



Marcelo Zimmer Sampaio Flores

*Simulações Computacionais de Sistemas
Nanoestruturados*

Campinas-SP

2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

Marcelo Zimmer Sampaio Flores

***Simulações Computacionais de Sistemas
Nanoestruturados***

Orientador: Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Marcelo Zimmer Sampaio Flores e orientada pelo Prof. Dr. Douglas Soares Galvão.

Assinatura do Orientador

Campinas-SP

2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

F663s	<p>Flores, Marcelo Zimmer Sampaio, 1983- Simulações computacionais de sistemas nanoestruturados / Marcelo Zimmer Sampaio Flores.-- Campinas, SP : [s.n.], 2012.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Douglas Soares Galvão. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p style="text-align: center;">1. Dinâmica molecular. 2. Teoria do funcional de densidade. 3. Grafeno. 4. Nanocarros. 5. Nanotubos de carbono. I. Galvão, Douglas Soares, 1961- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p>
-------	---

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Computer simulations of nanostructured systems

Palavras-chave em inglês:

Molecular dynamics

Density functional theory

Graphene

Nanocars

Carbon nanotubes

Área de Concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Douglas Soares Galvão [Orientador]

Vitor Rafael Coluci

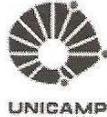
Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

Luiz Eduardo Moreira Carvalho de Oliveira

Antonio Riul Júnior

Data da Defesa: 12-09-2012

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MARCELO ZIMMER SAMPAIO FLORES – RA 069814** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 12 / 09 / 2012.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Antonio Riul Júnior – DF/UFSCar

Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos
DF/UNESP- Rio Claro-SP

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

Prof. Dr. Vitor Rafael Coluci – FT/UNICAMP

Agradecimentos

Ofereço meus mais sinceros agradecimentos:

– À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro para realização dessa tese;

– Ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” e à Unicamp pela acolhida e infraestrutura que permitiram o meu grande desenvolvimento pessoal e profissional;

– Ao coordenador da pós graduação Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello e sua secretaria em nome de Armando e Gilvani;

– Ao Departamento de Física Aplicada e, em especial, às secretárias do DFA Márcia Jarusavicius e Flávia Bull.

– Ao Prof. Dr. Douglas S. Galvão que, além de ter me orientado academicamente durante o período de doutoramento, se mostrou um grande líder, apoiando todas as minhas decisões profissionais e pessoais.

– Aos professores Daniel Mario Ugarte, Maurice de Koning, Varlei Rodrigues e Abner de Siervo por terem engrandecido o meu trabalho com discussões tanto informais, quanto durante às apresentações de “Exame de Qualificação para o Doutorado” e “Seminário Pré-Requisito de Defesa de Tese de Doutorado”

– Ao Prof. Adri van Duin, da Pennsylvania State University, pela paciência e disponibilidade durante as duas visitas que fiz para treinamento com seu código do ReaxFF.

– Aos amigos do GSONM que estão comigo desde o meu início: Gustavo Brunetto, Eric Perim e Pedro Autreto. Obrigado por todo o suporte intelectual e por terem transformado o árduo ambiente acadêmico em algo divertido e motivador.

– Infelizmente, não conseguirei citar o nome de todos com quem tive o prazer de conviver durante esses anos na Pós Graduação e que certamente contribuíram para a minha formação tanto acadêmica quanto pessoal. Mas não posso deixar de agradecer nominalmente algumas pessoas, em

especial ao compadre Renato Pessoa, Domingos, Lino, Mayerlin, Fidel, Zenner, Samir, Ranyere, Nei Marçal, Diego Gratieri, Silvânia e Braulio.

– Ao Gustavo Arruda pela amizade desde o nosso período de Iniciação Científica na Universidade Federal do Ceará até a nossa chegada à Unicamp.

– Aos meus amigos do Itaú, Dalila, Douglas Beserra, Everton Gustavo, Isabela, Janaina, João Fernando, Natalia, Tatiana Fanton e Yoshi. Em especial ao Vagner e à Daiane, que me incentivaram sempre a manter uma boa relação entre a minha vida profissional, acadêmica e pessoal.

– À minha amada esposa Ana Rachel, que com sua insistência e persistência fez com que eu pudesse me erguer a cada tombo e sorrir a cada lágrima, tornando a minha vida mais fácil, leve e feliz.

– À minha mãe, quem sempre teve múltiplos papéis em minha vida: mãe, pai, amiga e conselheira. Ao meu irmão André, responsável por me mostrar a viver de maneira mais leve e bem-humorada.

