrínseco de 0,8 eV, massas efetivas de elétrons e de buracos relativamente pequenas ($m_e^*/m_e = 0,26$ e $m_h^*/m_e = 0,33$) e seu orbital cristalino ocupado mais alto é delocalizado. Suas propriedades eletrônicas o tornam um bom candidato para aplicações em eletrônica e a rota proposta para a síntese é plausível, dado que já foi demonstrado experimentalmente que é possível dehidrogenar

materiais seletivamente.

2. Dinâmicas realizadas usando o ReaxFF mostraram que a taxa de oxidação de um grafino depende bastante do tipo: o alfa é rapidamente oxidado, o beta é oxidado a uma taxa moderada e o gama se mostrou resistente à oxidação. Também foi observado que carbonos sp são oxidados preferencialmente. Os grafinos podem apresentar propriedades interessantes, como cones de Dirac assimétricos, mas a oxidação das folhas deve alterar estas propriedades; dos grafinos estudados, possivelmente apenas o gama não seria oxidado em condições ambientes. O grafino alfa é oxidado rapidamente porque possui anéis de carbono grandes com 18 átomos, que permitem que um átomo de oxigênio alcance a superfície sem passar por nenhuma barreira de potencial, aonde fica aprisionado por interações de van der Waals (vdW). Curiosamente, este mecanismo poderia ser usado para armazenar gases na superfície deste grafino, desde que reações não ocorressem.
3. Dinâmicas realizadas usando o CHARMM mostraram que os ingredientes necessários para formar uma serpentina são: um substrato com batentes, um tubo longo e alguma força que empurre o tubo para frente, de modo que a parte suspensa se mantenha à frente da parte que está próxima do substrato. Durante o processo de formação, foi observado que a partícula catalisadora pode desempenhar um papel durante o processo de síntese, reduzindo as oscilações da extremidade livre e permitindo a formação de serpentinas mais uniformes. A análise da tensão de estruturas formadas indica que esta não é alta mesmo nas regiões curvas do tubo, o que sugere que estas estruturas são mecanicamente estáveis.
4. Dinâmicas realizadas usando o CHARMM mostram que, ao contrário do que havia sido suposto, CNTs que estão em uma floresta são separados por deslizamento e não por esfoliamento. Foi observado que durante o puxamento os “bundles” conectores de menor diâmetro atraem uns aos outros, o que está de acordo com propostas anteriores na literatura. Um segundo

papel observado, que ainda não havia sido descrito, é que conectores podem atrair bundles maiores adjacentes e fazer com que estes entrem em contato. Nas simulações, este último papel mostrou ser o mais importante para a formação de fibras. Também foi observado que tubos perfeitos deslizam facilmente, o que está de acordo com medidas experimentais, de modo que algum grau de carbono amorfo ou de defeitos pode tornar a superfície do tubo mais rugosa e facilitar a formação de fios e dificultar sua ruptura sob tensão. Em excesso, porém, é conhecido experimentalmente que o carbono amorfo reduz a área de contato entre os “bundles” e impede a formação de fios.

5. Um modelo baseado em elementos finitos foi usado para estudar se a atuação torcional dos fios de CNT deveria escalonar bem à medida que o diâmetro do fio aumentasse; o modelo indica que isto não deve ocorrer. Resultados de elasticidade linear também foram combinados com dados experimentais para testar se um mecanismo proposto para conversão de “twist” em “writhe” em fios supertorcidos era plausível teoricamente. Os resultados obtidos indicaram que esta conversão não deveria ocorrer, o que foi verificado por experimentos posteriores.

Com o auxílio das técnicas estudadas muitos problemas podem ser tratados e, graças à constante evolução de máquinas e de algoritmos, problemas mais complexos poderão ser tratados futuramente. A figura 4.1(a) mostra uma simulação realizada no cluster Planck, adquirido a pouco tempo pelo IFGW, usando o pacote de simulação LAMMPS. Utilizando 120 processadores e mais de 300 GB de memória RAM foi possível realizar um “benchmark” contendo 1 bilhão de átomos com um potencial simplificado, que só leva em conta interações de van der Waals. Exemplos mais impressionantes podem ser encontrados na literatura: simulações com 1 trilhão de átomos já foram realizadas com um potencial de Lennard-Jones (ver a figura 4.1(b)) e 1,4 milhão de átomos foram simulados usando DFT (ver a figura 4.1(c)). Para obter tais resultados, supercomputadores e algoritmos customizados foram necessários.

(a) Loop time of 917.192 on 120 procs for 100 steps with
1048576000 atoms

Pair time (%) = 715.312 (77.9894)
Neigh time (%) = 76.4417 (8.33432)
Comm time (%) = 65.4798 (7.13916)
Outpt time (%) = 0.405514 (0.0442126)
Other time (%) = 59.5528 (6.49296)

**(b) TRILLION-ATOM MOLECULAR DYNAMICS
BECOMES A REALITY**

TIMOTHY C. GERMANN* and KAI KADAU†

Theoretical Division, Los Alamos National Laboratory

Los Alamos, New Mexico 87545, USA

**teq@lanl.gov*

†kkadau@lanl.gov

Received 5 September 2008

Accepted 6 September 2008

**(c) A divide-and-conquer/cellular-decomposition framework for
million-to-billion atom simulations of chemical reactions**

Aiichiro Nakano ^{a,*}, Rajiv K. Kalia ^a, Ken-ichi Nomura ^a, Ashish Sharma ^a,
Priya Vashishta ^d, Fuyuki Shimojo ^{a,b}, Adri C.T. van Duin ^c,
William A. Goddard ^c, Rupak Biswas ^d, Deepak Srivastava ^d

^a *Laboratory for Advanced Computing and Simulations, Department of Computer Science, Department of Physics & Astronomy,
Department of Chemical Engineering & Materials Science, University of Southern California, Los Angeles, CA 90089-0242, USA*

^b *Department of Physics, Kanazawa University, Kanazawa 920-8535, Japan*

^c *Materials and Process Simulation Center, Division of Chemistry and Chemical Engineering, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125, USA*

^d *NASA Advanced Supercomputing (NAS) Division, NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035, USA*

Received 22 February 2006; accepted 21 April 2006

Figura 4.1: (a) Parte de um log de um cálculo em que 1 bilhão de átomos foram simulados com um potencial de Lennard-Jones. O tempo mostrado está em segundos ($t \sim 15$ minutos). Títulos de artigos em que 1 trilhão de átomos foram simulados usando um potencial de Lennard-Jones [119] e 1.4 milhão de átomos foram simulados usando DFT (total de graus de liberdade: 0.12 trilhão) [120].

De um ponto de vista prático, simulações com bilhões de átomos (ou com milhões no DFT) ainda não são uma realidade, uma vez que um aumento no tamanho do sistema em geral acarreta um aumento no tempo de simulação (ver a seção 2.3), o que acaba tornando o custo computacional deste tipo de simulação proibitivo. Outros desafios surgem nesta escala: com 1 bilhão de átomos, cada quadro de trajetória requer 25 GB para ser armazenado. Consequentemente, quantidades massivas de memória RAM se tornam necessárias para visualizar o sistema, o que também torna difícil construir as estruturas iniciais. Entretanto, simulações com mais de 10 milhões de átomos

CAPÍTULO 4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

usando o CHARMM são factíveis em clusters como a Planck. Há apenas dois anos as simulações mostradas na seção 3.4 (contendo 2,2 milhões de átomos) estavam no limite do que podia ser tratado em nosso grupo.

Outra perspectiva é combinar os métodos aprendidos durante o doutorado, em uma abordagem que é conhecida como de multi-escala. Existem duas vertentes deste método [121]. Na primeira, mencionada na introdução e conhecida como hierárquica, modelos em várias escalas são construídos para o mesmo sistema, e informações são passadas das escalas menores para as maiores. No método “coarse grained” [121], por exemplo, moléculas são substituídas por superátomos que representam dois ou mais átomos reais, e a interação entre os superátomos é parametrizada usando cálculos atomísticos. A outra vertente, conhecida como concomitante [121], consiste em dividir um modelo em partes, que são tratadas com métodos diferentes mas que podem se comunicar em tempo real. Por exemplo, uma parte do modelo pode ser tratada com o CHARMM e outra com o ReaxFF, ou ainda parte do sistema pode ser tratada atomisticamente enquanto que outra parte é tratada com o método dos elementos finitos.

O aumento da eficiência de algoritmos e da capacidade de processamento de clusters e GPUs, combinada com o surgimento de variados métodos multi-escala, faz com que cada vez mais problemas e escalas sejam acessíveis a simulações - e esta é uma tendência que, ao menos no curto prazo, deve continuar.

Referências Bibliográficas

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva e A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [3] <http://apps.webofknowledge.com/>. Acessado em 18/11/2013.
- [4] M. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly e R. S. Ruoff, *Science* **287**, 637 (2000).
- [5] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar e J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
- [6] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson e H. Dai, *Nano Letters* **6**, 96 (2006).
- [7] S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, W. Cai, A. A. Balandin e R. S. Ruoff, *Nature Materials* **11**, 203 (2012).
- [8] R. Murali, Y. Yang, K. Brenner, T. Beck e J. D. Meindl, *Applied Physics Letters* **94**, 243114 (2009).
- [9] P.-C. Wang e R. G. Filippi, *Applied Physics Letters* **78**, 3598 (2001).
- [10] Y. Yao, X. Dai, C. Feng, J. Zhang, X. Liang, L. Ding, W. Choi, J. Choi, J. M. Kim e Z. Liu, *Advanced Materials* **21**, 4158 (2009).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [11] A. K. Geim, *Science* **324**, 1530 (2009).
- [12] A. Jorio, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties e Applications*, Editora Wiley (2008).
- [13] M. Zhang, K. R. Atkinson e R. H. Baughman, *Science* **306**, 1358 (2004).
- [14] M. Xu, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura e K. Hata, *Science* **330**, 1364 (2010).
- [15] K. H. Kim, Y. Oh e M. F. Islam, *Nature Nanotechnology* **7**, 562 (2012).
- [16] S. W. Hong, F. Du, W. Lan, S. Kim, H. Kim e J. A. Rogers, *Advanced Materials* **23**, 3821 (2011).
- [17] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman e A. J. Hart, *Science* **339**, 535 (2013).
- [18] M. D. Lima, N. Li, M. J. de Andrade, S. Fang, J. Oh, G. M. Spinks, M. E. Kozlov, C. S. Haines, D. Suh, J. Foroughi, S. J. Kim, Y. Chen, T. Ware, M. K. Shin, L. D. Machado, A. F. Fonseca, J. D. W. Madden, W. E. Voit, D. S. Galvão e R. H. Baughman, *Science* **338**, 928 (2012).
- [19] L. Dai, D. W. Chang, J. Baek e W. Lu, *Small* **8**, 1130 (2012).
- [20] J. M. Lee, J. S. Park, S. H. Lee, H. Kim, S. Yoo e S. O. Kim, *Advanced Materials* **23**, 629 (2011).
- [21] T. Han, Y. Lee, M. Choi, S. Woo, S. Bae, B. H. Hong, J. Ahn e T. Lee, *Nature Photonics* **6**, 105 (2012).
- [22] D. Malko, C. Neiss, F. Viñes e A. Görling, *Physical Review Letters* **108**, 086804 (2012).
- [23] R. H. Baughman, H. Eckhardt e M. Kertesz, *Journal of Chemical Physics* **87**, 6687 (1987).
- [24] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman e M. S. Strano, *Nature Nanotechnology* **7**, 699 (2012).

- [25] T. Mirfakhrai, J. Oh, M. Kozlov, S. Fang, M. Zhang, R. H. Baughman e J. D. W. Madden, *Journal of the Electrochemical Society* **156**, K97 (2009).
- [26] M. J. Buehler e T. Ackbarow, *Materials Today* **10**, 46 (2007).
- [27] J. M. Romo-Herrera, M. Terrones, H. Terrones, S. Dag e V. Meunier, *Nano Letters* **7**, 570 (2007).
- [28] K. Capelle, arXiv:cond-mat/0211443v5 (2006).
- [29] P. Hohenberg e W. Kohn, *Physical Review* **136**, B 864 (1964).
- [30] S. D. Schwartz, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics* (2000).
- [31] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (2004).
- [32] <http://www-theor.ch.cam.ac.uk/people/ross/thesis/node38.html>. Acessado em 18/11/2013.
- [33] W. Kohn e L. J. Sham, *Physical Review* **140**, A 1133 (1965).
- [34] K. Burke, *The ABC of DFT* (2007).
- [35] A. D. Becke, *Physical Review A* **38**, 3098 (1988).
- [36] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Physical Review B* **37**, 785 (1988).
- [37] http://www.ifm.liu.se/compchem/msi/doc/life/insight2K/dmol/2_Theory.html. Acessado em 18/11/2013.
- [38] B. Delley, *Journal of Chemical Physics* **92**, 508 (1990).
- [39] <http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/group/GRADUATE/dft.html>. Acessado em 18/11/2013.
- [40] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [41] B. Delley, *Journal of Chemical Physics* **113**, 7756 (2000).
- [42] http://en.wikipedia.org/wiki/Semi-empirical_quantum_chemistry_method. Acessado em 18/11/2013.
- [43] D. W. Brenner, *Physical Review B* **42**, 9458 (1990).
- [44] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant e W. A. Goddard III, *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 9396 (2001).
- [45] K. Chenoweth, A. C. T. van Duin e W. A. Goddard III, *Journal of Physical Chemistry A* **112**, 1040 (2008).
- [46] A. Strachan, A. C. T. van Duin, D. Chakraborty, S. Dasgupta e W. A. Goddard III, *Physical Review Letters* **91**, 098301 (2003).
- [47] M. Vedadi, A. Choubey, K. Nomura, R. K. Kalia, A. Nakano e P. Vashishta, *Physical Review Letters* **105**, 014503 (2010).
- [48] A. E. H. Love, *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity* (1906).
- [49] J. Tersoff, *Physical Review B* **37**, 6991 (1988).
- [50] F. H. Stillinger e T. A. Weber, *Physical Review B* **31**, 5262 (1985).
- [51] W. D. Mattson and B. M. Rice, *Multi-Million Atom Molecular Dynamics Simulations of Shocked Materials*
- [52] P. L. Freddolino, A. S. Arkhipov, S. B. Larson, A. McPherson e K. Schulten, *Structure* **14**, 437 (2006).
- [53] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olsfson, D. J. States, S. Swaminathan e M. Karplus, *Journal of Computational Chemistry* **4**, 187 (1983).

- [54] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kalé e K. Schulten, *Journal of Computational Chemistry* **26**, 1781 (2005).
- [55] S. Plimpton, *Journal of Computational Physics* **117**, 1 (1995).
- [56] J. E. Stone, J. C. Phillips, P. L. Freddolino, D. J. Hardy, L. G. Trabuco e K. Schulten, *Journal of Computational Chemistry* **28**, 2618 (2007).
- [57] http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/publications/LCI08_Phillips.pdf
- [58] <http://lammmps.sandia.gov/>. Acessado em 18/11/2013.
- [59] H. Chen, I. Hagiwara, T. Huang e D. Zhang, *Synthetic Metals* **155**, 652 (2005).
- [60] http://en.wikipedia.org/wiki/Intel_QuickPath_Interconnect. Acessado em 18/11/2013.
- [61] http://en.wikipedia.org/wiki/Hard_disk_drive#Data_transfer_rate. Acessado em 18/11/2013.
- [62] <http://en.wikipedia.org/wiki/FLOPS>. Acessado em 18/11/2013.
- [63] G. R. Buchanan, *Theory and Problems of Finite Element Analysis* 1994.
- [64] T. J. R. Hughes, *The Finite Element Method: Linear Static and Dynamic Finite Element Analysis* 2000.
- [65] M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Gröning, P. Gröning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Müllen e R. Fasel, *Chemical Communications* **45**, 6865 (2009).
- [66] X. Zhang, K. Jiang, C. Feng, P. Liu, L. Zhang, J. Kong, T. Zhang, Q. Li e S. Fan, *Advanced Materials* **18**, 1505 (2006).
- [67] N. Geblinger, A. Ismach e E. Joselevich, *Nature Nanotechnology* **3**, 195 (2008).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [68] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov e A. K. Geim, *Review of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- [69] F. Withers, M. Dubois e A. K. Savchenko, *Physical Review B* **82**, 073403 (2010).
- [70] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang e P. Kim, *Physical Review Letters* **98**, 206805 (2007).
- [71] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto e N. M. R. Peres, *Physical Review B* **80**, 045401 (2009).
- [72] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari e G. D. Barber, *Physical Review B* **75**, 153401 (2007).
- [73] K. Lian, Y. Ji, X. Li, M. Jin, D. Ding e Y. Luo, *Journal of Physical Chemistry C* **117**, 6049 (2013).
- [74] D. W. Boukhvalov e M. I. Katsnelson, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 344205 (2009).
- [75] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert e R. Kaschner, *Physical Review B* **51**, 12947 (1995).
- [76] S. Blankenburg, M. Bieri, R. Fasel, K. Müllen, C. A. Pignedoli e D. Passerone, *Small* **6**, 2266 (2010).
- [77] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics* (1976).
- [78] G. Brunetto, P. A. S. Autreto, L. D. Machado, B. I. Santos, R. P. B. dos Santos e D. S. Galvão, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 12810 (2012).
- [79] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai e G. Seifert, *Physical Review B* **58**, 7260 (1998).
- [80] <http://www.dftb.org/>. Acessado em 18/11/2013.

- [81] B. Delley, *International Journal of Quantum Chemistry* **69**, 423 (1998).
- [82] M. Treier, C. A. Pignedoli, T. Laino, R. Rieger, K. Müllen, D. Passerone e R. Fasel, *Nature Chemistry* **3**, 61 (2010).
- [83] D. Malko, C. Neiss, F. Vines e A. Görling, *Physical Review Letters* **108**, 086804 (2012).
- [84] D. Malko, C. Neiss e A. Görling, *Physical Review B* **86**, 045443 (2012).
- [85] G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li e D. Zhu, *Chemical Communications* **46**, 3256 (2010).
- [86] V. R. Coluci, S. F. Braga, S. B. Legoas, D. S. Galvão e R. H. Baughman, *Physical Review B* **68**, 035430.
- [87] L. D. Machado, P. A. S. Autreto e D. S. Galvão, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1549**, Symposium P - Carbon Functional Nanomaterials, Graphene and Related Nanostructures (2013).
- [88] Md. Z. Hossain, J. E. Johns, K. H. Bevan, H. J. Karmel, Y. T. Liang, S. Yoshimoto, K. Mukai, T. Koitaya, J. Yoshinobu, M. Kawai, A. M. Lear, L. L. Kesmodel, S. L. Tait e M. C. Hersam, *Nature Chemistry* **4**, 305 (2012).
- [89] B. D. Jensen, A. Bandyopadhyay, K. E. Wise e G. M. Odegard, *Journal of Chemical Theory and Computation* **8**, 3003 (2012).
- [90] G. J. Martyna, M. L. Klein e M. Tuckerman, *Journal of Chemical Physics* **97**, 2635 (1992).
- [91] J. S. Soares, A. P. M. Barboza, P. T. Araujo, N. M. B. Neto, D. Nakabayashi, N. Shadmi, T. S. Yarden, A. Ismach, N. Geblinger, E. Joselevich, C. Vilani, L. G. Cançado, L. Novotny, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, B. R. A. Neves, M. S. C. Mazzoni e A. Jorio, *Nano Letters* **10**, 5043 (2010).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [92] S. Jeon, C. Lee, J. Tang, J. Hone e C. Nuckols, *Nano Research* **1**, 427 (2008).
- [93] J. Huang e W. Choi, *Nanotechnology* **19**, 505601 (2008).
- [94] L. D. Machado, S. B. Legoas, J. S. Soares, N. Shadmi, A. Jorio, E. Joselevich e D. S. Galvão, *Physical Review Letters* **110**, 105502 (2013).
- [95] M. E. Tuckerman, *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulations* (2010).
- [96] F. B. Fuller, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **68**, 815 (1971).
- [97] http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_area_moments_of_inertia. Acessado em 18/11/2013.
- [98] Q. Lu e B. Bhattacharya, *Nanotechnology* **16**, 555 (2005).
- [99] K. Jiang, Q. Li e S. Fan, *Nature* **419**, 801 (2002).
- [100] K. Liu, Y. Sun, X. Lin, R. Zhou, J. Wang, S. Fan e K. Jiang, *ACS Nano* **10**, 5827 (2010).
- [101] M. D. Lima, S. Fang, X. Lepró, C. Lewis, R. Ovalle-Robles, J. Carretero-González, E. Castillo-Martinez, M. E. Kozlov, J. Oh, N. Rawat, C. S. Haines, M. H. Haque, V. Aare, S. Stoughton, A. A. Zakhidov e R. H. Baughman, *Science* **331**, 51 (2011).
- [102] J. A. Lee, M. K. Shin, S. H. Kim, H. U. Cho, G. M. Spkinks, G. G. Wallace, M. D. Lima, X. Lepró, M. E. Kozlov, R. H. Baughman e S. J. Kim, *Nature Communications* **4**, 1970 (2013).
- [103] A. F. Gilvaei, K. Hirahara e Y. Nakayama, *Carbon* **49**, 4928 (2011).
- [104] Q. Li, X. Zhang, R. F. DePaula, L. Zheng, Y. Zhao, L. Stan, T. G. Holesinger, P. N. Arendt, D. E. Peterson e Y. T. Zhu, *Advanced Materials* **18**, 3160 (2006).
- [105] J. M. Marulanda, *Electronic Properties of Carbon Nanotubes* (2011).