– Aos meus avós maternos Maria Coelho e José Júlio (*in memoriam*) pelo carinho e apoio em toda a minha jornada;

– Aos meus avós paternos Francisca e Getúlio (*in memoriam*) pelo amor sempre ofertados;

– A todos os meus familiares que sempre me enriqueceram e que permitem o meu crescimento pessoal e profissional.

Resumo

Simulações computacionais de sistemas atômico-moleculares despertam enorme interesse em grande parte por ajudar na interpretação de resultados obtidos experimentalmente, pois permitem o acesso de todos os estados estruturais, eletrônicos e dinâmicos, além de permitir estudo de sistemas modelo hipotéticos. É comum existirem dois extremos de complexidade quando se tenta resolver o problema de moléculas e sólidos. De um lado, pode-se optar por um tratamento puramente quântico, por outro, existe a possibilidade de buscar simplificar o problema através da incorporação dos efeitos eletrônicos por um *campo de força* e seguir com um tratamento clássico restrito às proximidades do equilíbrio. Na presente tese, serão empregadas técnicas abrangendo os dois casos supramencionados, com ênfase em simulações de primeiros princípios baseados em DFT (*Density Functional Theory*) e de campos de força clássicos com potencial reativo.

O principal elemento de interesse é o *carbono*, que apresenta uma estrutura eletrônica que lhe confere bastante versatilidade para fazer ligações, através de hibridizações dos tipos sp , sp^2 e sp^3 . Tais estados apresentam características eletrônicas peculiares e permitem a formação de uma grande quantidade de estruturas moleculares. Em busca de ajudar na compreensão de estruturas baseadas em cada um dos tipos de hibridização acima descritos, nesta tese são apresentados estudos que não só auxiliam a interpretação experimental, como também propõem estruturas hipotéticas, mas que apresentam viabilidade de síntese experimental. Dessa forma, a presente tese apresenta basicamente cinco trabalhos, a dizer: (i) formação do grafano através da incorporação de hidrogênio em folhas de grafeno ($sp^2 \rightarrow sp^3$); (ii) nanotubos de carbono de camadas simples (sp^2), em busca de uma estrutura com seção reta transversal quadrada; (iii) criação de cadeias atômicas lineares através do estiramento de folhas de grafeno ($sp^2 \rightarrow sp$); (iv) receptores moleculares, em que é analisada a dinâmica de incorporação de fulereno (C60) ao chamado *buckycatcher* (sp^2); por fim, (v) simulações em moléculas funcionais conhecidas como nanocarros (sp^2 e sp^3).

Abstract

Computer simulations for atomic and molecular systems play an important role in interpreting experimental results, because they can easily access simultaneously structural, electronic and dynamic states that are experimentally inaccessible. Additionally, simulations can be used to foresee the existence of hypothetical molecular structures. It is often usual to have to deal between two opposites on electronic structure approximations when dealing with molecular structures. In one hand, one can apply pure quantum methods, on the other hand one may adopt a more simplified problem by applying classical force fields when dealing with near-to-equilibrium systems. In the present thesis, most of the aforementioned range of simulation techniques will be covered, with emphasis on *ab initio* simulations based on the density functional theory (DFT) and classical reactive force fields.

Carbon is the element that plays a central role in this work, mainly due to its versatile electronic structure which gives it the ability to perform several bond types based on sp , sp^2 and sp^3 hybridization types. Such states present singular electronic features allowing the formation of a myriad of molecular systems. The present thesis presents several studies that have the privilege of being part of both as a helpful guidance on experimental interpretation and the suggestion of hypothetical carbon-based molecular structures. This way, the following research is presented: (i) graphane formation via hydrogen incorporation on graphene sheets ($sp^2 \rightarrow sp^3$); (ii) single wall carbon nanotubes (sp^2) and its yet to be experimentally achieved square cross section representative; (iii) linear atomic chain formation obtained by graphene sheets stretching ($sp^2 \rightarrow sp$); (iv) molecular receptors, where the dynamics of fullerene (C60) incorporation on the so-called *buckycatcher* is analysed (sp^2); (v) simulation on functional molecules named nanocars (sp^2 and sp^3).

Sumário

Resumo	p. ix
Abstract	p. xi
Lista de Figuras	p. xvii
Lista de Tabelas	p. xxi
1 Introdução	p. 1
1.1 A Conquista do Carbono	p. 1
1.2 Alótropos do Carbono	p. 5
1.3 Simulações Computacionais	p. 7
2 Cálculos de Primeiros Princípios	p. 9
Introdução	p. 9
2.1 Base Teórica	p. 9
2.1.1 Separação Adiabática dos Núcleos e Elétrons	p. 11
2.1.2 Tratamento Clássico dos Núcleos	p. 16
2.2 O problema da estrutura eletrônica	p. 19
2.3 Teoria do Funcional da Densidade	p. 22
2.3.1 Aproximação da Densidade Local	p. 30
2.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado	p. 31

2.4	Os Campos de Força Clássicos	p. 33
2.4.1	Campos de Força Reativos: O ReaxFF	p. 35
3	Convertendo Grafeno em Grafano	p. 39
3.1	Introdução	p. 39
3.2	Metodologia teórica	p. 41
3.3	Resultados e Discussão	p. 43
3.4	Conclusões	p. 48
4	Previendo Novas Nanoestruturas: O Nanotubo de Carbono com Seção Transver- sal Quadrada	p. 49
4.1	Introdução	p. 49
4.2	Metodologia Teórica	p. 51
4.3	Resultados e Discussão	p. 52
4.4	Conclusões e Perspectivas	p. 56
5	Dinâmica do Estiramento de Grafeno: A criação de cadeias atômicas lineares	p. 57
5.1	Introdução	p. 57
5.2	Metodologia	p. 59
5.3	Resultados e Discussão	p. 60
5.4	Conclusões	p. 63
6	Buckycatcher	p. 65
6.1	Introdução	p. 65
6.2	Metodologia	p. 66
6.3	Resultados e Discussão	p. 67
6.4	Conclusões	p. 74

7	Construção e Cálculos dos “Nano-Carros”	p. 75
7.1	Introdução	p. 75
7.2	Metodologia	p. 75
7.3	Resultados e Discussão	p. 76
7.4	Conclusões	p. 79
8	Conclusões Gerais	p. 81
	Referências Bibliográficas	p. 83
	Anexo - Produção Bibliográfica	p. 94

Lista de Figuras

- 1.1 Alótropos do carbono. [1] p.5
- 2.1 Limites típicos de aplicação de métodos de solução do problema multiatômico . . p.21
- 2.2 Ilustração do ciclo autoconsistente para resolver a equação de Kohn-Sham (2.46) até o cálculo dos observáveis $O = O[\rho]$. (Adaptado de [8]) p.29
- 3.1 Modelo das estruturas das membranas de carbono considerado nos cálculos de otimização de geometria. (a) Grafeno, contendo dois átomos por célula unitária; (b) Grafeno do tipo “boat” com quatro átomos de carbono e quatro de hidrogênio por célula unitária; (c) Grafeno do tipo “chair”, contendo quatro (dois C e dois H) átomos por célula unitária. a e b se referem aos parâmetros de rede. p.40
- 3.2 Desenho esquemático de um fragmento de grafeno antes da hidrogenação. As letras são pontos de referência para as distâncias diagonais mostradas nas Tabelas 3.2 e 3.3. A linha dupla diagonal (ligando os pontos A e C) serve para indicar que os tamanhos das membranas são diferentes e dependentes do tipo de cálculo em questão (DMol³ ou ReaxFF). p.42
- 3.3 Esquema de formação dos domínios H frustrados. Círculos fechados se referem a átomos de hidrogênio acima do plano, enquanto que círculos abertos para os abaixo. Átomos de carbono foram omitidos para facilitar a visualização. (a) Estágio inicial da incorporação de hidrogênio; (b) Hidrogenação ocorrendo em diferentes regiões; (c) Sítio H frustrado, indicado por um triângulo aberto. p.44
- 3.4 Exemplos de diferentes tipos de frustração possíveis. (a) Frustr-1, frustração H com átomos de hidrogênio em sítios vizinhos alinhados paralelamente; (b) Frustr-0, sítio frustrado com H faltante em sítios de primeiros vizinhos. Átomos em regiões “defeituosas” são mostrados por bolas bastões. Para facilitar a visualização, os átomos de H fora da região de interesse foram colocados como transparente. p.46