- [106] I. H. Lee, G. H. Han, S. J. Chae, J. J. Bae, E. S. Kim, S. M. Kim, T. H. Kim, H. Jeong, Y. H. Lee, *Nano* **5**, 31 (2010).
- [107] K. Liu, Y. Sun, L. Chen, C. Feng, X. Feng, K. Jiang, Y. Zhao e S. Fan, *Nano Letters* **8**, 700 (2008).
- [108] A. A. Kuznetsov, A. F. Fonseca, R. H. Baughman e A. A. Zakhidov, *ACS Nano* **5**, 985 (2011).
- [109] C. Zhu, C. Cheng, Y. H. He, L. Wang, T. L. Wong, K. K. Fung e N. Wang, *Carbon* **49**, 4996 (2011).
- [110] O. Suekane, A. Nagataki, H. Mori e Y. Nakayama, *Applied Physics Express* **1**, 064001 (2008).
- [111] J. J. Vilatela, J. A. Elliot e A. H. Windle, *ACS Nano* **5**, 1921 (2011).
- [112] Y. Hu, W. Chen, L. Lu, J. Liu e C. Chang, *ACS Nano* **4**, 3498 (2010).
- [113] L. Chen, C. Liu, C. Meng, C. Hu, J. Wang e S. Fan, *ACS Nano* **5**, 1588 (2011).
- [114] P. Miaudet, A. Derré, M. Maugey, C. Zakri, P. M. Piccione, R. Inoubli e P. Poulin, *Science* **318**, 1294 (2007).
- [115] J. Foroughi, G. M. Spinks, G. G. Wallace, J. Oh, M. E. Kozlov, S. Fang, T. Mirfakhrai, J. D. W. Madden, M. K. Shin e R. H. Baughman, *Science* **334**, 494 (2011).
- [116] <http://www.br.comsol.com/>. Acessado em 18/11/2013.
- [117] F. H. C. Crick, *Proceedings of the National Academy of Science* **73**, 2639 (1976).
- [118] R. Morris, *Free Flight Quarterly*, April 2011.
- [119] T. C. Germann e K. Kadau, *International Journal of Modern Physics C*, 1315 (2008).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [120] A. Nakano, R. V. Kalia, K. Nomura, A. Sharma, P. Vashishta, F. Shimojo, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard, R. Biswas e D. Srivastava, *Computational Materials Science* **38**, 642 (2007).
- [121] M. J. Buehler, *Atomistic Modeling of Materials Failure* (2008).

Trabalhos apresentados em Eventos Nacionais e Internacionais

Participar de congressos e compartilhar ideias é parte importante da atividade de pesquisa. Durante o doutorado participei de quatro congressos, incluindo uma apresentação oral em uma conferência internacional - os trabalhos apresentados nestes congressos estão descritos abaixo.

1. **L. D. Machado**, S. B. Legoas, J. S. Soares, N. Shadmi, A. Jorio, E. Joselevich e D. S. Galvao, *Insights from Molecular Dynamics on the Formation of Serpentine from Carbon Nanotubes*, **IV Encontro da Rede de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, Fortaleza, CE, 2010. (Poster)**
2. **L. D. Machado**, S. B. Legoas, J. S. Soares, N. Shadmi, A. Jorio, E. Joselevich e D. S. Galvao, *On The Formation of Carbon Nanotube Serpentine: Insights from Multi-Million Atom Molecular Dynamics Simulations*, **2010 Fall Meeting of Materials Research Society. Symposium C: Fundamentals of Low-Dimensional Carbon Nanomaterials, Boston, MA, Estados Unidos da América, 2010. (Poster)**

APÊNDICE A. TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS NACIONAIS E INTERNACIONAIS

3. **L. D. Machado**, E. Perim, M. D. Lima, M. J. de Andrade e D. S. Galvao, *The Formation Dynamics of Long Macroscopic Nanotube Yarns: A Modeling Approach*, **2012 Fall Meeting of Materials Research Society. Symposium W: Carbon Nanomaterials, Boston, MA, Estados Unidos da América, 2012. (Poster)**

4. **L. D. Machado**, P. A. S. Autreto, G. Brunetto e D. S. Galvao, *Graphyne Oxidation: Insights from a Reactive Molecular Dynamics Investigation*, **2013 Spring Meeting of Material Research Society. Symposium P: Carbon Functional Nanomaterials, Graphene and Related 2D-Layered Systems, San Francisco, CA, Estados Unidos da América, 2013. (Poster)**

Artigos e Proceedings Publicados

Segue abaixo a lista dos artigos e dos proceedings publicados durante o doutorado, que se encontram anexados nas páginas seguintes.

B.1 Artigos

- G. Brunetto, P. A. S. Autreto, **L. D. Machado**, B. I. Santos, R. P. B. dos Santos e D. S. Galvão, *Nonzero Gap Two-Dimensional Carbon Allotrope from Porous Graphene*, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 12810 (2012).
- M. D. Lima, N. Li, M. J. de Andrade, S. Fang, J. Oh, G. M. Spinks, M. E. Kozlov, C. S. Haines, D. Suh, J. Foroughi, S. J. Kim, Y. Chen, T. Ware, M. K. Shin, **L. D. Machado**, A. F. Fonseca, J. D. W. Madden, W. E. Voit, D. S. Galvão e R. H. Baughman, *Electrically, Chemically, and Photonically Powered Torsional and Tensile Actuation of Hybrid Carbon Nanotube Yarn Muscles*, *Science* **338**, 928 (2012).
- **L. D. Machado**, S. B. Legoas, J. S. Soares, N. Shadmi, A. Jorio, E. Joselevich e D. S. Galvão, *Dynamics of the Formation of Carbon Nanotube Serpentine*, *Physical Review Letters* **110**,

105502 (2013).

B.2 Proceedings arbitrados

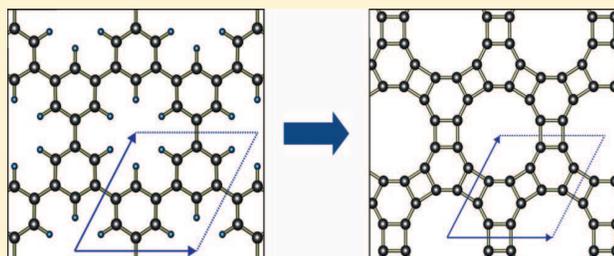
- **L. D. Machado**, S. B. Legoas e D. S. Galvão, *Multi-Million Fully Atomistic Molecular Dynamics Simulations of Yarn Formation from Carbon Nanotube Forests*, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1407**, Symposium AA - Carbon Nanotubes, Graphene and Related Nanostructures (2012).
- **L. D. Machado**, P. A. S. Autreto e D. S. Galvão, *Graphyne Oxidation: Insights From a Reactive Molecular Dynamics Investigation*, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1549**, Symposium P - Carbon Functional Nanomaterials, Graphene and Related Nanostructures (2013).

Nonzero Gap Two-Dimensional Carbon Allotrope from Porous Graphene

G. Brunetto,[†] P. A. S. Autreto,^{*,†} L. D. Machado,[†] B. I. Santos,[†] R. P. B. dos Santos,[‡] and D. S. Galvão[†][†]Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas SP, Brazil[‡]Departamento de Física, IGCE, Universidade Estadual Paulista, 13506-900 Rio Claro SP, Brazil

Supporting Information

ABSTRACT: Graphene is considered one of the most promising materials for future electronics. However, in its pristine form, graphene is a gapless material, which imposes limitations to its use in some electronic applications. To solve this problem, many approaches have been tried, such as physical and chemical functionalizations. These processes compromise some of the desirable graphene properties. In this work, based on ab initio quantum molecular dynamics, we showed that a two-dimensional carbon allotrope, named biphenylene carbon (BPC), can be obtained from selective dehydrogenation of porous graphene. BPC presents a nonzero bandgap and well-delocalized frontier orbitals. Synthetic routes to BPC are also addressed.



BPC presents a nonzero bandgap and well-delocalized frontier orbitals. Synthetic routes to BPC are also addressed.

INTRODUCTION

In the last decades, the successive discoveries of new carbon-based materials have opened a new era in materials science. Examples of these discoveries are fullerenes,¹ carbon nanotubes,² and, more recently, graphene.^{3,4}

Graphene is a two-dimensional array of hexagonal units of sp² bonded carbon atoms (Figure 1a). Graphene presents very unusual and interesting electronic and mechanical properties.^{3,4} Because of these special properties, graphene is considered one of the most promising materials for future electronics. However, in its pristine form, graphene is a gapless semiconductor, as shown in Figure 2a. This poses serious limitations to its use in some electronic applications, such as some kinds of transistors.⁵

Many approaches have been tried to create a gap in graphene-like materials. The most common strategies use chemical and physical methods, such as oxidation,⁶ hydrogenation,^{7–10} and fluorination.^{11–13} However, the controlled synthesis of large structures and/or at large scale has been proved to be difficult. More important, the desirable electronic graphene properties are partially compromised in such approaches.

Another approach has been trying to obtain intrinsically hydrogenated structures, such as, the so-called porous graphene (PG) (Figure 1b),^{14–18} whose synthesis has been recently achieved.¹⁴ But again, the obtained structures present some of the same problems of chemically/physically functionalized graphene, such as excessive large bandgap value and flat (low mobility) electronic bands (Figure 2b).

An ideal structure would be an allotrope carbon form with an intrinsic good bandgap value and electronic bands with good dispersion (electron delocalization and high charge mobility).

In theory, structures satisfying these conditions do exist, as the so-called biphenylene carbon (BPC) (Figures 1c and 2c).^{19,20} Molecular fragments in linear, zigzag, and several other forms have already been synthesized.²¹ They are considered as potential precursors for fullerenes, bowls, cyclophanes, etc.^{19–21} However, the synthesis of large BPC fragments remains elusive.

In this work, based on ab initio molecular dynamics simulations, we show that selective dehydrogenation of porous graphene leads to the spontaneous interconversion to BPC structures. Possible synthetic route approaches to achieve this interconversion are also discussed. That this interconversion was possible was found out by exploratory investigations, as discussed below.

METHODOLOGY

The geometric and electronic aspects of the structures shown in Figure 1, as well as the interconversion processes from PG to BPC, were investigated in the framework of density functional theory (DFT). Exchange and correlation terms were considered within the generalized gradient approximation (GGA) with a BLYP functional,²² with a double numerical plus polarization basis set, as implemented in DMol³ code.^{23,24} In all the calculations, a nonrelativistic and all-electron treatment was used. The parameter criteria for the tolerances of energy, force, displacement, and SCF convergence criteria were 2.72×10^{-4} eV, 5.44×10^{-2} eV·Å⁻¹, 5.0×10^{-3} Å, and 1.0×10^{-6} , respectively.

Received: November 23, 2011

Revised: May 2, 2012

Published: May 8, 2012

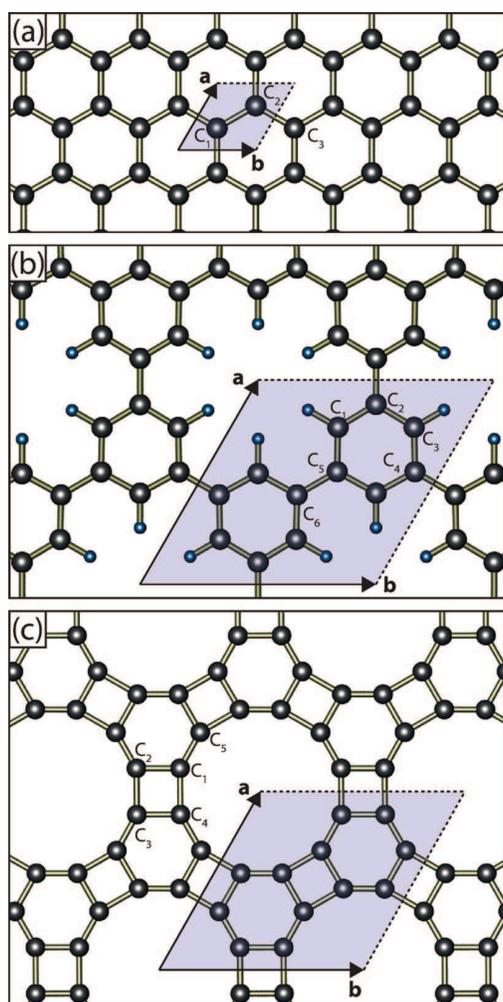


Figure 1. Structural models considered in the present work. (a) Graphene, with two atoms in the unit cell, (b) porous graphene with 18 atoms in the unit cell, and (c) biphenylene carbon (BPC) with 12 atoms in the unit cell. Unit cell is highlighted in each case.

It is well-known that although DFT methods can reliably describe the geometrical features in general some electronic properties, as the bandgap values, are underestimated.²⁵ For these reasons, for the analysis of the electronic band structure calculations, we used a DFT-based tight-binding method (DFTB+),^{26,27} which has been proved to reliably describe the electronic properties of carbon-based materials. The DFTB+ calculations were carried out using the optimized geometries from the DMol³ calculations. The DFTB+ nondiagonal matrix (overlap matrix and Hamilton matrix) elements are calculated in a two-center approximation. They are distant dependent and considered up to about 10 atomic units.

Initially, we carried out DMol³ fully (unit cell parameters and atomic positions were allowed to vary) geometric optimizations. The most relevant geometrical data are displayed in Tables 1 and 2. See also Supporting Information.

RESULTS

Our results show that the PG-optimized geometry is characterized by a $C_{222}(D_2^6)$ symmetry group. The hexagonal geometry is preserved, with bond length in the rings and intrarings of 1.40 and 1.50 Å, respectively. The obtained

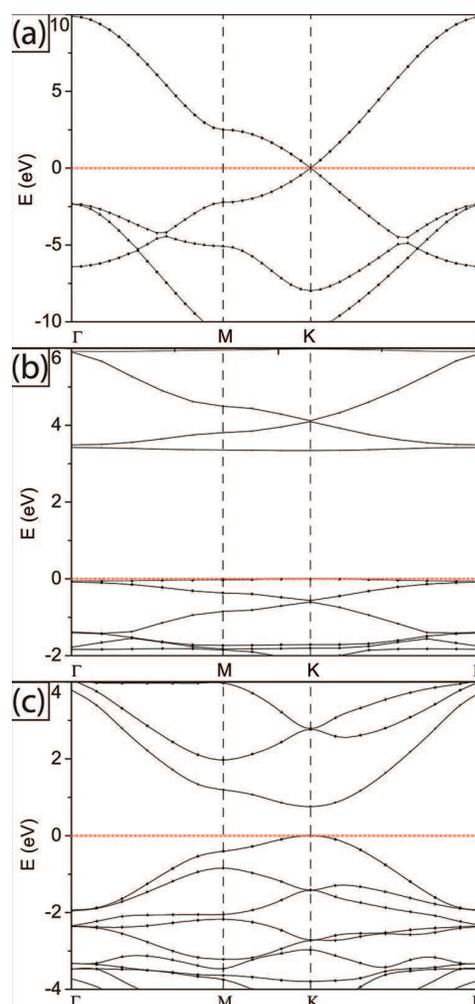


Figure 2. Band structure (in eV) for the (a) graphene, (b) porous graphene, and (c) BPC. Dashed red lines indicate the Fermi level. Please notice that DFTB+ convention to locate the Fermi level is at the value of the highest occupied state.