- 3.5 Distribuição de distâncias entre segundos vizinhos de átomos de carbono em fragmentos finitos listados na Tabela 3.2. Linhas verticais indicam os valores dos parâmetros de rede para uma estrutura ideal de grafeno infinito (pontilhado) e para o grafano do tipo “chair” (tracejado), respectivamente. p.47
- 3.6 (a) Instantâneos representativos para os estágios iniciais de hidrogenação a partir de simulações moleculares a 500 K usando ReaxFF. Átomos H não ligados estão indicados em branco e os ligados em carbono, estão em verde. (b) Destaque da região indicando a formação de domínios H frustrados. O caminho em triângulo mostra que uma sequência de átomos H alternados não é mais possível. (c) Instantâneos representativos de estados finais de hidrogenação. Uma hidrogenação extensiva e formação de múltiplos domínios H é claramente observada. p.47
- 4.1 Modelos estruturais de nanotubos. Visões frontais e laterais: (a) Tubo de prata [80], (b) SWNT(2,2), e (c) CNTSC. p.50
- 4.2 Cubano e suas unidades “polimerizadas”. Os rótulos se referem ao número de seções transversais quadradas na estrutura. Foram consideradas estruturas desde o cubano ($n=2$) até $n=10$. Carbono e Hidrogênio estão representados em cinza e branco, respectivamente. p.51
- 4.3 Energia de ligação por célula unitária em função do parâmetro axial c para SWNT(2,2) (círculos) e CNTSC (quadrados). Também está mostrada a curva de interconversão (triângulos). p.53
- 4.4 Instantâneos do processo de compressão axial, mostrando a interconversão do SWNT(2,2) para o CNTSC. (a) SWNT(2,2) inicial, (b) e (c) estruturas intermediárias, e (c) estrutura CNTSC final. p.54
- 4.5 Resultados da estrutura de bandas e densidade de estados total (em elétrons/Ha) para o (a) SWNT(2,2) e (b) seção transversal quadrada CNTSC. Energia é relativa ao nível de Fermi (linha horizontal tracejada). Células das unidades primitivas têm oito e quatro átomos de carbono para SWNT(2,2) e CNTSC, respectivamente. p.55
- 5.1 Representação esquemática das terminações das bordas para os GNR usados nos cálculos: (a) zig-zag e (b) arm-chair. p.59

- 5.2 Formação característica de CLAC durante simulações de MD. (a) LAC única orientada diagonalmente; (b) regime fibroso; (c) CLAC longa; (d) regime fibroso com dois anéis de carbono ao centro; (e) regime fibroso com LAC curvada; e (f) regime fibroso com um anel de carbono ao centro. p. 61
- 5.3 Instantâneos para a evolução temporal do grafeno sob tensão para o caso mostrado na Figura 5.2c (átomos de H não mostrado para facilitar visualização). ΔL_b indica a diferença relativa do comprimento de ligação instantâneo em relação ao comprimento médio de ligação no instante inicial. p. 63
- 6.1 Estrutura do Buckycatcher. p. 66
- 6.2 Possíveis conformações do buckycatcher levando a estruturas estáveis: (a) estrutura do tipo cálice; (b) estrutura do tipo flancos semiabertos; (c) estrutura do tipo flancos abertos; e suas estruturas complexadas (d-f) p. 68
- 6.3 Parâmetro ε para rastreamento da mudança de curvatura em qualquer dos flancos do buckycatcher. p. 69
- 6.4 Instantâneos dos passos das simulações de MD: (a-c) encapsulamento realizado; (d-f) encapsulamento fracassado. p. 71
- 6.5 Distância relativa ($D_\mu - D_{ReaxFF}$) entre cada átomo dos flancos ao centroide do C60 na estrutura complexada. O índice μ se refere a LDA/PWC, GGA/BLYP e GGA/PBE. (a) Wing 01; e (b) Wing 02. p. 72
- 6.6 Representação dos orbitais de fronteira para o complexo buckycatcher-C60 calculado com os funcionais LDA, BLYP e PBE. A dependência da estrutura eletrônica com a escolha do funcional é notável. p. 73
- 7.1 Estrutura do nanocarro de (a) 4 e (b) 3 rodas otimizada por UFF. p. 76
- 7.2 Tetrâmero sobre superfície de grafeno. p. 77
- 7.3 Tetrâmero sobre superfície de grafeno carregada gradualmente. p. 78
- 7.4 Orbitais de fronteira HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A deslocalização orbital é proporcional ao tamanho da molécula. p. 79

- 7.5 Trímero sobre Au(111) com cargas para diferentes partes de acordo com a notação Superfície(carga)Wheel(carga)Axle(carga) (a) S0,01W0,00A0,01; (b) S0,02W0,00A0,01; (c) S0,03W0,00A0,01; (d) S0,04W0,00A0,01; (e) S0,05W0,00A0,01; (f) S0,06W0,00A0,01. p. 80

Lista de Tabelas

- 1.1 Passo-a-passo do processo de hibridização do carbono: (i) Configuração atômica inicial; (ii) Promoção eletrônica ($2s \rightarrow 2p$); Estado híbrido final (sp^3 , sp^2 ou sp). p.4
- 1.2 Disponibilidade, propriedades e aplicações selecionadas dos principais alótropos de carbono [1]. p.6
- 3.1 Resultados do DMol³ para as estruturas cristalinas mostradas na Figura 3.1. Estão mostradas a energia por átomo, os valores dos parâmetros de célula e as distâncias entre carbono. G-chair e G-boat se referem aos sistemas de grafano do tipo “chair” e do tipo “boat”, respectivamente. p.43
- 3.2 Distâncias (em Å) entre pontos de referências para os sistemas moleculares mostrados na Figura 3.2 calculado com DMol³. G-chair (39.6% H) e G-boat (37.5% H) são relacionados com as estruturas da Tabela 3.1. Frust-1 (22.9% H) e Frust-0 (20.8% H) se referem aos átomos de hidrogênio paralelos (Figura 3.4(a)) e faltantes (Figura 3.3(b)) em domínios frustrados, respectivamente. Os parâmetros d e a (em Å) são os valores médios das distâncias C-C respectivamente entre primeiros e segundos vizinhos. Valores em parênteses se referem ao desvio padrão. p.45
- 3.3 Distâncias (em Å) entre pontos de referência para os sistemas mostrados na Figura 3.2 calculado com ReaxFF. G-chair e G-boat se referem às estruturas de Grafano do tipo “chair” e “boat”, respectivamente. Frust-1 e Frust-0 se referem aos átomos de hidrogênio paralelos e faltantes em domínios frustrados (mostrados na Figura 3.4). O número em parênteses indica o número de domínios frustrados na estrutura. *Frust-1-in-line* e *Frust-0-in-line* se referem às frustrações (dos tipos 1 e 0, respectivamente) criadas em uma linha através da membrana de grafano. O *Graphane-in-Graphene* se refere a uma pequena região da estrutura de grafano em uma membrana de grafano. p.46

4.1	Resultados de DMol ³ para estruturas cristalinas de diferentes alótropos de carbono: (a) Grafite, (b) Diamante, (c) SWNT(2,2), e (d) CNTSC.	p. 52
4.2	Energia total por átomo de carbono (em Ha) para as estruturas apresentadas na Figura 4.2. O valor correspondente para a estrutura infinita também é apresentado.	p. 56
6.1	Energias relativas calculados pela Eq. 6.1 em kcal/mol para todas as estruturas presentes na Figura 6.2.	p. 68
6.2	Momentos de dipolo para todas as estruturas mostradas na Figura 6.2.	p. 70
6.3	Parâmetros geométricos obtidos a partir de diferentes métodos para o complexo buckycatcher-C60. As distâncias estão em Angstrom (Å).	p. 73
7.1	Autovalores (eV) para os orbitais de fronteira do trímero e do carro.	p. 78

1 *Introdução*

1.1 A Conquista do Carbono

A descoberta do carbono se deu na antiguidade, muito embora o conceito de elemento químico ainda tivesse que esperar até o século XVII quando Robert Boyle sugeriu que um elemento químico fosse basicamente uma substância que não pudesse ser decomposta em substâncias mais simples. Já no século XVIII, Antoine Lavoisier listava o carbono como um elemento não metálico oxidável e acidificável. O nome “carbono” tem origem na palavra em latim *carbo* que significa *carvão*, o que nos remete claramente à forma pela qual tal elemento tenha sido observado pela primeira vez.

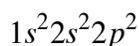
De certa forma, mesmo antes de ter sido caracterizado como o principal elemento na composição de compostos orgânicos, o carbono esteve presente como ator principal em pelo menos três momentos cruciais na história da humanidade. Primeiro, o carbono se apresentou em uma de suas formas alotrópicas naturais (*carbono amorfo*) como resíduo do principal agente para o desenvolvimento humano, o fogo. Em outro momento, há pelo menos 3.000 anos outro alótropo natural do carbono (o *diamante*, do grego *adámas*, que significa inquebrável) já era conhecido na Índia e desde o início da história da humanidade sua alta dureza já era conhecida e utilizada para talhar ferramentas. Séculos mais tarde, o carbono se fez presente para iniciar uma era voltada ao conhecimento, através de outra forma alotrópica natural, o grafite (do grego *graphein*, que tem como uma de suas acepções *escrever*).