Table 1. DMol³ Geometrical Data^a

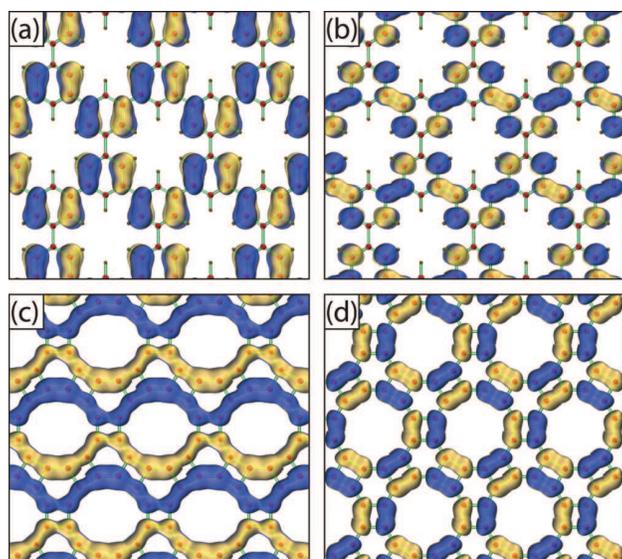
graphene			
distances (Å)		angles (deg)	
C ₁ –C ₂	1.39	C ₁ –C ₂ –C ₃	119.96
porous graphene			
distances (Å)		angles (deg)	
C ₁ –C ₂	1.41	C ₁ –C ₅ –C ₆	121.56
C ₃ –C ₄	1.41	C ₂ –C ₁ –C ₅	122.68
C ₅ –C ₆	1.50	C ₁ –C ₂ –C ₃	117.77
BPC			
distances (Å)		angles (deg)	
C ₁ –C ₂	1.476	C ₁ –C ₂ –C ₃	89.826
C ₁ –C ₄	1.485	C ₂ –C ₃ –C ₄	90.174
C ₁ –C ₅	1.365	C ₂ –C ₁ –C ₅	119.846

^aLabels according to Figure 1.

geometry is in good agreement with the experimental data reported,¹⁴ and theory and experiment estimate the lattice parameter to be about 7.4 Å. The obtained bandgap value of 3.3

Table 2. Lattice Parameters for Graphene, Porous Graphene, and Biphenylene Carbon (BPC), Respectively

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)
graphene	2.40	2.40
porous graphene	7.52	7.53
BPC	6.78	6.69

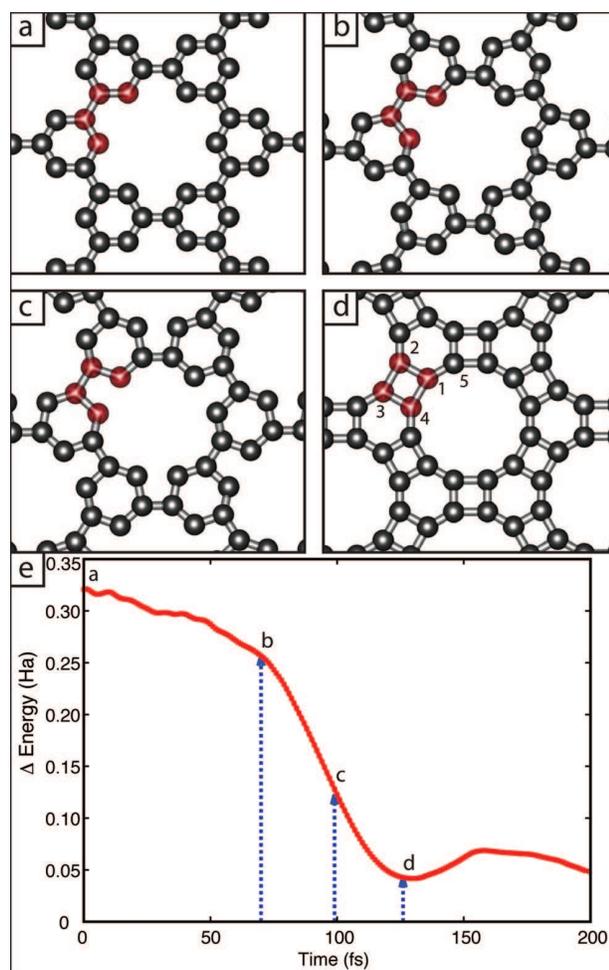
**Figure 3.** DFTB+ frontier orbitals for hydrogenated and dehydrogenated porous graphene. (a) and (b) HOCO and LUCO for porous graphene. (c) and (d) HOCO and LUCO for dehydrogenated porous graphene.

eV is also in good agreement with previous theoretical calculations (3.2 eV).¹⁶

For the BPC layer, a stable conformation was obtained, satisfying the topological conditions of the theoretically proposed structures.^{19,20} In relation to PG, there is a significant lattice parameter contraction, from 7.5 to 6.8 Å, respectively (Table 2). The bond lengths in the hexagons preserve the pattern of alternating double and single bonds (1.48 and 1.36 Å, respectively), while the square structure (cyclobutadiene) is almost a perfect square (1.48 Å) (see Figure 1 and Table 1).

In Figure 2, we present the band structure results obtained from DFTB+ calculations. As expected, graphene presents a zero bandgap value, while PG and BPC have values of 3.3 and 0.8 eV, respectively. However, bandgap values and good dispersion of the frontier bands are not warranty of good conductors. Besides these aspects, another important characteristic which plays an important role in defining the electronic (conductivity) mobility of the material is the degree of electronic delocalization of the frontier crystalline orbitals. The electronic analyses we carried out here for ideal BPC structures are for neutral forms (no free carriers). To create these carriers is necessary, as usual, to dope the material. In ref 16, the doping of porous graphene has been addressed. The same principles can be used to dope BPC structures.

In Figure 3, we present the frontier orbitals HOCO (highest occupied crystalline orbital) and LUCO (lowest unoccupied crystalline orbital) for PG and BPC. As we can see from Figure 3, BPC presents more delocalized orbitals than PG. Particularly interesting is the BPC HOCO, which is well delocalized over the whole network, suggestive of a good conductor structure.

**Figure 4.** DMol³ molecular dynamics snapshots and total energy values as a function of time. (a) Completely dehydrogenated porous graphene on the initial stage. The highlighted carbons in red lead to the formation of a cyclobutadiene. (b) and (c) Intermediate stages. Notice that adjacent rings rotate in opposite directions. (d) Final stage after a complete rotation of 30° in each ring. (e) Time evolution for the total energy during the QMD simulation. Letter labels represent the energy of each snapshot.

Thus, in principle, BPC presents itself as an ideal structure for many electronic applications: good intrinsic bandgap value, bands with good dispersion, and delocalized frontier orbitals. Also, we calculated the values of the effective masses ($m^*/m_e = 0.26$ and $m^*/m_h = 0.33$, for the conduction and valence effective masses, respectively). These values are consistent with those expected of a good conductor. However, as mentioned before, the synthesis of large BPC fragments from using chemical methods remains elusive. Through exploratory investigations, we found out that selective hydrogen removal from PG leads to a spontaneous interconversion to BPC.

We have carried out ab initio quantum molecular dynamics (DMol³), NVT ensemble, at different temperatures: 0 (just geometric optimizations), 300, and 600 K. We started from the optimized PG geometry, and then we removed the hydrogen atoms and let the system freely evolve in time (lattice parameter values and atomic positions free to vary). For all the investigated cases, we observed a spontaneous intercon-

version from dehydrogenated PG to BPC. The obtained BPC structures are thermally stable (at least up to 600 K).

In Figure 4, we present results for the calculations carried out at 300 K. In Figures 4a–4d, we show snapshots from the molecular dynamics simulations at successive time steps. We can see that the dehydrogenated PG undergoes structural rearrangements, mainly ring rotations (about 30°) coupled to a lattice parameter reduction leading to the formation of a cyclobutadiene motif (highlighted atoms in Figures 4a–4d) and consequently to the BPC formation. The whole process can be better visualized in the video in the Supporting Information.

In Figure 4e, we present the total energy values as a function of time of simulation. As we can see, starting from dehydrogenated PG, the system continuously evolves to more stable configurations, reaching a well-defined minimum, which is associated with the BPC formation. These results can be explained in terms of the relative stability of graphene, PG, and BPC.

The total energy values per carbon atoms (in relation to graphene) of dehydrogenated PG and BPC are 1.26 and 0.63 eV, respectively. In this sense, the removal of hydrogens from PG inverts the stability order in relation to BPC, BPC being now 0.63 eV per carbon atom more stable. Due to the similar topology, the interconversion easily occurs since it requires only ring rotations and the creation of new bonds forming the cyclobutadiene motif. These results strongly support that BPC can be obtained from PG by just selective dehydrogenation.

PG-selective dehydrogenation is within our present-day synthesis capabilities. Recently, significant experimental advances have been produced in selective dehydrogenation of hydrocarbons.^{28–31} Fullerenes,²⁸ nanographene flakes,²⁹ and even two-dimensional networks^{30,31} similar to BPC have already been achieved. See more details in the Supporting Information. Obtaining BPC from DPG using these techniques is perfectly feasible. We hope the present results will stimulate further works along these lines.

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

Brief discussion about simulations and MD videos. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: autretos@ifi.unicamp.br.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by the Brazilian Agencies CNPq, CAPES, and FAPESP.

■ REFERENCES

- (1) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- (2) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- (3) Novoselov, K.; et al. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- (4) Neto, A. H. C.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109–162.
- (5) Withers, F.; Dubois, M.; Savchenko, A. K. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 73403–7.
- (6) Ruoff, R. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 10–11.
- (7) Sluiter, M. H. F.; Kawazoe, Y. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 085410.
- (8) Sofo, J. O.; Chaudhari, A. S.; Barber, G. D. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 153401.
- (9) Elias, D.; et al. *Science* **2009**, *323*, 610–613.
- (10) Flores, M. S.; Autreto, P. A. S.; Legoas, S. B.; Galvao, D. S. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 465704.
- (11) Cheng, S. H.; et al. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 205435.
- (12) Nair, R. R.; et al. *Small* **2010**, *6*, 2877–2884.
- (13) Leenaerts, O.; Peelaers, H.; Hernández-Nieves, A.; Partoens, B.; Peeters, F. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 195436.
- (14) Bieri, M.; et al. *Chem. Commun.* **2009**, *45*, 6919–6921.
- (15) Blankerbur, S.; Bieri, M.; Fasel, R.; Mullen, K.; Pignedoli, C. A.; Passerone, D. *Small* **2010**, *6*, 2266–2271.
- (16) Du, A. J.; Zhu, Z. H.; Smith, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2876–2877.
- (17) Jiang, D. E.; Cooper, V. R.; Chen, Z. F. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4019–4024.
- (18) Li, Y. F.; Zhou, Z.; Shen, P. W.; Chen, Z. F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3672–3674.
- (19) Baughman, R.; Eckhardt, H.; Kertesz, M. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687–6699.
- (20) Enyashin, A. N.; Ivanovskii, A. L. *Phys. Status Solidi B* **2011**, *248*, 1879–1883.
- (21) Schulman, J. M.; Disch, R. L. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10010–10014.
- (22) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547–2553.
- (23) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508–517.
- (24) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7756–7764.
- (25) Sholl, D.; Steckel, J. A., Eds. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*; Wiley-Interscience: New York, 2009.
- (26) Porezag, D.; Frauenheim, T.; Kohler, T. K.; Seifert, G.; Kaschner, R. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 12947–12957.
- (27) Aradi, B.; Hourahine, B.; Frauenheim, T. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5678–5684.
- (28) Otero, G.; et al. *Nature* **2009**, *454*, 865–868.
- (29) Treier, M.; et al. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 61–67.
- (30) Liang, H.; et al. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2959–2979.
- (31) Gutzler, R.; et al. *Chem. Commun.* **2009**, 4456–4458.

Science

AAAS

Electrically, Chemically, and Photonically Powered Torsional and Tensile Actuation of Hybrid Carbon Nanotube Yarn MusclesMárcio D. Lima *et al.**Science* **338**, 928 (2012);

DOI: 10.1126/science.1226762

This copy is for your personal, non-commercial use only.

If you wish to distribute this article to others, you can order high-quality copies for your colleagues, clients, or customers by [clicking here](#).

Permission to republish or repurpose articles or portions of articles can be obtained by following the guidelines [here](#).

The following resources related to this article are available online at www.sciencemag.org (this information is current as of August 19, 2013):

Updated information and services, including high-resolution figures, can be found in the online version of this article at:

<http://www.sciencemag.org/content/338/6109/928.full.html>

Supporting Online Material can be found at:

<http://www.sciencemag.org/content/suppl/2012/11/15/338.6109.928.DC1.html>

A list of selected additional articles on the Science Web sites **related to this article** can be found at:

<http://www.sciencemag.org/content/338/6109/928.full.html#related>

This article **cites 31 articles**, 8 of which can be accessed free:

<http://www.sciencemag.org/content/338/6109/928.full.html#ref-list-1>

This article has been **cited by 2 articles** hosted by HighWire Press; see:

<http://www.sciencemag.org/content/338/6109/928.full.html#related-urls>

This article appears in the following **subject collections**:

Materials Science

http://www.sciencemag.org/cgi/collection/mat_sci

Electrically, Chemically, and Photonically Powered Torsional and Tensile Actuation of Hybrid Carbon Nanotube Yarn Muscles

Márcio D. Lima,^{1*} Na Li,^{1,2*} Mônica Jung de Andrade,¹ Shaoli Fang,¹ Jiyoung Oh,¹ Geoffrey M. Spinks,³ Mikhail E. Kozlov,¹ Carter S. Haines,¹ Dongseok Suh,¹ Javad Foroughi,³ Seon Jeong Kim,⁴ Yongsheng Chen,² Taylor Ware,¹ Min Kyoon Shin,⁴ Leonardo D. Machado,⁵ Alexandre F. Fonseca,⁶ John D. W. Madden,⁷ Walter E. Voit,¹ Douglas S. Galvão,⁵ Ray H. Baughman^{1†}

Artificial muscles are of practical interest, but few types have been commercially exploited. Typical problems include slow response, low strain and force generation, short cycle life, use of electrolytes, and low energy efficiency. We have designed guest-filled, twist-spun carbon nanotube yarns as electrolyte-free muscles that provide fast, high-force, large-stroke torsional and tensile actuation. More than a million torsional and tensile actuation cycles are demonstrated, wherein a muscle spins a rotor at an average 11,500 revolutions/minute or delivers 3% tensile contraction at 1200 cycles/minute. Electrical, chemical, or photonic excitation of hybrid yarns changes guest dimensions and generates torsional rotation and contraction of the yarn host. Demonstrations include torsional motors, contractile muscles, and sensors that capture the energy of the sensing process to mechanically actuate.

The concept of deploying strong carbon nanotube yarns as actuators has produced both electrochemically and thermally powered yarn muscles. The performance of electrochemically powered yarn muscles (1, 2) is adversely affected for most applications by the need for electrolyte, counter electrode, and device packaging, which add much more to actuator weight and volume than the actuating electrode. The electrolyte also limits operating temperature and voltage, as well as actuation rate. Previous work has demonstrated use of polymer-filled nontwisted carbon nanotube yarns as thermally powered shape memory actuators, but reversible actuation was not achieved (3). Dispersed carbon nanotubes and nanotube sheets have been used for electrically heating thermally actuating materials to provide cantilever deflections (4–6).

Here we demonstrate large-stroke, high-power, and high-work-capacity yarn muscles that provide millions of cycles and avoid the need for electrolyte or special packaging. Torsional and tensile actuation of these hybrid muscles results from dimensional changes of a yarn guest. The twist-spun nanotubes confine this actuating guest

in both solid and molten states and provide the mechanical strength and helical geometry enabling large-stroke torsional and tensile actuation. Reversible actuation is powered electrically, photonically, or by chemical absorption and desorption.

Yarn fabrication and structure. Nanotubes drawn from a carbon multiwall nanotube (MWNT)

forest are twist-spun into a yarn (7–14). The utilized forests are ~350 μm high and consist of MWNTs that have an outer diameter of ~9 nm, contain about six walls, and form large bundles. Symmetric twist insertion during sheet draw from a forest or into a predrawn nanotube sheet (suspended between either a forest and one rigid support or two rigid supports) provides the two investigated helical yarn structures (Fermat scrolls for the former cases and dual-Archimedean scrolls for the latter) (15, 16) illustrated in Fig. 1, H and I. The bias angle (the angle between the yarn length and nanotube directions) for the simpler Fermat yarn is

$$\alpha = \tan^{-1}(2\pi rT) \quad (1)$$

where r is the distance from yarn center and T is the inserted twist in turns per yarn length. The measured bias angle is that for the yarn surface, where r equals the yarn radius. Overtwisting these MWNT yarns, as for ordinary textile yarns, rubber bands, and DNA molecules, causes coiling, which is called writhe (17–20). This coiling, as well as coiling in plied yarn, will be used to dramatically amplify tensile stroke and work capabilities compared with those for uncoiled yarn (21).

Methods for incorporating guest actuating material into the host yarn include melt and solution infiltration (which can be followed by in situ polymerization) and biscrolling, in which the guest is deposited on a MWNT sheet before twist insertion.

Nanotube muscle chirality and tethering. Yarn volume during actuation for nonplied hybrid

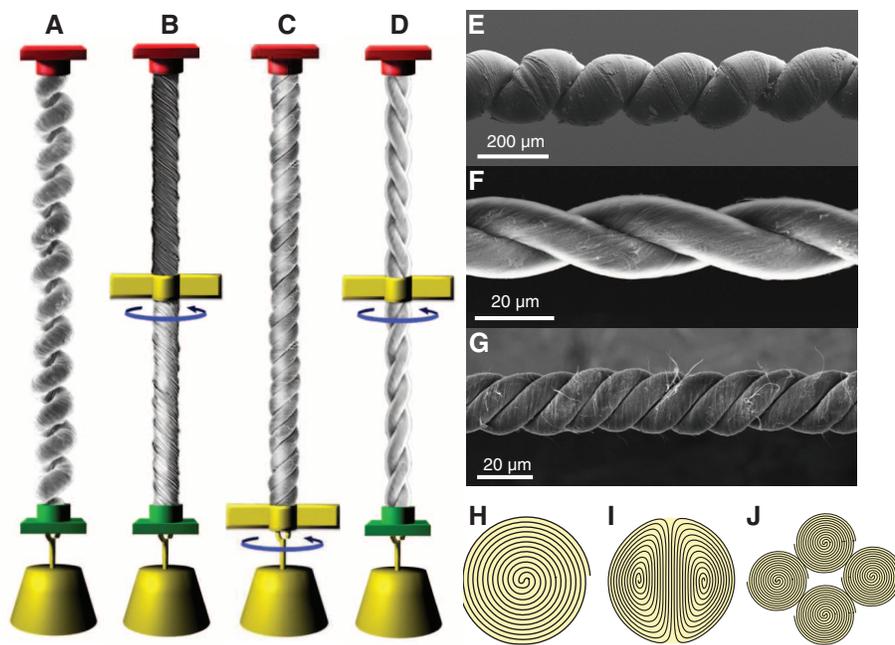


Fig. 1. Muscle configurations and yarn structures for tensile and torsional actuation. Tensile load and paddle positions for (A) a two-end-tethered, fully infiltrated homochiral yarn; (B) a two-end-tethered, bottom-half-infiltrated homochiral yarn; (C) a one-end-tethered, fully infiltrated homochiral yarn; and (D) a two-end-tethered, fully infiltrated heterochiral yarn. The depicted yarns are coiled, noncoiled, four-ply, and two-ply, respectively. Arrows indicate the observed direction of paddle rotation during thermal actuation. Red and green yarn-end attachments are tethers, meaning they prohibit end rotation; red attachments also prohibit translational displacement. SEM micrographs of (E) a fully infiltrated homochiral coiled yarn, (F) a neat two-ply yarn, and (G) a neat four-ply yarn. Illustration of ideal cross sections for (H) Fermat, (I) dual-Archimedean, and (J) infiltrated four-ply Fermat yarns.

¹The Alan G. MacDiarmid NanoTech Institute, University of Texas at Dallas, Richardson, TX 75083, USA. ²Centre of Nanoscale Science and Technology, Institute of Polymer Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China. ³Intelligent Polymer Research Institute, Australian Research Council Centre of Excellence for Electromaterials Science, University of Wollongong, Wollongong, NSW 2522, Australia. ⁴Center for Bio-Artificial Muscle and Department of Biomedical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, South Korea. ⁵Applied Physics Department, State University of Campinas, Campinas, SP, 13081-970, Brazil. ⁶Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, SP, 17033-360, Brazil. ⁷Department of Electrical and Computer Engineering, University of British Columbia, Vancouver, BC V6T 1Z4, Canada.

*These authors contributed equally to this work.

†To whom correspondence should be addressed: E-mail: ray.baughman@utdallas.edu

yarns (i.e., yarns that are not wrapped around another yarn) causes tensile contraction and untwist. Since the untwisting of a nonplied actuating yarn segment causes elongation that partially cancels yarn contraction, maximizing tensile contraction and torsional actuation generally require different configurations.

We predict configurations that optimize either torsional or tensile actuation for yarns, where the only variables are whether guest infiltration is along the entire yarn or one-half its length, whether the yarn is homochiral (one chirality) or heterochiral (with equal length segments having opposite chirality), and whether the yarn is nonplied or plied. Using opposite chirality, nonplied yarn segments (designated S and Z), with a paddle at their interconnection (Fig. 1D), maximizes initial torque on the paddle, because these segments operate additively to provide rotation. For the same yarn, the one-end-tethered configuration of Fig. 1C provides twice the torsional rotation of the Fig. 1D configuration, but one-half the initial torque, so both configurations provide equal torsional work capacity. Actuation of one segment in a two-end-tethered homochiral yarn (Fig. 1B) generates smaller rotation than for the heterochiral yarn of Fig. 1D because of the energetic cost of twisting the unactuated yarn as the actuating yarn untwists. As with the Fig. 1C configuration, the Fig. 1D configuration with nonplied yarn does not provide reversible actuation unless internally constrained by a solid guest, to prevent S twist from canceling Z twist in the other yarn segment.