Obviamente, demorou um tempo até que se conseguisse concluir que materiais aparentemente distintos como carvão (carbono amorfo - tipicamente negro e “mole”), diamante (transparente e incrivelmente “duro”) e grafite (coloração cinza escura) fossem constituídos por apenas um elemento e que esse fosse comum aos três: carbono. Tal realização só foi possível através de experimentos de A. Lavoisier em que ele basicamente “evaporou” parte de diamante ou grafite em uma atmosfera de oxigênio e demonstrou que o único produto de tal reação era dióxido de carbono. Entretanto,

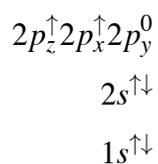
foi apenas no final do século XVIII e início do século XIX que Jöns Jacob Berzelius alcunhou o termo *alotropia* para designar o fenômeno em que um mesmo elemento químico pode originar substâncias simples (formadas por um mesmo elemento) diferentes. Também foi J. J. Berzelius quem batizou de “proteína” (do grego *proteios*, que significa *principal; aquele que está na frente*) um dos principais compostos pela realização de matéria viva.

É interessante notar como a incrível habilidade que o carbono tem de formar longas cadeias o tornou candidato ímpar para fazer parte dos principais compostos da vida: proteína, ácido desoxirribonucleico (DNA, em inglês) e ácido ribonucleico (RNA, em inglês). Entretanto, para entendermos tal habilidade devemos avançar cerca de duzentos anos até o século XX, quando Niels Bohr desenvolveu o primeiro modelo de estrutura eletrônica para o átomo e Linus Carl Pauling desenvolveu a teoria de hibridização para orbitais moleculares. Este último permitiu reconhecer a física subjacente à habilidade do carbono em se apresentar em maneiras extremamente distintas.

Tal versatilidade química do carbono é proveniente de sua estrutura eletrônica que o permite se apresentar em três diferentes estados híbridos, a dizer: sp^3 , sp^2 e sp . O isótopo mais abundante do carbono é o Carbono-12 (massa atômica 12 u.m.a, número atômico 6 - 6 prótons e 6 elétrons), cuja configuração eletrônica de acordo com o princípio de exclusão de Pauli é:



Entretanto, a fim de realizar ligações químicas tal estrutura sofre alterações na presença de outros elementos e, para tanto, devemos entender a distribuição eletrônica em termos de orbitais moleculares. Como uma primeira aproximação, tais orbitais podem ser descritos como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, do inglês *linear combination of atomic orbitals*). Dessa forma, o que ocorre de fato é uma superposição de orbitais atômicos de maneira a favorecer a ligação química, o que se chama hibridização. No caso do carbono, temos que inicialmente os elétrons estão distribuídos de acordo com a simetria de cada orbital atômico como segue:



onde z é a direção preferencial de ligação. A hibridização ocorre inicialmente com a promoção de um elétron do orbital $2s$ para o orbital $2p_y$, o que resulta em um acréscimo de energia no orbital $2s$, uma vez que ocorre um desemparelhamento eletrônico. Entretanto, tal acréscimo de energia será suplantado, pois como resultado de tal promoção o número de elétrons desemparelhados aumenta, favorecendo a ocorrência de ligação. A Tabela 1.1 ilustra passo-a-passo o processo de distribuição eletrônica e formação de orbitais moleculares para o Carbono. No limite em que o estado final é uma superposição de todos os orbitais desemparelhados, o estado eletrônico final representa um estado híbrido de quatro orbitais de mesma energia inferior à do $2p$ e superior à do $2s$. Nesse caso limite, temos a combinação de um orbital s com três orbitais p e, portanto, temos a *hibridização* sp^3 . Entretanto, nem sempre todos os orbitais com elétrons desemparelhados após a promoção eletrônica resultam estado híbrido, sendo assim podemos encontrar as hibridização sp^2 quando um orbital s combina com dois orbitais atômicos p resultando em um estado final com três orbitais moleculares híbridos e um orbital atômico. Por fim, teremos a hibridização do tipo sp , onde apenas um orbital p é combinado com o orbital s , gerando dois orbitais moleculares híbridos e dois orbitais atômicos.

Tabela 1.1: Passo-a-passo do processo de hibridização do carbono: (i) Configuração atômica inicial; (ii) Promoção eletrônica ($2s \rightarrow 2p$); Estado híbrido final (sp^3 , sp^2 ou sp).

Config. Inicial	Promoção	Hibridização sp^3	Hibridização sp^2	Hibridização sp
$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \\ \overline{2p_z} & \overline{2p_x} & \overline{2p_y} \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \overline{2p_z} & \overline{2p_x} & \overline{2p_y} \end{array}$	$\begin{array}{cccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \overline{2sp^3} & \overline{2sp^3} & \overline{2sp^3} & \overline{2sp^3} \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \overline{2sp^2} & \overline{2sp^2} & \overline{2sp^2} \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \overline{2sp} & \overline{2sp} & \overline{2p_x} \end{array}$
$\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \overline{2s} \\ \uparrow\downarrow \\ \overline{1s} \end{array}$	\Rightarrow	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \overline{2s} \\ \uparrow\downarrow \\ \overline{1s} \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \overline{1s} \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \overline{1s} \end{array}$

Molécula	Exemplos		
	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2
Ligações Presentes	$\sigma(C_{2sp^3}, C_{2sp^3})$ $6 \times \sigma(C_{2sp^3}, H_{1s})$	$\sigma(C_{2sp^2}, C_{2sp^2})$ $\Pi(C_{2p_y}, C_{2p_y})$ $4 \times \sigma(C_{2sp^2}, H_{1s})$	$\sigma(C_{2sp}, C_{2sp})$ $2 \times \Pi(C_{2p_{x,y}}, C_{2p_{x,y}})$ $2 \times \sigma(C_{2sp}, H_{1s})$

1.2 Alótropos do Carbono

Conforme visto na seção anterior, o carbono apresenta uma estrutura eletrônica que lhe confere bastante versatilidade para fazer ligações. Dessa forma, apesar de não ser o elemento químico mais abundante no universo, sua presença é garantida em mais de 95% dos compostos químicos, especialmente àqueles relacionados com vida na forma como conhecemos, e. g. DNA e proteínas. Vimos ainda na seção anterior que o carbono apresenta três tipos de hibridização, podendo formar ligações simples, duplas ou triplas, fazendo com que o carbono possa se ligar a elementos tanto eletronegativos quanto eletropositivos, além de poder ligar a si mesmo essencialmente sem limites [1].

Tais características favoreceram sua presença em diversas formas alotrópicas, tanto natural quanto artificialmente. É interessante notar que existe pelo menos uma forma alotrópica para cada tipo de hibridização possível do carbono, por exemplo o diamante é formado exclusivamente por carbono com hibridização sp^3 , como mostrado na Figura 1.1. A Tabela 1.2 ilustra um resumo das dos alótropos do carbono, identificando sua disponibilidade e algumas propriedades características.

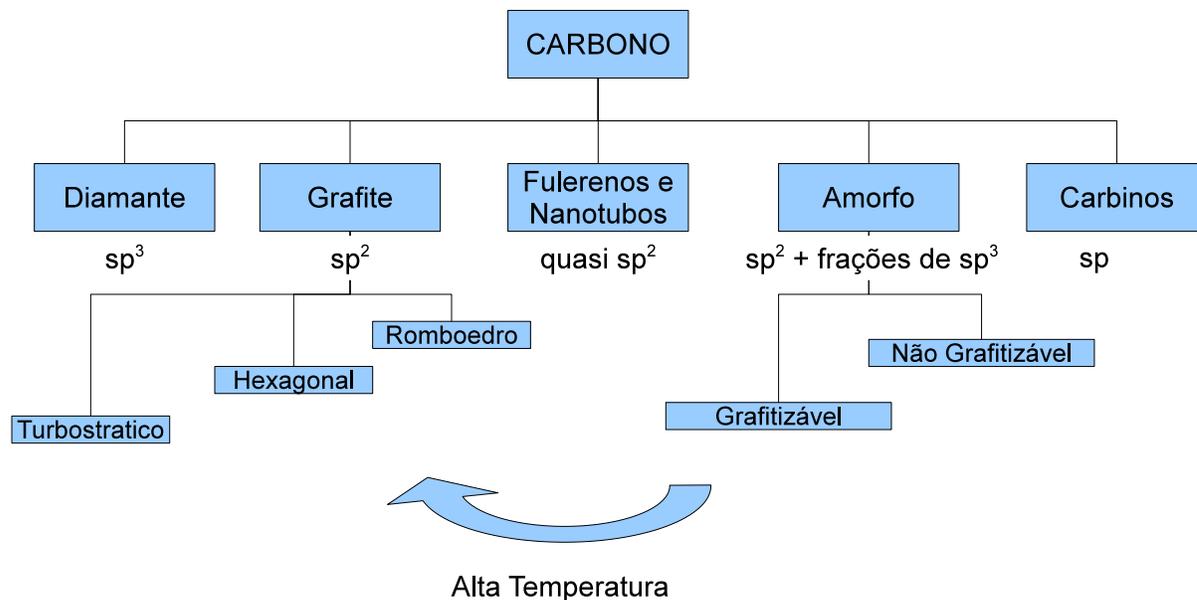


Figura 1.1: Alótropos do carbono. [1]

Tabela 1.2: Disponibilidade, propriedades e aplicações selecionadas dos principais alótropos de carbono [1].