Yarn untwist is prohibited in Fig. 1A unless symmetry is broken for energetic reasons to provide yarn segments with opposite changes in twist, while untwist of the actuating segment is compensated by up-twist of the nonactuated segment in Fig. 1B, so these actuator configurations can optimize tensile contraction per length for a nonplied ac-

tuated yarn. Because the entire yarn untwists for the Fig. 1, C and D, configurations during actuation when the yarn is nonplied, they do not provide optimized tensile contraction.

Thermally, electrothermally, and photothermally powered actuation. Thermal actuation of hybrid yarn muscles is largely driven by volume expansion of the yarn guest. Paraffin waxes are used as prototypical guests because of high thermal stability; the tunability of transition widths and temperatures; the large volume changes associated with phase transitions and thermal expansion; and their ability to wet carbon nanotube yarns. Such waxes have been long investigated and commercially deployed as thermally or electrothermally powered actuators (22). By confining the actuating wax in the nanosized pores of a MWNT yarn (fig. S3), the goal is to avoid conventional hydraulic and external heating systems and directly use a muscle-like geometry, where high surface/volume and thermal and electrical conductivities enhance response rate and a helical geometry enables both torsional rotation and tensile contraction. Results described are for a commercial wax ("Aldrich wax," Sigma Aldrich 411671), which fully melts at $\sim 83^\circ\text{C}$, increases volume $\sim 20\%$ between 30° and 90°C , and expands an additional $\sim 10\%$ between 90° and 210°C (fig. S5).

Tensile contraction versus temperature for coiled dual-Archimedean yarn, before and after wax infiltration, is compared in Fig. 2A with corresponding data (figure inset) for noncoiled Fermat yarn. Wax infiltration greatly enhanced tensile contraction for all yarns, as did yarn coiling. Despite a difference in the load dependence of actuation, similar tensile strokes were obtained for noncoiled, Fermat, and dual-Archimedean yarns having similar diameter and twist angle (fig. S2). Heating the neat coiled yarn from ambient to incandescent

temperature ($\sim 2560^\circ\text{C}$) under 3.8-MPa tensile stress provided a reversible yarn contraction of 7.3% (Fig. 2B and movie S4), corresponding to 0.16 kJ/kg of contractile work capacity per yarn weight. Because yarn coiling greatly enhanced actuation stroke, coiled yarns (Fig. 1E) are the focus of the studies on tensile actuation discussed below.

Tensile actuation at 1200 cycles per minute and 3% stroke was demonstrated for more than 1.4 million cycles (Fig. 3A) with a two-end-tethered, wax-filled, coiled Fermat yarn that lifted 17,700 times its own weight when powered by a 20-Hz, 18.3-V/cm square-wave voltage. Fast passive cooling in 25 ms resulted from the small yarn and coil diameters (11.5 and 20 μm , respectively). The performance of this yarn was optimized by increasing applied voltage and mechanical load, while reducing pulse duration. Figure 3B shows a series of actuations wherein the yarn lifts 175,000 times its mass in 30 ms when 32 V/cm was applied for 15 ms. The work during contraction (0.836 kJ/kg) provided a power output of 27.9 kW/kg, which is 85 times the peak output of mammalian skeletal muscles (0.323 kW/kg) (23) and 30 times the maximum measured power density of previous carbon nanotube muscles. However, the high applied electrical power reduces cycle life by causing excessive heating and paraffin evaporation.

Figure 3C shows the stress dependence of actuator stroke and work capacity for different amounts of twist insertion in a wax-infiltrated, 150- μm -diameter, dual-Archimedean yarn that is two-end tethered. Reversible contraction, which is greatly enhanced for yarn having sufficient twist to cause coiling, resulted from steady-state electrical heating to just below the wax vaporization temperature. Applying high stress decreases stroke, owing to the yarn's lower Young's modulus in the contracted state (containing molten wax)

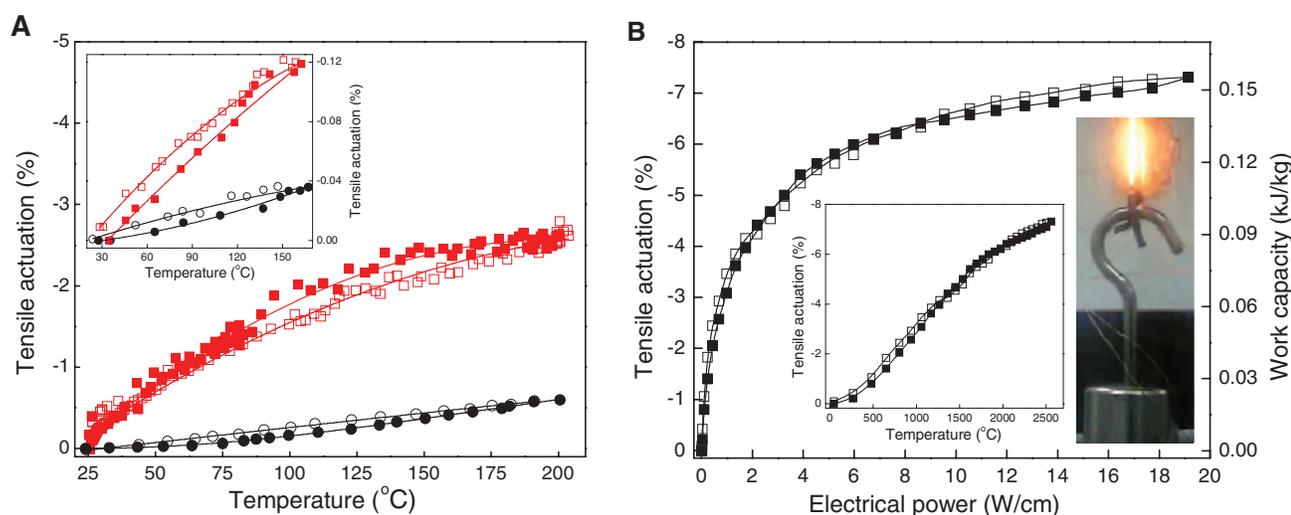


Fig. 2. Thermal tensile actuation for two-end-tethered homochiral yarns. **(A)** Tensile actuation strain versus temperature before (black) and after (red) wax infiltration for a coiled, dual-Archimedean yarn having 130- μm initial diameter, an inserted twist of ~ 4000 turns/m (per length of the precursor sheet stack), and an applied stress of 6.8 MPa. Inset: Corresponding actuation data before (black) and after (red) wax infiltration for a noncoiled Fermat yarn having 16- μm initial diameter, $\sim 20,000$ turns/m twist, and an applied stress of 4.8 MPa. **(B)** Electro-

thermal tensile actuation strain and work capacity during contraction in vacuum as a function of applied electrical power for a neat, coiled, dual-Archimedean yarn having 115- μm diameter and the inserted twist of the dual-Archimedean yarn in (A). Insets: Tensile actuation versus estimated temperature for this yarn (left) and photograph of the incandescent yarn lifting a 10-g load. Closed symbols and open symbols in (A) and (B) are for increasing and decreasing temperature, respectively.

and correspondingly larger elastic elongation under load than in the initial state (where the solid wax provides structural reinforcement for both tensile and torsional deformations) (fig. S2). The stroke for highly coiled yarn decreases at low stresses (Fig. 3C), which is consistent with the close proximity of adjacent coils hindering contraction.

Figure 3C shows that there is an optimal amount of coiling that maximizes either stroke or work during contraction for the wax hybrid yarn. A maximum contraction of 5.6% was observed at 5.7-MPa stress for a coiled Femat yarn having intermediate twist. Adding 6.8% more twist to the coiled yarn increased the stress of maximum contraction (16.4 MPa for 5.1% strain) and the maximum measured contractile work (1.36 kJ/kg at 84 MPa), which is 29 times the work capacity of natural muscle (24). Subsequently reducing twist by 41% eliminated coiling and reduced maximum contraction and contractile work to low values (0.7% and 0.31 kJ/kg, respectively). Contractions of 10% under 5.5-MPa stress were realized for a 150- μm -diameter, partially coiled, dual-Archimedean yarn by applying well-separated 50-ms, 15-V/cm pulses (Fig. 3D). Because the cross-sectional area of this yarn was 170 times higher than for the yarn of Fig. 3, A and B, passive cooling in ambient air was less effective: The cooling time increased from 25 ms to ~ 2.5 s, resulting in a low contractile power density when both heating and cooling times are considered (0.12 kW/kg).

The highest presently realized ratio of the mechanical work done during contraction to the input electrical energy is 0.55% (25), which is similar to the energy conversion efficiency of commercially used shape memory metals, which can reach 1 or 2% (26). The energy efficiency for the hybrid yarn muscles can be increased by minimizing the thermal

energy loss during actuation, increasing the allowable mechanical load by increasing yarn strength, and increasing the ratio of guest volume change to the enthalpy change needed to produce it.

The Fig. 1, C and D, configurations provided highly reversible torsional and tensile actuation when the final actuation temperature (T_f) was below the temperature at which wax melting starts (T_{ms}). Actuation for these configurations became increasingly irreversible at higher temperatures for nonplyed yarn, especially when mechanical load was large, and cycling above T_{mf} (where melting is complete) caused large permanent untwist. This problem does not arise for SZ two-ply yarn (or its chiral opposite); because the sum of yarn Z twist and the S twist of yarn plying must be conserved, uncoiling during reversal of actuation acts as a torsional return spring for reversing twist release within the yarn (27) (fig. S9).

Very fast, highly reversible torsional actuation was demonstrated for 2 million cycles for a 6.9-cm-long, 10- μm -diameter, two-end-tethered, half-wax-infiltrated homochiral Femat yarn that rotated a paddle at yarn midpoint (Fig. 1B configuration). The hybrid yarn accelerated a 16.5-times-heavier paddle to a full-cycle-averaged 11,500 rotations per minute—first in one direction and then in reverse (Fig. 4A). Even though actuation temperature was far above T_{mf} , this high cycle life resulted because of the presence of the unactuated yarn segment of Fig. 1B, whose twisting during the untwisting of the actuating yarn segment acted as a torsional return spring. Figure 4B shows the dependence of torsional rotation on input electrical power and applied tensile load for a similar yarn that rotated a 150-times-heavier paddle for a million highly re-

versible cycles. Increasing load increased rotation speed from 5500 revolutions/minute (movie S2) to a maximum of 7900 revolutions/minute. Reversible torsional actuation (12.6°/mm) was also driven for a half-wax-infiltrated yarn by replacing electrical heating with heating using light pulses (movie S4) from a 100-W incandescent lamp.

Torsional actuation of a fully infiltrated, heterochiral, noncoiled, dual-Archimedean yarn (Fig. 1D) was used to hurl a projectile by rotating the arm of a miniature Greco-Roman-style catapult by 300° (Fig. 4C and movie S3). A maximum specific torque of 8.42 N·m/kg was generated for this 100- μm -diameter yarn, which is five times the value demonstrated for electrochemically driven nanotube yarn and slightly higher than for large electric motors (up to 6 N·m/kg). Though the maximum torsional actuation temperature was above T_{mf} and the yarn is heterochiral and fully infiltrated, reversible operation was achieved as the torsional rotation range was limited to 130° and the actuation temperature was below that of appreciable wax evaporation.

We have also demonstrated reversible, thermally powered torsional actuation for hybrid yarn containing other volume-expanding guests. One example is $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$, which was infiltrated into twist-spun Femat yarn (diameter = 9 μm and $\alpha = 30^\circ$) and photopolymerized by 1,4-addition. Similar to a related polydiacetylene used to make color-changing carbon nanotube yarns (28), the produced polydiacetylene is polychromatic, providing a reversible blue-to-red phase transition at $\sim 57^\circ\text{C}$. Owing to a few percent volume increase at this blue-red phase transition and a larger volume change from melting incompletely polymerized monomer at 63°C ,

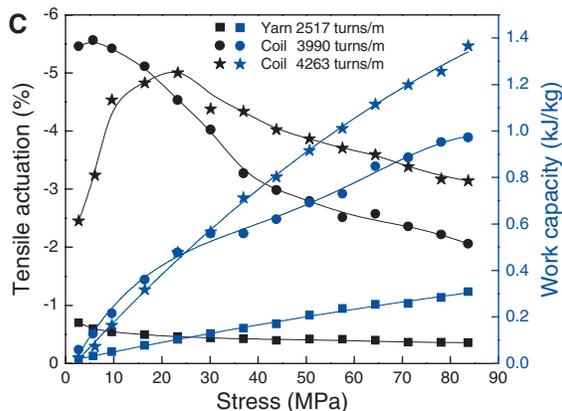
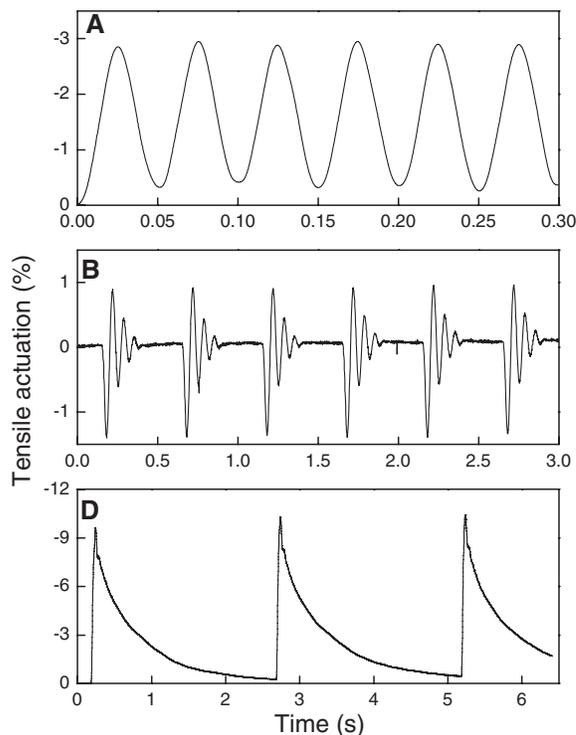


Fig. 3. Electrothermal tensile actuation for two-end-tethered, homochiral, wax-filled yarns. (A) Tensile actuation strain versus time after 1,400,000 reversible cycles for a 11.5- μm -diameter, coiled Femat yarn having $\sim 25,000$ turns/m twist when driven by an 18.3-V/cm, 20-Hz symmetric square wave voltage while lifting a load that provided a 14.3-MPa stress. (B) Tensile actuation for the yarn of (A) with 109-MPa applied tensile stress

when driven at 3% duty cycle by 15-ms, 32-V/cm square-wave voltage pulses having a period of 500 ms. (C) The stress dependence of steady-state tensile actuation and contractile work (black and blue data points, respectively) produced by Joule heating (0.189 V/cm) for a 150- μm -diameter, dual-Archimedean yarn having different levels of inserted twist. (D) Tensile strain versus time for the yarn of (C) with 3990 turns/m of inserted twist per precursor sheet stack length, when supporting a 5.5-MPa tensile stress and driven by a 15-V/cm square wave having 50-ms pulse duration and 2.5-s period.

reversible torsional rotation of 100°/mm was obtained for actuation to below 80°C for the yarn configuration of Fig. 1B. Actuation to higher temperatures was poorly reversible, likely because of an irreversible phase transition.

Actuation powered by absorption. Reversible torsional actuation was powered by the absorption and desorption of hydrogen on a 60-nm-thick palladium layer on nanotube bundles (fig. S4) within a dual-Archimedean yarn (16). Because this 144- μm -diameter yarn contained 90 weight (wt) % palladium, the resulting high torsional rigidity restricted twist insertion to ~ 200 turns/m. Nevertheless, a one-end-tethered yarn rotated at its free end a thousand-times-heavier paddle during hydrogen absorption. Injection of 0.05-atm H_2 into a vacuum chamber containing the actuator caused 1.5 paddle rotations within ~ 6 s, which was fully reversed on a similar time scale during repeated cycling between hydrogen exposure and vacuum. Cantilever-based actuators exploiting the dimensional changes of a 10- μm -thick Pd alloy layer have been previously demonstrated (29), but the response time was in tens of minutes. The yarn's 100-fold faster response rate resulted from yarn porosity and the thinness of the Pd coating. Such yarn actuators might be used as intelligent muscles that rapidly close an inlet when a targeted hydrogen pressure is exceeded.

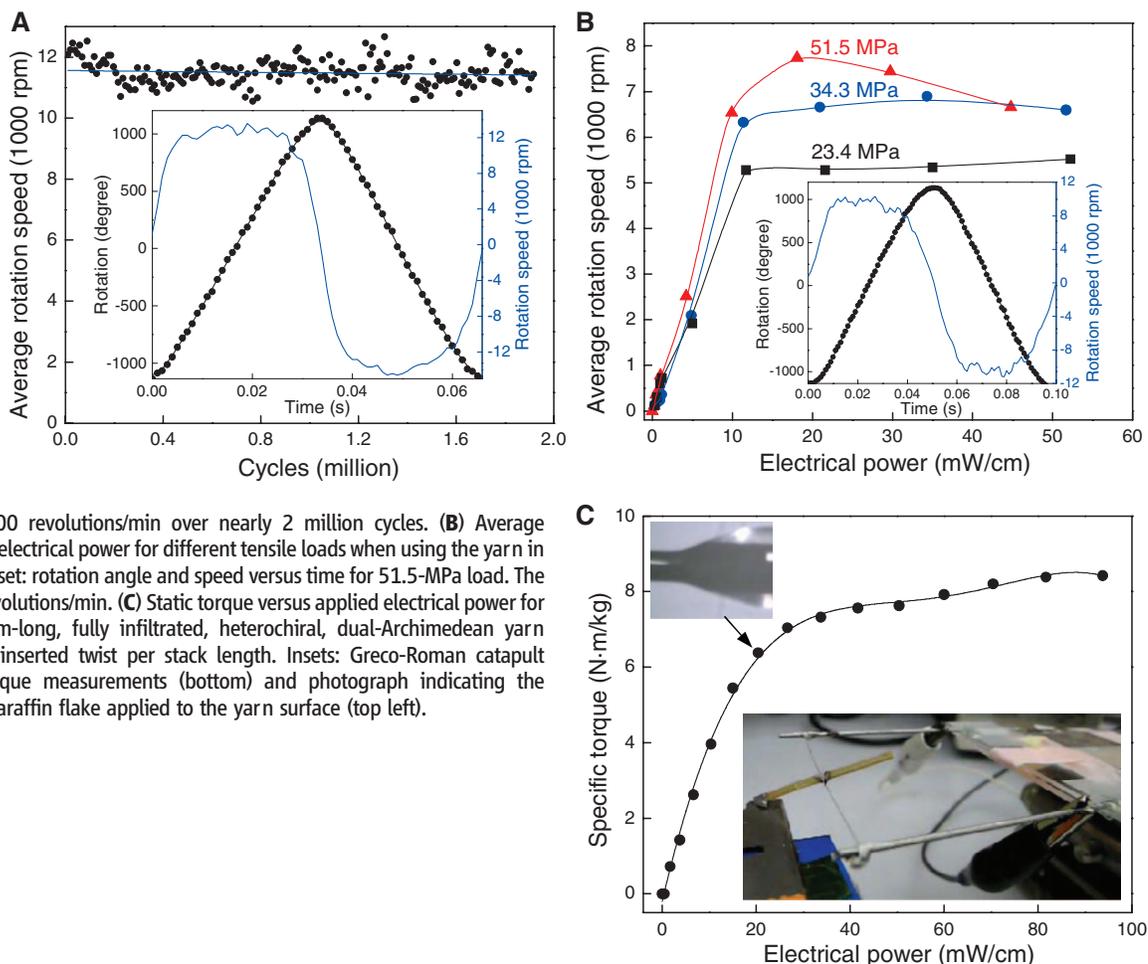
Liquid absorption and desorption can also drive actuation, as shown in fig. S10, where torsional actuation of a two-end-tethered Fermat yarn is shown as a function of immersion length in liquid. As with a polymer that absorbs a liquid or vapor, the immersed yarn swells, and this volume change drives torsional actuation.

Discussion. The volume expansion of a liquid wax reversibly drives actuation rather than causing wax extrusion from the porous yarn because of the giant interfacial energies that arise on the nanoscale. The molten wax undergoes a fractional volume decrease $\Delta V_w/V_w$ when cooled. If this wax volume change occurred without decreasing yarn volume, nanotube-paraffin interfacial energies (γ_{np}) would be replaced by nanotube-air interfacial energies (γ_{na}) at an energy cost of $(\gamma_{na} - \gamma_{np})(\Delta V_w/V_w)A_n$, where A_n is the gravimetric surface area of the nanotubes. Using $\gamma_{na} - \gamma_{np} \sim 18 \text{ mJ/m}^2$ (30), $A_n \sim 97 \text{ m}^2/\text{g}$ (31), and $\Delta V_w/V_w \sim 0.2$, about 0.35 kJ/kg of energy is available to compress the nanotube yarn as the volume of the liquid wax decreases. During subsequent yarn actuation by heating and corresponding wax expansion, this elastic energy in the yarn is progressively released, thereby maintaining coincidence between molten wax and yarn volume over the entire actuation cycle—as is observed. This analysis correctly predicts that excess wax on the yarn surface, as well as wax evaporation, will decrease tensile stroke.

Why is tensile contraction no more than 0.7% for wax-filled, noncoiled, nonplied yarns undergoing volume expansions of about 10% (fig. S2), despite these same yarns providing high torsional actuation? Low tensile contraction results for a noncoiled, Fermat yarn because the yarn bias angle decreases toward zero with decreasing radius within the yarn (Eq. 1) and the fractional contraction ($\Delta L/L$) produced by a fractional volume change strongly depends upon bias angle (fig. S11). Length contraction of the outer yarn layer is dramatically reduced by dimensional mismatch with progressively smaller contractions closer to yarn center. This dimensional mismatch similarly limits tensile contraction for the component helical scrolls in dual-Archimedean yarn.

The thermal expansion coefficient for noncoiled, neat, Fermat yarn between 25° and 200°C (about $-2.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) (Fig. 2A, inset) is similar to the in-plane thermal expansion coefficient of graphite (which has a minimum of $-1.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ at about 3°C, increases to $-0.71 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ at 200°C, and becomes positive above $\sim 380^\circ\text{C}$) (32). However, the tensile contraction of uncoiled neat yarn becomes 2.8 times as negative with increasing twist (fig. S1), indicating that contraction of nanotube length cannot fully explain yarn contraction. This yarn contraction is relatively insensitive to mechanical load and is approximately the same for

Fig. 4. Torsional actuation for two-end-tethered, wax-infiltrated yarns. (A) Average rotation rate versus cycle number for a 6.9-cm-long, half-infiltrated, homo-chiral Fermat yarn (10 μm diameter and $\sim 22,000$ turns/m twist), when excited by a 15-Hz, 40-V/cm, square-wave voltage using 50% duty cycle and 41-MPa applied load. Each point on the graph is the average speed over 120 cycles. Inset: rotation angle and rotation speed versus time for one complete cycle. The average rotation speed was $\sim 11,500$ revolutions/min over nearly 2 million cycles. (B) Average rotation rate versus applied electrical power for different tensile loads when using the yarn in (A) and a heavier paddle. Inset: rotation angle and speed versus time for 51.5-MPa load. The average speed was 7600 revolutions/min. (C) Static torque versus applied electrical power for a 100- μm -diameter, 6.4-cm-long, fully infiltrated, heterochiral, dual-Archimedean yarn having ~ 3000 turns/m of inserted twist per stack length. Insets: Greco-Roman catapult configuration used for torque measurements (bottom) and photograph indicating the melting temperature of a paraffin flake applied to the yarn surface (top left).



neat Fermat and dual-Archimedean yarns having about the same diameter and bias angle (fig. S2).

Diverse structural effects can potentially contribute to tensile actuation for coiled, two-end-tethered, nonplied yarns, including conversion between twist and writhe (in both uncoiled and coiled regions) and changes in coil diameter, pitch, and yarn length. Although twist-to-writhe conversion (corresponding to an increase in number of coils) would enhance thermal contraction during actuation, optical microscopy indicates that total coil number does not measurably increase during actuation for either heavily or lightly coiled, wax-filled, dual-Archimedean yarns. These results suggest that tensile contraction is predominantly caused by a decrease in separation between neighboring coils.

Yarn coiling increases the negative thermal expansion of a neat twist-spun yarn by a factor of ~10. Because these coiled neat yarns provide up to 7.3% hysteresis-free contraction when lifting heavy loads using temperature changes up to ~2560°C (Fig. 2B and movie S4), these muscles can be deployed in inert atmosphere to temperatures at which no other high-work-capacity actuator can survive.

For applications in which yarn-size torsional and tensile actuators are needed, the absence of electrolyte and associated packaging, the low required voltages, and the high cycle life and energy and power densities suggest the possibility of early commercial deployment. The main competing technology of NiTi shape memory metal actuators provides highly hysteretic actuator strokes; actuator control is complicated by the dependence of stroke on prior history within a cycle (26). This history dependence is small for the wax hybrid yarn results of Fig. 2A and should be negligible for cycling a neat yarn or any wax-filled yarn between molten states. However, as with shape memory metal wires and other thermally powered actuators (26), electrothermal energy conversion efficiency is low. Future pos-

sibilities include environmentally powered hybrid muscles that open textile pores or close window blinds when it is too hot, or actuate in response to agents in the environment.

References and Notes

1. T. Mirfakhrai *et al.*, *Smart Mater. Struct.* **16**, S243 (2007).
2. J. Foroughi *et al.*, *Science* **334**, 494 (2011).
3. P. Miaudet *et al.*, *Science* **318**, 1294 (2007).
4. A. T. Sellinger, D. H. Wang, L.-S. Tan, R. A. Vaia, *Adv. Mater. (Deerfield Beach Fla.)* **22**, 3430 (2010).
5. L. Chen *et al.*, *ACS Nano* **5**, 1588 (2011).
6. Y. Hu, W. Chen, L. H. Lu, J. H. Liu, C. R. Chang, *ACS Nano* **4**, 3498 (2010).
7. M. Zhang, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, *Science* **306**, 1358 (2004).
8. M. Zhang *et al.*, *Science* **309**, 1215 (2005).
9. X. Zhang *et al.*, *Adv. Mater.* **18**, 1505 (2006).
10. Q. Li *et al.*, *Adv. Mater.* **18**, 3160 (2006).
11. X. Zhang *et al.*, *Small* **3**, 244 (2007).
12. L. Xiao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 153108 (2008).
13. Y. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8149 (2008).
14. M. B. Jakubinek *et al.*, *Carbon* **50**, 244 (2012).
15. M. D. Lima *et al.*, *Science* **331**, 51 (2011).
16. Materials and methods are available as supplementary materials on Science Online.
17. F. B. Fuller, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **68**, 815 (1971).
18. A. Goriely, M. Tabor, *Physica D* **105**, 20 (1997).
19. A. F. da Fonseca, C. P. Malta, D. S. Galvão, *J. Appl. Phys.* **99**, 094310 (2006).
20. Y. Shang *et al.*, *Adv. Mater.* **24**, 2896 (2012).
21. The presently used term "inserted twist" (which is sometimes called linking number) is the sum of internal yarn twist and the twist due to coiling. As done for other structural terms, "yarn diameter" refers to the diameter of the component yarn even when it is within a coiled or plied structure, and is thereby differentiated from the "coiled yarn diameter" or the "plied yarn diameter."
22. E. T. Carlen, C. H. Mastrangelo, *J. Microelectromech. Syst.* **11**, 165 (2002).
23. R. K. Josephson, *Annu. Rev. Physiol.* **55**, 527 (1993).
24. D. R. Peterson, J. D. Bronzino, *Biomechanics: Principles and Applications* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2008).
25. This efficiency was measured in the Fig. 1A configuration for 1.5% actuation of a coiled, wax-filled, 150- μ m-diameter, dual-Archimedean yarn using a 1-ms electrical pulse and 55-MPa applied stress. Full contraction occurred within ~30 ms of pulse start.
26. J. E. Huber, N. A. Fleck, M. F. Ashby, *Proc. R. Soc. Lond. A* **453**, 2185 (1997).
27. To understand this conversion of yarn twist to twist due to yarn plying, overtwist a yarn and fold it back on itself. The yarn will automatically become two ply as the initial inserted twist is partially converted to plying in the opposite twist direction.
28. H. Peng *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 738 (2009).
29. M. Mizumoto, T. Ohgai, A. Kagawa, *J. Alloy. Comp.* **482**, 416 (2009).
30. P. Pötschke, S. Pegel, M. Claes, D. Bonduel, *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 244 (2008).
31. R. Zhou *et al.*, *Nanotechnology* **21**, 345701 (2010).
32. B. T. Kelley, *Carbon* **29**, 721 (1991).

Acknowledgments: We thank X. Lepró for scanning electron micrograph (SEM) images of yarn cross sections; B. J. Swedlove, D. B. Hagenasr, J. M. Cruciger, C. Mozayan, and S. Rudraraju for assistance with sample preparation and measurements; and F. Göktepe and Ö. Göktepe for valuable discussions. Support is largely from Air Force Office of Scientific Research grants FA9550-09-1-0537 and FA9550-12-1-0211, with additional support from Office of Naval Research MURI grant N00014-08-1-0654, Robert A. Welch Foundation grant AT-0029, the Creative Research Initiative Center for Bio-Artificial Muscle and the Korea-U.S. Air Force Cooperation Program grant-2012-00074 (Korea), and the Centre of Excellence funding from the Australian Research Council. N.L. and Y.C. acknowledge financial support from MoST (grant 2012CB933401) and National Natural Science Foundation of China (grant 50933003). D.S.G., L.D.M., and A.F.F. are research fellows of the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico and the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo of Brazil. A provisional patent application on the topic of this manuscript has been filed by N. Li *et al.*, "Coiled and non-coiled nanofiber yarn torsionally and tensile actuators," U.S. Provisional Patent 61678340 (1 August 2012).

Supplementary Materials

www.sciencemag.org/cgi/content/full/338/6109/928/DC1
Supplementary Text
Figs. S1 to S11
References (33–37)
Movies S1 to S5

2 July 2012; accepted 13 September 2012
10.1126/science.1226762

REPORTS

Synthetic Lipid Membrane Channels Formed by Designed DNA Nanostructures

Martin Langecker,^{1*} Vera Arnaut,^{1*} Thomas G. Martin,^{2*} Jonathan List,¹ Stephan Renner,¹ Michael Mayer,³ Hendrik Dietz,^{2†} Friedrich C. Simmel^{1‡}

We created nanometer-scale transmembrane channels in lipid bilayers by means of self-assembled DNA-based nanostructures. Scaffolded DNA origami was used to create a stem that penetrated and spanned a lipid membrane, as well as a barrel-shaped cap that adhered to the membrane, in part via 26 cholesterol moieties. In single-channel electrophysiological measurements, we found similarities to the response of natural ion channels, such as conductances on the order of 1 nanosiemens and channel gating. More pronounced gating was seen for mutations in which a single DNA strand of the stem protruded into the channel. Single-molecule translocation experiments show that the synthetic channels can be used to discriminate single DNA molecules.

A large class of proteins and peptides form channels through lipid bilayer membranes (1) to facilitate the transport of water, ions,

or other entities through the otherwise impermeable membranes. Here, we report on a synthetic membrane channel that is constructed entirely

from DNA and anchored to a lipid membrane by cholesterol side chains. The shape of our synthetic channel is inspired by the natural channel protein α -hemolysin (2), although there are differences in physical properties such as charge, hydrophobicity, and size.

We constructed the channel by means of molecular self-assembly with scaffolded DNA origami (3–9) (Fig. 1A). The channel consists of two modules: (i) a stem that penetrates and spans a lipid membrane, and (ii) a barrel-shaped cap

¹Lehrstuhl für Bioelektronik, Physics Department and ZNN/WSI, Technische Universität München, 85748 Garching, Germany. ²Walter Schottky Institute, Physics Department, Technische Universität München, 85748 Garching, Germany. ³Department of Biomedical Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, MI 48109, USA.

*These authors contributed equally to this work.

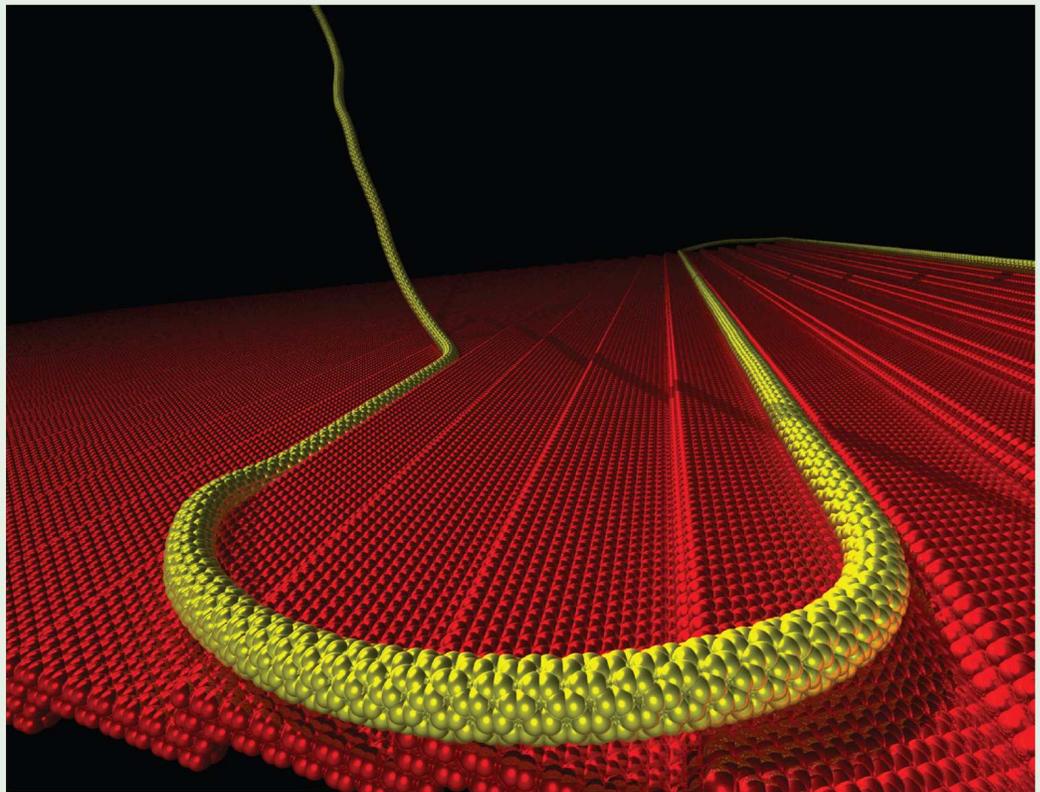
†To whom correspondence should be addressed. E-mail: dietz@tum.de (H.D.); simmel@tum.de (F.C.S.)

110

PHYSICAL REVIEW LETTERS™

Articles published week ending 8 MARCH 2013

PRL 110 (10), 100401–109901, 8 March 2013 (408 total pages)



10

Published by
American Physical Society™



Volume 110, Number 10

Dynamics of the Formation of Carbon Nanotube Serpentes

L. D. Machado,¹ S. B. Legoas,² J. S. Soares,³ N. Shadmi,⁴ A. Jorio,³ E. Joselevich,⁴ and D. S. Galvão¹

¹*Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, C. P. 6165, 13083-970 Campinas, Sao Paulo, Brazil*

²*Departamento de Física, CCT, Universidade Federal de Roraima, 69304-000 Boa Vista, Roraima, Brazil*

³*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 30123-970 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil*

⁴*Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, Rehovot 76100, Israel*

(Received 5 December 2012; published 8 March 2013)

Recently, Geblinger *et al.* [Nat. Nanotechnol. **3**, 195 (2008)] reported the experimental realization of carbon nanotube *S*-like shaped nanostructures, the so-called carbon nanotube serpentes. We report here results from multimillion fully atomistic molecular dynamics simulations of their formation. We consider one- μm -long carbon nanotubes placed on stepped substrates with and without a catalyst nanoparticle on the top free end of the tube. A force is applied to the upper part of the tube during a short period of time and turned off; then the system is set free to evolve in time. Our results show that these conditions are sufficient to form robust serpentes and validates the general features of the “falling spaghetti model” proposed to explain their formation.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.110.105502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.105502)

PACS numbers: 62.20.F-, 68.65.-k, 85.35.Kt

Carbon nanotubes (CNTs) have been the subject of intense research, mainly due to their unique mechanical, electronic, optical, and thermal properties. In particular, these structures may have important applications in nano-electronics [1–5]. However, some of these applications would require arrays of nanotubes of high quality and uniformity (identical chirality). The synthesis of a large amount of CNTs with specific chirality remains an unsolved problem [6]. One possible solution to overcome these limitations could be the use of carbon nanotube serpentes (CNSs). CNSs are *S*-like shaped nanostructures, composed of a series of straight, parallel, and regularly spaced segments, connected by alternating *U*-shaped turns (Fig. 1). CNSs were synthesized in 2008 by Joselevich’s group [6–8], and recently other groups have reported similar results [9–11]. A recent resonance Raman spectroscopy study showed the potential for tube-substrate engineering using such systems [8].

CNS formation has been qualitatively explained based on the “falling spaghetti mechanism” [6,7]. The serpentes would be formed in a two-step process, where the isolated nanotubes are grown standing up from the silicon dioxide stepped substrates under the influence of a gas flux and, at a second stage, the tube would fall down preferentially along the steps, creating the oscillatory patterns (that propagate along the gas flow direction), like spaghetti falling on a tilted bamboo mat [6]. The force that would be primarily responsible for the tube fall is supposed to be the result of the strong nanotube-surface van der Waals interactions.

In this Letter we present the first modeling of the dynamics of formation of carbon nanotube serpentes. We have carried out multimillion fully atomistic molecular dynamics simulations with the CHARMM molecular force field [12], using the well-known high-performance parallel

molecular dynamics NAMD code [13] in its CUDA implementation [14]. We have used quartz stepped substrates (see inset Fig. 1), which were used in the experiments [6–11]. For comparison purposes we have also considered graphite substrates. For the quartz substrate (alpha type with a miscut angle of 10.3 degrees, in order to mimic the experimental conditions), $h = 0.54$ nm and $L = 2.98$ nm, while for the graphite one, $h = 0.68$ nm and $L = 3.0$ nm, respectively. We did not use periodic boundary conditions and considered the substrates in vacuum. More detailed structural information is provided in the Supplemental Material [15]. For the serpentine structures we considered long tubes (about 1 micron in length), with and without a catalyst nanoparticle present on the free tube end. An external forward force (mimicking the flow gas in the experiments) was applied to the suspended part of the tube only during a certain period of time and then turn off. The system is then set to freely evolve in time. A continuous applied force would generate a larger kinetic energy to the tube and for the same time of the simulations the serpentine length, as well as the *S*-shaped segment separation values, would be larger. Consequently, longer tubes and larger substrates are needed, which make the simulations cost prohibitive or even impossible. There is a limit to the size of the structure the NAMD code [13] can handle, and the structures we used here are very close to this limit. Tests showed that the main qualitative aspects of serpentine formation are not affected by this procedure, the main differences being the length and *S*-shape separation values.

In all simulations, the following protocols were used in order to analyze the dynamics of serpentine formation. A stepped substrate is created from large graphite or quartz slabs (see inset Fig. 1 and Supplemental Material [15]). Typical models contain about 1.5–2.0 million atoms. Next, a long single walled carbon nanotube is generated.

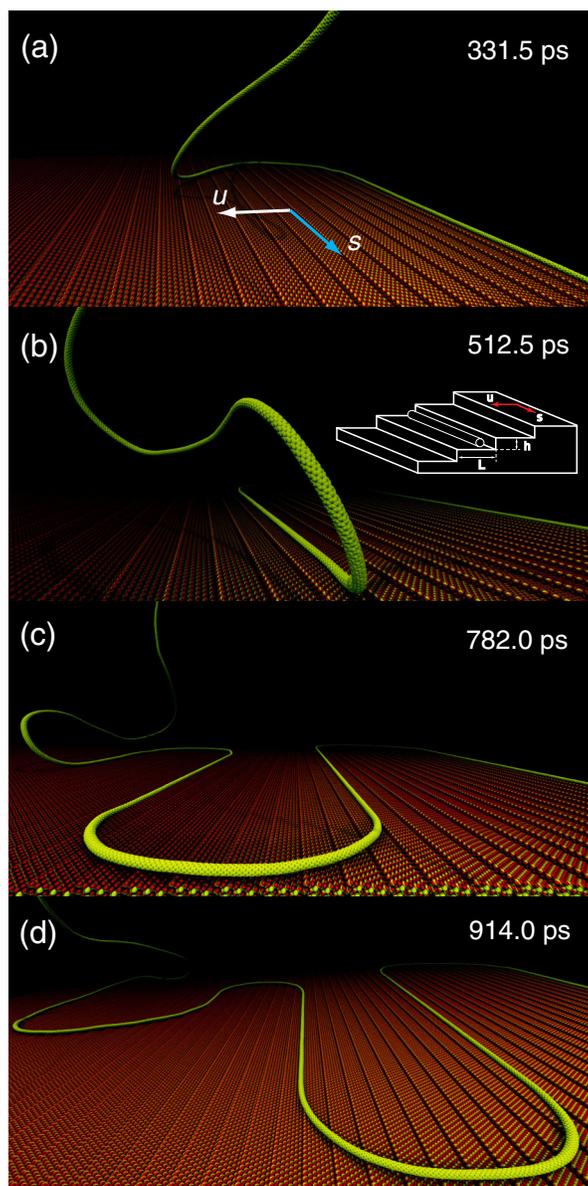


FIG. 1 (color online). Typical snapshots from molecular dynamics simulations of the CNS formation on a stepped quartz substrate. In Fig. 1(a) the s and u vectors refer to the step orientation and direction of the applied forward force, respectively. The indicated values of time (in picoseconds) are relative to the initial application of the force. In the inset a schematic view of the used stepped substrates is shown. The atoms are displayed with their atomic radius. The equilibrium distance between CNT and the substrate is 0.34 nm. See text for discussions. See also video 01 in the Supplemental Material [15] for the whole serpentine formation.

For comparison, we have considered (6,0) and (12,0) nanotubes, with diameter values of 4.70 and 9.40 Å, respectively. The tubes are bent at an angle of 90° resulting in two straight sections of ~ 350.0 and $\sim 9,650.0$ Å, (see Supplemental Material [15]). Then, the tubes are placed on the substrates in such a way that their short section is along a step (see Fig. 1). We have considered cases with and

without the presence of a catalyst particle placed at the top free end of the suspended CNT. The used mass particle was about 5500 amu, in order to mimic the experimental conditions [6,7], and consisted of a cluster of 96 iron atoms placed in the same carbon atom positions on the free end serpentine tube, bonded with each other and with the carbon atoms through sp^2 bonds. We ran simulations with different particles of different sizes and shapes, and although the degree of damping changes somewhat, the main conclusions are not dependent on this. We ran the simulations with and without the catalytic particle in order to determine whether its presence would significantly affect the dynamics of serpentine formation. In all the simulations we kept the substrate atomic positions frozen. Before running the MD simulations the CNT geometries were optimized and the system equilibrated in the canonical ensemble ($T = 300$ K).

For the equilibration processes in the molecular dynamics simulations, we used the Langevin thermostat [12] and the Brunger-Brooks-Karplus integration algorithm. After this necessary step, the simulations were carried out on the microcanonical ensemble, and the time integration was performed with the velocity Verlet algorithm. An external forward force (along u direction, see Fig. 1) was applied to the suspended part of the tube (value 0.001 kcal/mol/Å/atom, ~ 0.7 pN/atom) during 36.0 ps. Then the force was turned off, the system was set free to evolve in time, and the tube dynamics were recorded. These specific sets of values were chosen after some exploratory simulations and found to be effective to produce well-formed serpentines. We observed that, without the use of the external force, the tube falls on the substrate and on itself, in an irregular form, and no serpentine is formed.

In Fig. 1, we show typical snapshot sequences from molecular dynamics simulations of a serpentine formation on a quartz substrate. The indicated time (in picoseconds) is in relation to the elapsed time due to the application of the external force. As the process starts, the strong surface-nanotube (van der Waals) interactions cause the tube to fall down, initially perpendicular [Fig. 1(a)] and then along the steps [Fig. 1(b)], exhibiting rapid oscillatory movements, while part of it simultaneously keeps going on forward due to the initial applied force. When the tube reaches a critical inclination angle, it makes a U -turn. This repeated process leads to the formation of the serpentine with multiple U -turns [(Fig. 1(c) and 1(d)], while the remaining suspended part of the tube continues to exhibit random motion. These processes are better visualized in the video 01 of the Supplemental Material [15]. The obtained serpentine structures reproduce quite well the general structural features observed in the experiments [6–11]. It should be stressed that this critical inclination angle is very important and it contributes to determine the morphology and quality of the formed serpentines. In the simulations and in the experiments, this angle value depends on many factors,

such as the tube size and diameter, flux flow values, substrate quality, etc.

For the same type of tube, the separation between U -turn segments can, in principle, be controlled by varying the applied force (larger force values would generate larger segment separations). The obtained nonuniformity of these segments (again consistent with what is observed in the experiments) is a consequence of the kinetic or thermal fluctuations at nanoscale and more difficult to control. In the experiments the nonuniformity can be attributed, among other factors, to the fluctuations in the gas flux (intensity and directions) [6–11].

We have also investigated whether the nanoparticle (present in the experiments) can have an active role in the serpentine formation. We ran simulations with and without a particle at the top of the tube. Our results showed that the particle plays indeed an active role. It helps to damp large amplitude tube oscillations. These oscillations significantly contribute to prevent the formation of more uniformly shaped serpentes.

The serpentine stability is in great part due to the surface adhesion. In order to investigate whether serpentes could also be formed on different substrates, we created an idealized stepped substrate made of graphite. Our results (Fig. 2) showed that well-formed serpentes are also possible on graphite substrates (see video 02 in the Supplemental Materials [15]).

The main differences in the dynamics of serpentine formation for the different substrates are that, while for quartz once formed the U -turn structures remain virtually motionless, on graphite they remain moving for a long time. Also, on quartz, in some cases, the tube lies on the middle of the steps, while on graphite the tube always lies

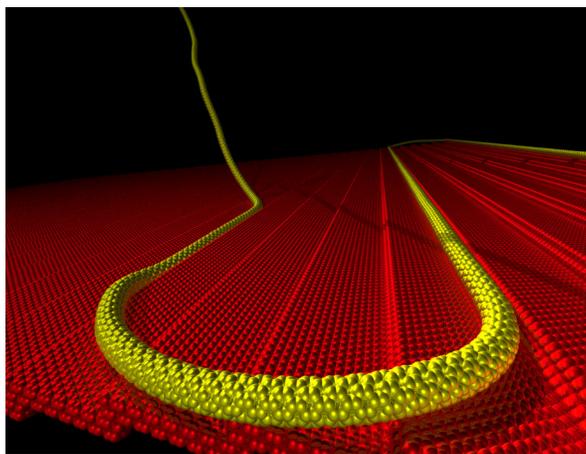


FIG. 2 (color online). Typical snapshot from molecular dynamics simulations of the serpentine formation on a stepped graphite substrate. The atoms are displayed with their atomic radius. The equilibrium distance between CNT and the substrate is 0.34 nm. See text for discussions. See also video 02 in the Supplemental Material [15] for the serpentine formation on this substrate.

at the corners of the steps (see video 01 and video 02 in the Supplemental Material [15]). These aspects can be understood in terms of the different energy profiles experienced by the tube on quartz and graphite substrates. In Figs. 3 and 4 we present the energy profiles for a straight and U -turn tube segments on quartz and graphite. As we can conclude from these figures, the quartz substrate is “stickier” (deeper energy valleys) than graphite; thus, it more efficiently damps the tube oscillations and traps the tube, which can occur at any part of the steps. The graphite substrate is too “smooth,” thus allowing the tube to oscillate for a longer time and with a well-defined energy minima only at the corners of the steps. In spite of these aspects, it is also possible to have well-formed serpentes on graphite substrates. It seems that the steps are much more important to induce serpentine formation than the materials of the substrates.

It should be stressed that the crystal structure by itself contributes to make it stickier depending on the surface topography. This effect goes beyond the different nonbond interactions between the nanotube and the different substrates (quartz and graphite). The existence of the energy valleys contribute to trap the nanotube on these related regions, increasing the friction and consequently making it stickier.

In order to better understand the nanotube structural changes, during the processes leading to serpentine formation, we calculated the temporal evolution of the tube internal strain forces between pairs of neighboring atoms over a specific nanotube region. Typical results, for the case of a (6,0) tube, are presented in slide 16 of the Supplemental Material [15]. Topologically, this carbon nanotube can be considered as formed by a series of six-atom rings interconnected by sp^2 bonds. The forces acting on the atoms exhibit great fluctuations, due mainly to elastic deformations (as a consequence of the interactions

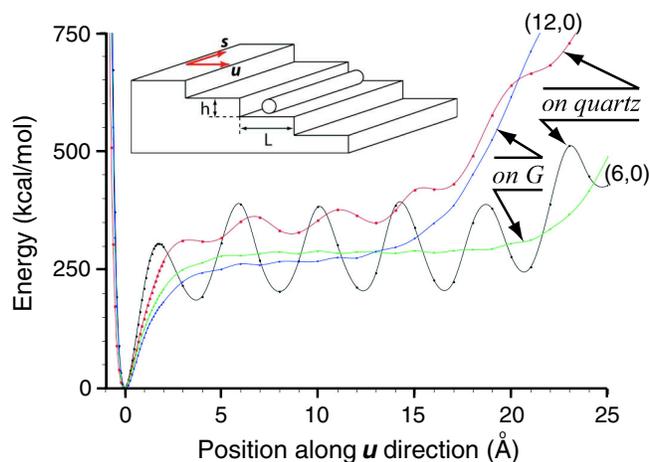


FIG. 3 (color online). Energy profiles for (6,0) and (12,0) zigzag nanotube segments placed parallel to a step on quartz and graphite (G) substrates, when shifted along the u direction of the steps.

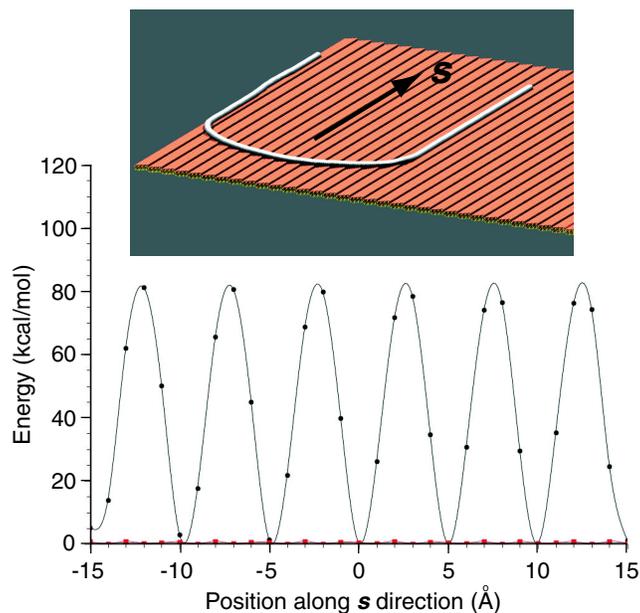


FIG. 4 (color online). Energy profiles for U -shaped nanotubes placed on quartz and graphite stepped substrates, when shifted along the s step direction. The curve in black (red) represents the interaction energy of the tube with the quartz (graphite) substrate.

with the substrate) and thermal fluctuations. At the moments just before the formation of a given U -turn, the forces on certain atoms can substantially increase [greater than 30 kcal/mol/\AA ($> 2 \text{ nN}$)]. It should be remarked that these specific force values are dependent on the serpentine geometries. For structures with large U -turn separations it is expected that these force values will be smaller.

A more comprehensive view of the force profiles of the first U -turn formation on a graphite substrate (the critical process for serpentine formation) is presented in slide 17 of the Supplemental Material [15], where the results displayed in slide 16 [15] are presented for three different tube regions at different times. Initially, the external forward force is applied to the tube, and 360 ps later the first U -turn is formed. The force on each of the six atoms of the analyzed rings varies $\sim 10 \text{ kcal/mol/\AA}$. However, between ~ 90 and ~ 190 ps, the forces increase on all the atoms up to $\sim 35 \text{ kcal/mol/\AA}$, at the moments of U -turn formation. This same behavior is observed in the other rings at different times. As the tube falls on the substrate, an elastic deformation wave is created and it propagates along the tube [Figs. (b) and (c) of slide 17 [15]]. The stress values of the tube segments, parallel to the steps and in contact with it, return to their previous values after the U -turn formation. The process is repeated at each U -turn structure, leading to the serpentine formation.

From the simulations and force profile analysis, it is possible to explain how the serpentine are formed. The process involves a balance of different kind of forces, elastic deformations, stress-strain force distributions

modulated by the materials and format of the substrate steps. As the forward force is applied, the tube starts to move forward, but at the same time the interactions with the substrate (mainly van der Waals forces) pulls it down toward the substrate. As the tube segments start to interact with the substrate, elastic waves (deformations) are generated and propagate through the tube which tends to align it with the substrate steps. This continues until the elastic limit (maximum stress) is reached (which depends on multiple factors, such as kind of substrate, temperature, applied external force, catalytic particle, etc.) and the forward tube force or velocity overcomes the elastic deformation, leading to an U -turn formation. The repetition of these processes leads to serpentine formation. From the simulations we observed that, as far as the top part of the tube continues to be ahead of its main body, serpentinelike structures can be formed. When this condition is not satisfied, the tube falls on itself, producing looped or ill-formed serpentine. Interestingly, the simulations showed that, although complex and involving many factors, the qualitative general trends of the serpentine formation are basically the ones of the proposed “falling spaghetti mechanisms” [6].

This work was supported by the Brazilian agencies CNPq, FINEP, FAPEMIG, and FAPESP. Also supported by Israel Science Foundation, US-Israel Science Foundation, and Legrain, Djanogly, Alhadef, and Perlman Family Foundations.

-
- [1] S. Iijima, *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
 - [2] A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 2008).
 - [3] P. L. McEuen, *Nature (London)* **393**, 15 (1998).
 - [4] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, *Science* **297**, 787 (2002).
 - [5] P. Avouris, Z. H. Chen, and V. Perebeinos, *Nat. Nanotechnol.* **2**, 605 (2007).
 - [6] N. Geblinger, A. Ismach, and E. Joselevich, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 195 (2008).
 - [7] E. Joselevich, *Nano Res.* **2**, 743 (2009).
 - [8] J. S. Soares *et al.*, *Nano Lett.* **10**, 5043 (2010).
 - [9] S. Jeon, C. G. Lee, J. Y. Tang, J. Hone, and C. Nuckolls, *Nano Res.* **1**, 427 (2008).
 - [10] J. Huang and W. Choi, *Nanotechnology* **19**, 505601 (2008).
 - [11] Y. Yao, X. Dai, C. Feng, J. Zhang, X. Liang, L. Ding, W. Choi, J.-Y. Choi, J. M. Kim, and Z. Liu, *Adv. Mater.* **21**, 4158 (2009).
 - [12] A. D. MacKerell *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **102**, 3586 (1998).
 - [13] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kalé, and K. Schulten, *J. Comput. Chem.* **26**, 1781 (2005); NAMD, <http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/>.

- [14] J.E. Stone, J.C. Phillips, P.L. Freddolino, D.J. Hardy, L.G. Trabuco, and K. Schulten, *J. Comput. Chem.* **28**, 2618 (2007).
- [15] See Document No. E-PRLTAO-XX-XXXX for a Powerpoint presentation containing Supplemental Material and videos of the structural evolution and formation of carbon serpentines on different substrates.

A direct link to this document may be found in the online articles HTML reference section. The document may also be reached via the Supplemental Material homepage (<http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.110.105502>) or from <ftp.aip.org> in the directory /epaps/. See the Supplemental Material homepage for more information.

Multi-Million Fully Atomistic Molecular Dynamics Simulations of Yarn Formation from Carbon Nanotube Forests

Leonardo D. Machado¹, Sergio B. Legoas² and Douglas S. Galvão¹

¹Applied Physics Department, State University of Campinas, Campinas-SP, 13083-459, Brazil.

²Physics Department, Federal University of Roraima, Boa Vista-RR, 69304-000, Brazil.

ABSTRACT

In this work we present preliminary results from multi-million fully atomistic classical molecular dynamics simulations carried out to test different existing mechanisms that have been proposed in the literature to explain the drawing of yarns from carbon nanotube forests. Despite the fact that it has been almost ten years since yarns were first drawn, there are still controversies on the mechanisms and necessary conditions that can produce yarns and sheets drawn from carbon nanotube forests. Moreover, few works have tried to understand at atomistic level the details of yarn drawing mechanisms, and no fully atomistic simulations have been carried out so far on this particular subject. Our preliminary results suggest that only direct van der Waals interactions among large bundles seem not to be enough to explain the yarn drawing process. Bundle interconnectors (such as small bundles connecting large bundles) were observed to play a critical role in our simulations. Depending on the topology of these interconnectors it was possible to observe from the simulations fibers/yarn formation from proposed structural models. These models were built based on structural information inferred from scanning electron microscopy data.

INTRODUCTION

The drawing of carbon nanotube (CNT) yarns and sheets from carbon nanotube (CNT) forests has continually gathered scientific attention since 2002 [1,2]. From the first works up to this day, many applications have been proposed for these materials, such as; polarizers [1], electronic textiles [3], flexible OLEDs [4], support for the weaving of functional powders [5], and torsional artificial muscles [6]. As these are very interesting materials, it is not surprising that much effort has been devoted to understand the details of the mechanisms and necessary conditions that makes a CNT forest drawable, i. e., that allow yarns and sheets to be drawn from it.

The first condition proposed to identify drawable and non-drawable CNT forests was that the former was supposed to need to be superaligned [1]. Although there seems to be an agreement that alignment is important, other authors have suggested that good alignment is not enough to ensure drawability, and other factors might be as important, or even more important than it. For example, the overall density of the CNT forest [7], the density of small interconnecting bundles [8], the occurrence of bundle migration [9] and the amount of amorphous carbon in the forest [10,11], have all been identified as possible important factors. Also, the role of the entanglement at different parts of the forest has recently been characterized by measuring the force required to pull a small number of bundles [12] from several heights of both drawable and non-drawable forests.

The details of the drawing mechanisms, however, seem to have received less attention. Zhang *et al.* [13] assumed that direct van der Waals (vdW) interactions among large adjacent bundles was enough to explain yarn formation. Kuznetsov *et al.* [8] argued that this model is inconsistent with several experimental observations. For example, during the drawing process the pulled bundles seem to unzip out of the forest until they are close to an extremity, and only then they start dragging the ones that are adjacent to them. Direct vdW interactions between large bundles should not be stronger near the extremities, and the possible explanation that this was caused by entanglement near the ends would indicate that this is a main factor to determine whether a forest is drawable or not. Recent experimental results indicate that the formation of entangled structures near the ends during drawing is critical [2], but undrawable forests with high entanglement near the ends do exist. Kuznetsov *et al.* [8] then proposed a complex yarn drawing mechanism, that relied on densification of the smaller bundles interconnecting the larger ones (these smaller bundles will, from this point on, be simply called connectors).

In the present work we discuss preliminary results from fully atomistic molecular dynamics simulations carried out to test some of the mechanisms previously proposed to explain yarn drawing. By comparing cases in which we observe/did not observe yarn formation we could address the role and relative importance of some of the factors that were experimentally identified as relevant. These multi-million atom simulations were carried out using the molecular dynamics (MD) package NAMD [14], which uses the well-known and tested CHARMM force field. Our preliminary results are suggestive that it is not possible to explain yarn formation relying solely on direct vdW interactions among large bundles. Our results indicate that the connectors play a critical role on the dynamics of yarn formation. It should be stressed, however, as discussed below, in our models the main connectors function is different from other proposed models [8]. In our model their main function consists in bringing closer together separated large bundles close enough to interact, thus opposing the pulling force during the drawing processes. One main difference between the models is related to the dynamics of the connectors, while in our model the fact that they slide it is an important issue, in the Kuznetsov *et al.* [8] model they play a more 'static' role.

RESULTS AND DISCUSSION

As the computational cost required to simulate a large number of multiple interacting bundles is very high, we initially investigated how directly interacting CNTs reacted to an external pulling force. In this test, we used a bundle with 49 (12,0) single-walled nanotubes (SWNTs), each 20 nanometer-long, supported on a SiO₂ substrate. Figures 1(a) and 1(b) show snapshots depicting typical results for simulations where a constant pulling force was applied to all atoms of one CNT. As mentioned before there is an agreement that CNTs in drawable forests exhibit good alignment, thus in all our simulations we used structural models where this condition was satisfied.

In the case depicted in figure 1(a), the external applied force (0.8 nN) was insufficient to either pull a CNT from the bundle or the whole bundle from the substrate. In the case shown in figure 1(b), the external force was a little higher (1.12 nN), but the results were quite different. Figure 1(b2) shows that at first the whole bundle was pulled from the substrate, and because of that, the bundle was set free to rotate and align itself with the pulling direction. After that, the pulled CNT started to slide (see figure 1(b3)) and was eventually extracted from the bundle (not shown in these snapshots). In order to facilitate the discussions of the results we will use the

following terminology: when the separating/extracting CNT movement is perpendicular to the forest alignment direction, we will say that it was 'splitted' from its neighbors; when the separating/extracting CNT movement is parallel to the forest alignment, we will say that it has 'slided' from its neighbors.

Some insights of the drawing dynamics can be gained by comparing the force used to try to pull a very short CNT from this bundle and the experimentally measured force of ~ 10 nN per nanotube that is required to separate a small bundle (with ~ 30 tubes) from a forest [12]. A typical multi-walled nanotube in these forests is an order of magnitude larger in diameter and 4 orders of magnitude larger in length than the ones used in the simulations, so the large scale splitting of well-aligned, directly interacting CNTs, should not occur.

The final snapshot of the simulation shown in figure 1 provides an indication to an easier mechanism that can be used to extract/separate a CNT from a forest: after the bundle aligns with the pulling direction, one CNT readily slides out. If the external force is applied only to the upper part of a pulled CNT, and if part of the bundle is fixed to avoid its detachment from the substrate, this sliding mechanism is seen to be dominant. In these simulations, the pulled nanotube initially bends and then, instead of gradually unzipping from the bundle (in a splitting process), the V-shaped junction between the CNT and the bundle, formed during the initial bending, remains in a fixed position. Meanwhile, parts of the tube still in contact with its neighbors start to slide up, and this continues until the tube has been completely detached.

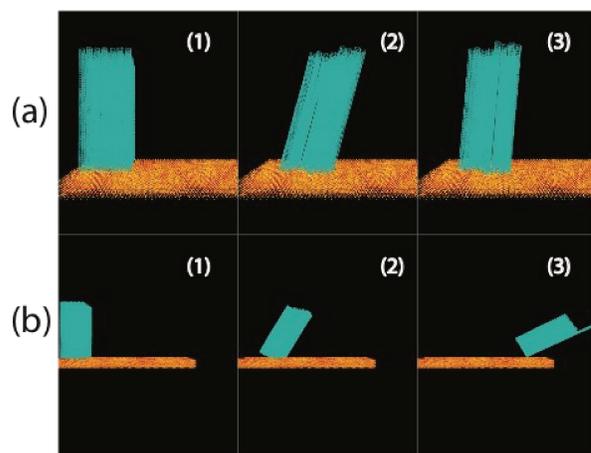


Figure 1. Snapshots from molecular dynamics simulations in which one CNT was pulled from a bundle. (a) In this case the applied force was insufficient to either draw a CNT from the bundle or the bundle from the substrate. A maximum bending during pulling was observed in (2), while in (3) an elastic reaction caused the CNTs to straighten up. (b) A somewhat larger force managed to pull the whole bundle from the substrate. In (2) the bundle started to detach from the substrate and by (3) the whole bundle had aligned itself with the external pulling force. The pulled tube then started to slide from the bundle, and was eventually separated from it. See text for discussions.

In figure 2 we present an energy analysis of the cost necessary to separate two double-walled nanotubes (DWNT) (these tubes are 100 nm long, with a (30,0) external wall and a (21,0) internal wall). In these tests, the blue tube remained fixed while the orange CNT had its position varied, along the x or along the z direction. The difference in energy between the new and the initial (equilibrium) configuration was then calculated. From these plots, we can estimate that a

force of ~ 4.5 eV/nm (7 nN) would be necessary to split the tubes, while a much smaller force of ~ 0.01 eV/nm (16 pN) would be required to slide the CNTs. Therefore, although an amount of ~ 10 eV is needed to separate these tubes (and this does not depend on the separating method), the force needed to separate them is much higher through the splitting route. Because of this, for all dynamics in which two well aligned CNTs were seen interacting directly, sliding, and not unzipping, was dominant. Both dynamics and energy analysis suggest that the drawing mechanism proposed by Zhang *et al.* [13] seem not to be plausible.

It should be noted that from the right energy plot on figure 2 can be inferred that the force opposing the sliding of CNTs is essentially constant, even when a tube is approaching the extremity of its neighbor. If the primary mechanism for the separation of directly interacting CNTs is sliding, as it has been argued so far, the fact that during yarning a pulled CNT starts dragging its neighbors only when it is about to leave the forest cannot be explained without taking the connectors into account.

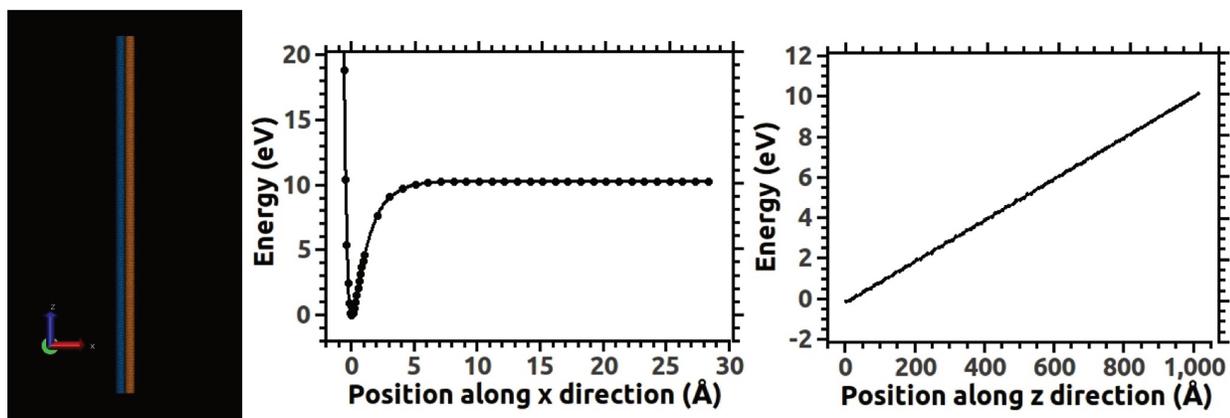


Figure 2. Energy plots, comparing the energy necessary to separate the DWNTs shown at the left along different directions. The energy shown in the plots is the difference between the present configuration energy and the equilibrium energy configuration. The total energy necessary to separate the tubes is independent on the selected direction (~ 10 eV), but force estimations from these plots showed that these values depend on the chosen route. Separation along the x direction requires an estimated force of ~ 7 nN, while separation along the z direction requires only an estimated force of ~ 16 pN. See text for discussions.

Figure 3(a) shows results from a simulation designed to test the connector mechanism proposed by Kuznetsov *et al.* [8]. Instead of using large and small bundles to simulate a forest, an approach still impractical from the computational cost viewpoint, we used large and small CNTs to represent bundles. The large DWNTs shared the same features of the ones used in the energy analysis, while the connectors were 100 nm long (6,0) SWNTs; these were then arranged in a linear manner similar to the proposition of the above mentioned work [8]. In this simulation, all tubes were free to move, and an external pulling force was applied only to the upper part of the right DWNT. As shown in the snapshots, the connectors did densify and they also peeled off in a manner consistent with the proposition of Kuznetsov *et al.* [8]. However, they also played another role in these simulations: they counteracted the external pulling force and brought the DWNTs directly into contact. In this simulation, because the tubes were still too short and thin, the area of contact between the DWNTs was not large enough to prevent sliding, and eventually the pulled tube was separated from its neighbors.

Yet again due to computational limitations, the large increase in CNT lengths and diameters needed to increase the contact area among the tubes was not possible, and an alternative approach was required to increase this area without causing a large increase in the number of simulated atoms. In this new approach, we chose to use large trilayers of graphene (each layer was 7.7 nm wide and 100 nm tall) to represent bundles and thin ribbons of graphene (1.6 nm wide and 100 nm tall) to represent the connectors. It should be stressed that even with these simplifications the large structural models contain up to 2 million atoms. An external pulling force was applied to the upper part of the left trilayer, and the right trilayer was kept fixed in this case (in an attempt to mimic the huge inertia of a large forest and to prevent the dragging of this small forest). Similarly to the previous simulations, when a trilayer was pulled from the forest the ribbons counteracted this force, bringing that trilayer closer to adjacent ones. Given a suitable pulling force, two possible scenarios were played out, depending on the density of the graphene forest:

1) The trilayer was partially peeled off, but eventually the ribbons managed to bring it to within the vdW range of the one that was adjacent to it. As the area of contact among these trilayers was large, even the sliding mechanism could not happen, and they became locked together. This result is illustrated in the series illustrated in figure 3(b). One can suppose that in order for the drawing to be continuous, the pulled trilayer should only reach the adjacent one after more than half of it has been peeled off. In the present simulations this criteria was not satisfied, but as only two trilayers were free to move, continuous drawing could not happen either way. A slightly lower density will probably be required in future studies.

2) The trilayer was totally peeled off, before it got close enough to interact with an adjacent trilayer directly. Because the area of contact between a trilayer and the connecting ribbons was not large enough, the pulled trilayer eventually slid out of the forest. This happened in cases where the forest density was too low.

CONCLUSIONS

Regarding the factors that have been proposed to distinguish drawable and non-drawable forests, the present simulations help understand the role played by several of the factors and mechanisms considered relevant in the literature. While a certain level of entanglement is necessary so that enough connectors exist to link the various bundles, density seems to be more important. It must not be too low, or the pulling force will manage to detach a bundle from the forest, but it has to be low enough to enable the peeling off of a large part of the pulled bundles before they reach the adjacent bundles (needed for continuous drawing). While a real forest density is not perfectly uniform, its 3D structure means that the process described in this work happens simultaneously at different locations, so that the drawing is not immediately terminated when a bundle fails to drag a neighbor.

Regarding the drawing mechanism, our results suggest that a simple model that takes into account only vdW interactions among large bundles cannot explain the yarn drawing process, and that connectors play a critical role. While a mechanism of densification of connectors was observed, this was not the main role played by them during the simulations. It was to oppose the external force and to eventually allow large adjacent bundles to interact.

The yarning mechanism suggested by the present simulations is the following: as fibers keep being pulled from the forest, a bundle that was in equilibrium in the bulk of the forest before the drawing started will eventually reach its surface, and the existing balance of forces that kept it

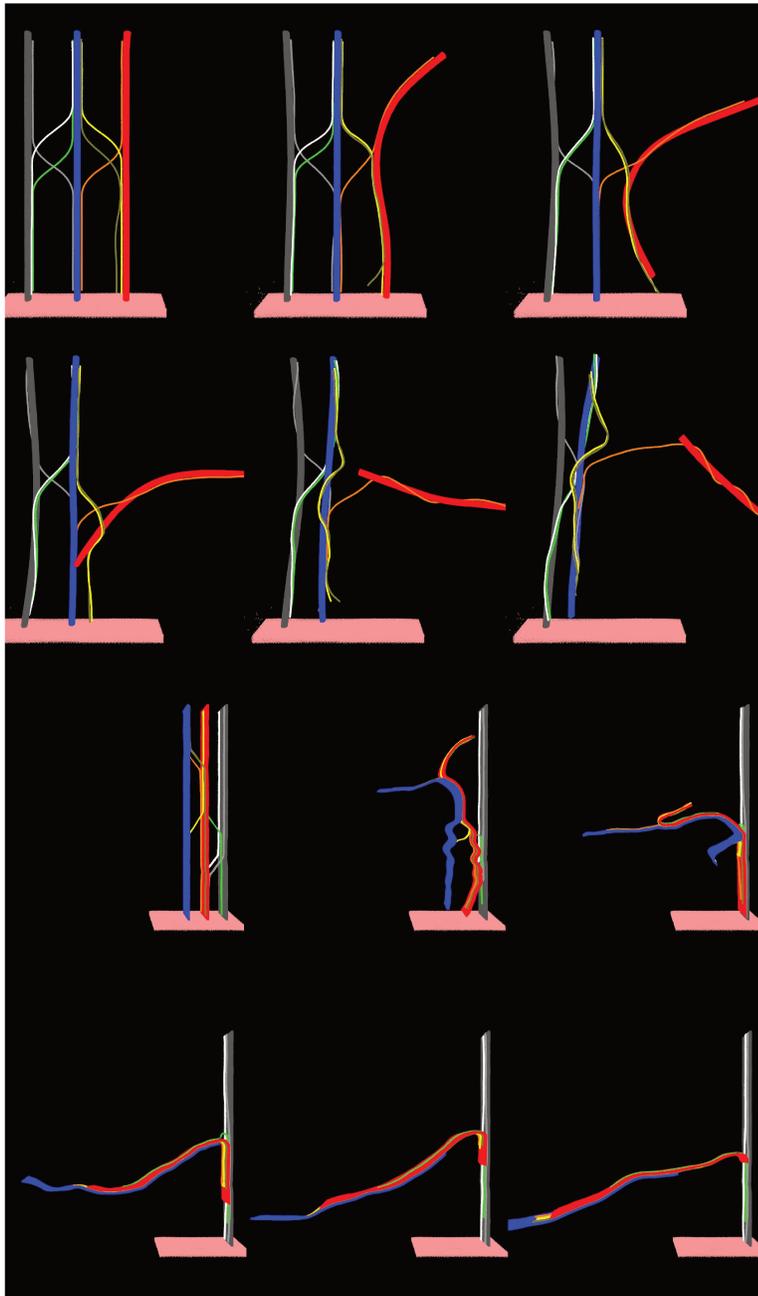


Figure 3. Snapshots from molecular dynamics simulations performed to determine the dynamical behavior of the connectors during the drawing process. The CNTs were arranged accordingly to model structures proposed by Kuznetsov *et al.* [8]. In the upper part of figure (the first six snapshots), DWNTs played the role of large bundles and SWNTs played the role of connectors. A constant force was applied to the right CNT. As shown in the snapshots, the connectors do densify, but they also bring the adjacent DWNTs close enough so that they can interact. Because the area of contact between bundles was insufficient, the pulled DWNT was separated from the others. In lower part of the figure (the last six snapshots) the DWNTs were replaced by graphene trilayers and the SWNTs were replaced by graphene ribbons. In this case, a force was applied to the left trilayer, and the right one had its position fixed. The much larger contact area among trilayers enabled the formation of a small fiber. See text for discussions.

stable will then be broken. As the external force pulls one of its extremities in one direction, the connectors pull the other extremity closer to the forest, because the bundles that prevented this from happening have by this point been removed from the forest. If the forest density and the pulling force are above the critical limit, a sufficiently large part of the bundle will peel off before it touches an adjacent neighbor. When this happens, the large contact area between these bundles will lock them together, and the pulling of the next bundle will then begin. The repetition of these processes lead to the formation of fibers/yarns as shown in the sequence of snapshots of figure 3(b).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Profs. R. H. Baughman, A. F. Fonseca and A. Zakhidov for many helpful discussions. This work was supported in part by the Brazilian agencies CNPq and FAPESP.

REFERENCES

1. K. Jiang, Q. Li and S. Fan, *Nature* **419**, 801 (2002).
2. C. Zhu *et al.*, *Carbon* **49**, 4996 (2011).
3. M. Zhang, K. R. Atkinson and R. H. Baughman, *Science* **306**, 1358 (2004).
4. M. Zhang *et al.*, *Science* **309**, 1215 (2005).
4. M. D. Lima *et al.*, *Science* **331**, 51 (2011).
6. J. Foroughi *et al.*, *Science* **334**, 494 (2011).
7. I. H. Lee *et al.*, *ACS Nano* **5**, 31 (2010).
8. A. A. Kuznetsov *et al.*, *ACS Nano* **5**, 985 (2011).
9. K. Liu *et al.*, *Nano Lett.* **8**, 700 (2008).
10. C. P. Huynh and S. C. Hawkins, *Carbon* **48**, 1105 (2010).
11. Q. Li *et al.*, *Adv. Mater.* **18**, 3160 (2006).
12. A. F. Gilvaei, K. Hirahara, Y. Nakayama, *Carbon* **49**, 4928 (2011).
13. X. Zhang *et al.*, *Adv. Mater.* **18**, 1505 (2006).
14. J. C. Phillips *et al.*, *J. Comput. Chem.* **26**, 1781 (2005).

Graphyne Oxidation: Insights From a Reactive Molecular Dynamics Investigation

L. D. Machado¹, P. A. S. Autreto¹ and D. S. Galvao¹.

¹Applied Physics Department, State University of Campinas, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil.

ABSTRACT

Graphyne is a generic name for a family of carbon allotrope two-dimensional structures where sp^2 (single and double bonds) and sp (triple bonds) hybridized states coexists. They exhibit very interesting electronic and mechanical properties sharing some of the unique graphene characteristics. Similarly to graphene, the graphyne electronic properties can be modified by chemical functionalization, such as; hydrogenation, fluorination and oxidation. Oxidation is of particular interest since it can produce significant structural damages.

In this work we have investigated, through fully atomistic reactive molecular dynamics simulations, the dynamics and structural changes of the oxidation of single-layer graphyne membranes at room temperature. We have considered α , β , and γ -graphyne structures. Our results showed that the oxidation reactions are strongly site dependent and that the sp -hybridized carbon atoms are the preferential sites to chemical attacks. Our results also showed that the effectiveness of the oxidation (estimated from the number of oxygen atoms covalently bonded to carbon atoms) follows the α , β , γ -graphyne structure ordering. These differences can be explained by the fact that for α -graphyne structures the oxidation reactions occur in two steps: first, the oxygen atoms are trapped at the center of the large polygonal rings and then they react with the carbon atoms composing of the triple bonds. The small rings of γ -graphyne structures prevent these reactions to occur. The effectiveness of β -graphyne oxidation is between the α - and γ -graphynes.

INTRODUCTION

Carbon-based materials of reduced dimensionality have shown to exhibit some extraordinary structural, thermal and electronic properties. One example of this is graphene [1], a single-planar layer of sp^2 -hybridized carbons that has become one of the hottest topics in materials science today. Due to its unique properties graphene is considered as the basis for a new nanoelectronics [1-3]. However, in its pristine form graphene is a zero bandgap semiconductor, which limits its use in transistor applications [3].

Diverse physical and chemical approaches have been tried to solve this problem [4-6]. Ideally, the gap opening should not compromise other desirable electronic properties, such as, the linear dependence of the energy of the conduction and valence electrons with their momentum, i. e., the main Dirac cone properties. With the approaches mentioned above this has been only partially achieved [1-6].

In part because of this, there is a renewed interest in other possible 2D carbon-based structures, as for example, the graphyne structures (Figure 1) [7,8]. These structures were proposed by Baughman and co-workers [7] and structurally are composed of polygonal rings

composed of carbon atoms with the simultaneous existence of sp^2 and sp hybridized states. Graphyne is a generic name for the family of these structures, where many possible forms can exist. In this work we restricted ourselves to investigate the α , β , and γ forms (Figure 1). Graphyne-based nanotubes were also theoretically predicted [9,10] and recently experimentally realized [11]. With relation to the planar structures, although large molecular fragments have been already synthesized, only recently a member of this family (graphdiynes) was successfully synthesized in the form of films [12].

Some of the graphyne structures share some of remarkable graphene properties, such as, the Dirac cone [8,13]. Furthermore, density functional theory (DFT) calculations [14] have shown that the Dirac cone is preserved in the presence heteroatom (B, N, H) dopants, and that the presence of B and N can lead to a small bandgap opening [14]. Oxygen is another heteroatom that can be naturally present in the graphyne synthesis [11,12]. Due to the more pronounced porous structure (Figure 1) it is expected that the presence oxygen atoms can produce more significant electronic and structural changes in graphyne than in graphene, in especial, out-of-plane deformations [15].

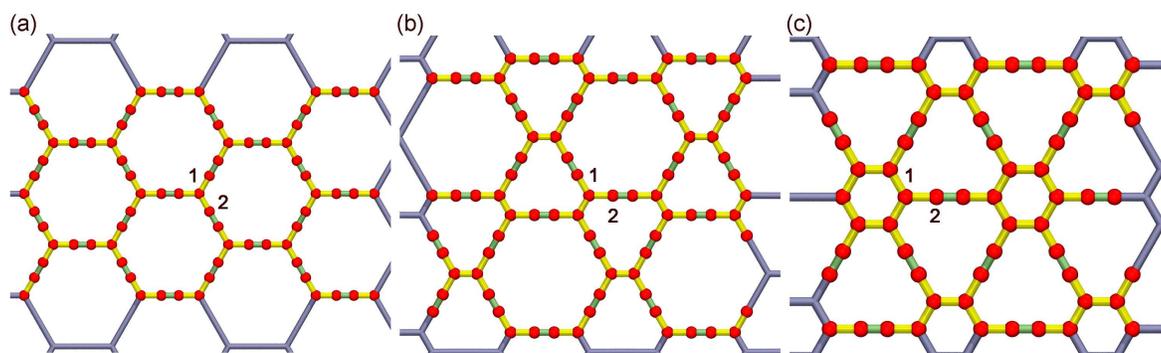


Figure 1. Structure of (a) α -graphyne, (b) β -graphyne and; (c) γ -graphyne. The labeling 1 and 2 refer to non-acetylenic (1) and acetylenic (triple bonds) groups, respectively.

METHODOLOGY

We have carried out fully atomistic molecular dynamics (MD) simulations in order to investigate the structural and dynamical aspects of the atomic oxidation of graphyne membranes. The extensive MD study was carried out using reactive force fields (ReaxFF [16-18]), as implemented in the Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) code [19]. In order to speed up the simulations, we consider a super thermal approach in which O-O recombination was not allowed during the runs. We have used a NVT ensemble and the temperature was controlled using a Nosé-Hoover thermostat, as implemented in LAMMPS code [19]. The simulations were carried out at room temperature (300 K), and the typical time for a complete simulation run was of 500 ps, with time-steps of 0.1 fs.

ReaxFF is a reactive force field developed by van Duin, Goddard III and co-workers for use in MD simulations. It allows simulations of many types of chemical reactions. It is similar to standard non-reactive force fields, like MM3 [16-18], where the system energy is divided into partial energy contributions associated with, amongst others, valence angle bending, bond stretching, and non-bonded van der Waals and Coulomb interactions [16-18]. However, one main difference is that ReaxFF can handle bond formation and dissociation (making/breaking

bonds) as a function of bond order values. ReaxFF was parameterized against DFT calculations, being the average deviations between the heats of formation predicted by the ReaxFF and the experiments equal to 2.8 and 2.9 kcal/mol, for non-conjugated and conjugated systems, respectively [16-18].

The process of simulating the oxidation of the graphyne membranes was carried out considering an isolated single-layer graphyne membrane immersed into an atmosphere of atomic oxygen atoms. We considered systems with constant volume and number of atoms. Typical dimensions of the membranes were of 180 Å x 180 Å (~ 6500 atoms) and the atmospheres contained ~6000 atomic oxygen atoms.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In Figure 2 we present snapshots from MD simulations after a dynamics period of 0.3 ns. As we can see from this Figure, although all structures contain carbon-carbon triple bonds, the observed level of oxidation is quite different.

These different oxidation dynamics can be better evaluated analyzing the number of covalently bonded oxygen atoms as a function of the time of simulation. These results are presented in Figure 3. As we can see from Figures 2 and 3, the reactivities are graphyne-type and site dependent. The atoms in sp^2 -hybridized states only significantly react for the α -graphynes and these site are, as expected, much less reactive and the sp -hybridized ones. The largest site reactivity differences were observed for the β -graphynes. Although a considerable level of oxidation occurs, the oxygen atoms mainly covalently bond to the sp carbons. For γ -graphynes both sites are essentially oxidation-resistant.

In order to try to explain these significant differences we calculated the 3D energy potential maps experienced by an oxygen atom when interacting with the graphyne membranes. These maps provide helpful information about the relative importance of which site can be preferentially attacked.

In Figure 4 we present the results for γ -graphyne, calculated for an oxygen atom placed at 1.2 Å above the membrane basal plane. As we can see from the Figure, for this specific distance value, there are no positions where the C-O interactions are attractive. This helps to explain why γ -graphyne is basically oxidation resistant. Even when the maps are calculated to a height closer to the membranes, the only observed minima were those close to the carbon atoms composing the triple bonds (where the reaction can occur). For most of the cases there are always energy barriers to the oxygen atoms reach the membrane surfaces.

The situation is completely different for the case of α -graphynes. In Figure 5 we present the results for the maps calculated for different basal planar distances. As we can see from the Figure, for the case of $h=0.5$ Å we observed two energy minima: the deepest one close to the region of the triple bonds and the local one located at the hexagonal rings. Reactions can occur if the oxygen atoms come close to the regions of the global minima. For the case of $h=1.5$ Å, the energy is positive directly above the triple bonds, which implies that under these conditions there is an energy barrier to approach the sites of the triple bonds. However, for the regions of the center of the hexagon rings, the energies are always negative, although not always these regions correspond to local minima. Since the interactions are always attractive, there are no energy barriers to the oxygen atoms reach these regions. Once these atoms became trapped, they can

bounce back and forth close to the membrane surfaces until reactions occur. This greatly increases the chemical reactivity and can explain why α -graphynes can be easily oxidized.

The β -graphyne structures represent an intermediate stage between α - and γ -graphynes. Due to the lack of space we will not discuss this case in details.

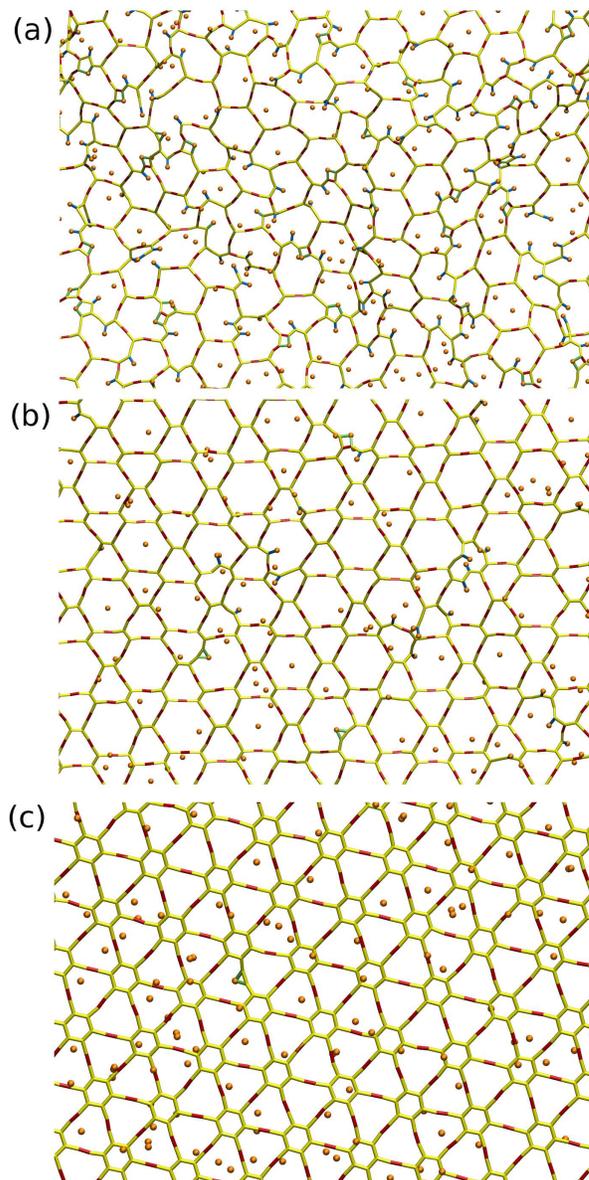


Figure 2. Snapshots from molecular dynamics simulations for oxidized graphyne membranes after a dynamics period of 0.3 ns. Reaction is extensive for the α -graphyne, moderate for the β -graphyne and for the γ -graphyne there is almost no oxidation. Carbon-carbon triple bonds are the preferential targets of the oxygen atoms, leading to the formation of carbon-oxygen double bonds, as well as, epoxy groups.

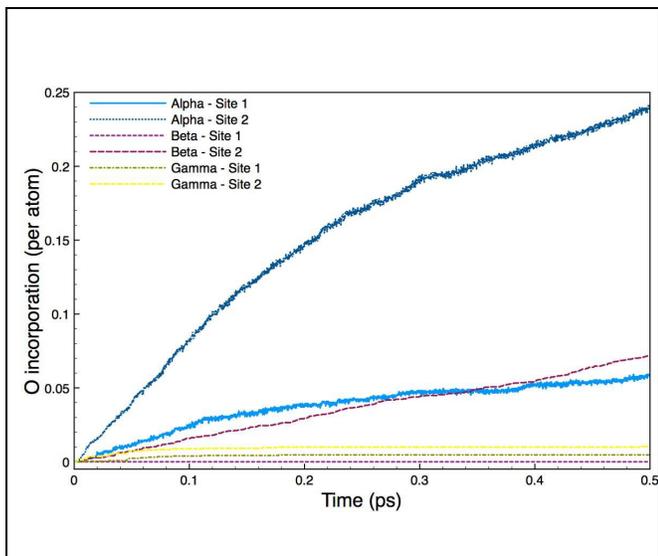


Figure 3. Number of bonded oxygen atoms as a function of the time. Sites 1 and 2 are labeled in Figure 1.

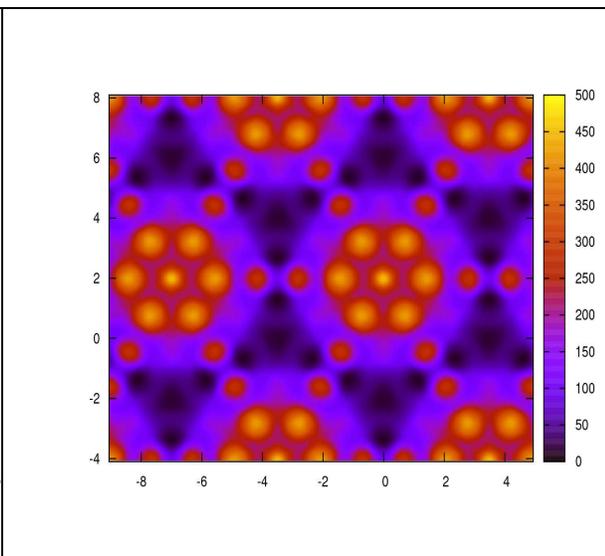


Figure 4. Potential energy map for γ -graphyne at a distance of 1.2 Å above the membrane.

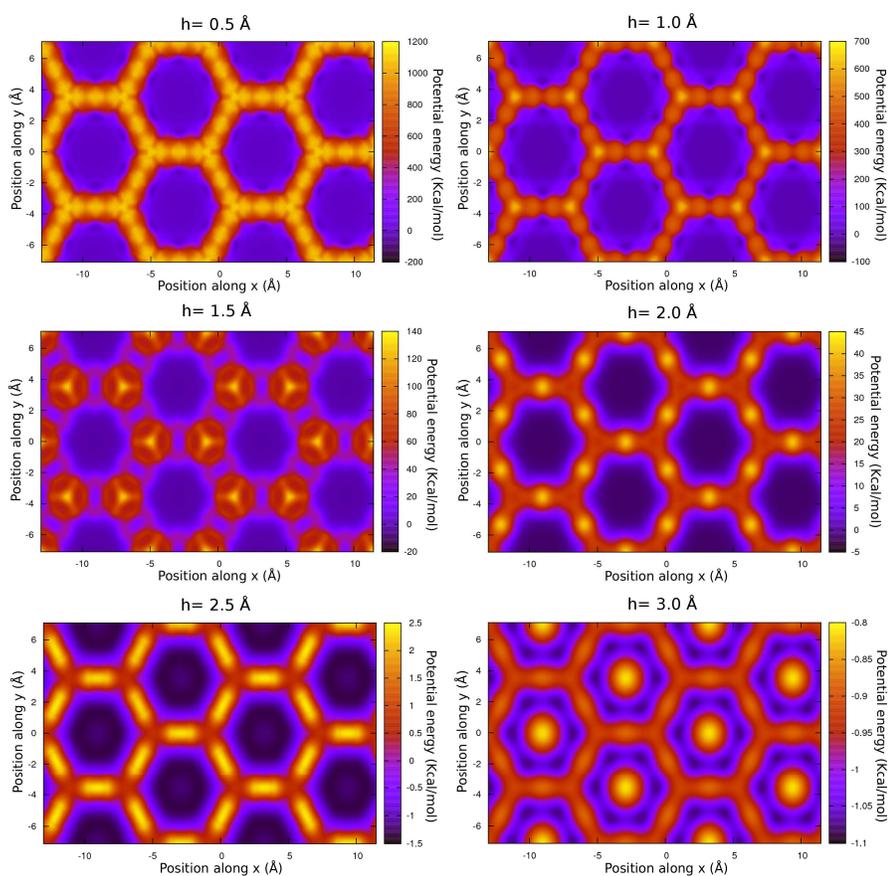


Figure 5. Potential energy maps for α -graphyne. Results for an oxygen atom placed at different distances (h) above the membrane basal plane.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

Graphyne is a family of 2D carbon structures composed of atoms in sp and sp^2 hybridized states. Many different structures is possible, and in this work we restricted ourselves to investigate the α , β , and γ -graphynes. We have investigated, through molecular dynamics simulations, the processes and dynamics of the oxidation of graphyne membranes. The existence of different sites that can be oxidized makes the oxidation dynamics much more complex than in the case of graphene oxidation. Also, although all structures contain carbon atoms with single, double and triple bonds, the different arrangements of those atoms produce quite distinct oxidation processes. While α -graphyne is very reactive, γ -graphyne is basically oxidation resistant and β -graphyne represents an intermediate state between α and γ structures. These different reactivities can be explained through the analysis of the potential energy maps.

ACKNOWLEDGEMENTS

Work supported in part by Brazilian Agencies FAPESP, CNPq and CAPES.

REFERENCES

1. K. S. Novoselov *et al.*, *Science* **306**, 666 (2004).
2. S. H. Cheng *et al.*, *Phys. Rev. B* **81**, 205435 (2010).
3. F. Withers, M. Dubois, and A. K. Savchenko, *Phys. Rev. B* **82**, 073403 (2010).
4. F. Guinea, M. I. Katsnelson, and A. K. Geim, *Nature Phys.* **6**, 30 (2010).
5. M. Z. S. Flores, P. A. S. Autreto, S. B. Legoas, and D. S. Galvao, *Nanotechnology* **20**, 465704 (2009).
6. R. Paupitz, P. A. S. Autreto, S. B. Legoas, S. G. Srinivasan, A. C. T. van Duin, and D. S. Galvao, *Nanotechnology* **24**, 035706 (2013).
7. R. H. Baughman, H. Eckhardt, and M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **87**, 6687 (1987).
8. D. Malko, C. Neiss, F. Vines, and A. Gorling, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 086804 (2012).
9. V. R. Coluci, S. F. Braga, S. B. Legoas, D. S. Galvao, and R. H. Baughman, *Phys. Rev. B* **68**, 035430 (2003).
10. V. R. Coluci, S. F. Braga, S. B. Legoas, D. S. Galvao, and R. H. Baughman, *Nanotechnology* **15**, S142 (2004).
11. C. Li *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **115**, 2611 (2011).
12. G. Li *et al.*, *Chem. Commun.* **46**, 3256 (2010).
13. B. Kim and H. Choi, *Phys. Rev. B* **86**, 115435 (2012).
14. D. Malko, N. C. Neiss, and A. Gorling, *Phys. Rev. B* **86**, 0454434 (2012).
15. S. W. Cranford and M. J. Buehler, *Nanoscale* **4**, 4587 (2012).
16. A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9396 (2001).
17. A. C. T. van Duin and J. S. S. Damste, *Org. Geochem.* **34**, 515 (2003).
18. K. Chenoweth, A. C. T. van Duin, and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1040 (2008).
19. S. Plimpton, *J. Comp. Phys.* **117**, 1 (1995). <http://lammps.sandia.gov/>