Substância	Disponibilidade	Propriedades Selecionadas
Diamante	Presente naturalmente na natureza; possível produzir artificialmente em altas pressões e temperaturas; disponível comercialmente;	Alta dureza; Isolante com gap de energia elevado; condutividade térmica
Grafite	Ocorre naturalmente; Produção artificial bem conhecida; Disponível comercialmente;	Condutância elétrica anisotrópica; Alótropo mais estável;
Carbino	Baixa Estabilidade; Detectado no espaço; Oligômeros sintetizados em laboratório	Sob investigação
Fulerenos	Síntese laboratorial em larga escala (especialmente C60); Disponível comercialmente	Propriedades eletrônicas e óticas; Potencial de alta dureza em compósitos; Supercondutividade quando dopado.
Nanotubos	Síntese em escala laboratorial; Controle da estrutura (qualidade) e pureza ainda em desenvolvimento; Disponível comercialmente.	Propriedades eletrônicas (ocorre tanto como metal quanto como semicondutor); Alta dureza.
Carbono Amorfo (sobretudo sp^2)	Síntese industrial em larga escala; Disponível comercialmente;	Grande área de superfície ($\sim 500 - 3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).
Carbono Amorfo (sobretudo sp^3)	Filmes preparados <i>in situ</i> para aplicações específicas; bem estabelecido.	Alta dureza; Isolante elétrico

1.3 Simulações Computacionais

As simulações computacionais para qualquer sistema de interesse têm ganhado destaque devido, principalmente, à evolução do poder computacional das últimas décadas, aliada ao barateamento do custo dos computadores que podem ser usados de maneira satisfatória para esse fim. Em alguns casos, simulações alcançaram “status de experimento”, sendo usualmente chamadas como experimentos *in silico*, em concorrência aos tradicionais experimentos *in vitro* e *in vivo*. Obviamente os experimentos *in silico* devem ser analisados com certa cautela, tomando o devido cuidado ao se estabelecer os parâmetros que podem ser analisados e levados a comparação com o mundo real, uma vez que dentre os tipos experimentais citados, este é o que apresenta o maior grau de reducionismo em relação às variáveis existentes no sistema analisado como um todo.

Apesar de muitas vezes serem tratadas como uma forma de experimento, os resultados gerados por simulações computacionais necessitam de validações experimentais adicionais. Por isso, geralmente as simulações buscam ajudar a interpretação dos resultados obtidos experimentalmente, pois todos os estados estruturais, eletrônicos e dinâmicos podem ser acessados como resultado de um protótipo de experimento computacional. No capítulo 2, serão apresentados os fundamentos teóricos por trás das simulações computacionais realizadas no desenvolvimento dessa tese.

Dada a confiabilidade dos resultados obtidos através de simulações computacionais, o interesse por esse tipo de técnica transcende o campo de especulação científica e passa a fazer parte do cotidiano de grandes indústrias, com foco desde ciência de materiais até a indústria farmacêutica. Com base na suposição de que o investimento em modelagem e simulações computacionais traria retorno financeiro aos investidores, o instituto americano IDC (*International Data Group Inc.*) realizou uma pesquisa em que foi analisado o retorno do investimento para empresas ligadas a ciência de materiais com o uso de técnicas de modelagem e simulação [2, 3]. Como resultado, a pesquisa mostrou que para cada dólar investido em ferramentas de modelagem e simulação, além de pessoal capacitado aliado às ferramentas tradicionais de experimentação, o retorno do investimento pode variar de três a nove dólares levando em conta os seguintes cenários relativos aos benefícios que essas técnicas levaram às empresas estudadas: (i) eficiência experimental; (ii) maior variedade de opções para solução na exploração de materiais; (iii) economia no desenvolvimento de produtos; (iv) modelagem e simulação de testes de margens de segurança, juntamente com a anulação de despesas e obrigações relacionadas com materiais perigosos; e (v) aprimoramento do tempo de chegada ao mercado para novos produtos.

É dentro da perspectiva de que a união entre técnicas computacionais e experimentais pode trazer grande retorno, tanto do ponto de vista de enriquecimento do conhecimento do objeto de estudo, quanto do ponto de vista do investimento financeiro realizado, que esta tese se insere. Embora não tenha a pretensão de ser um guia de procedimentos a fim de abranger todas as potencialidades de técnicas teóricas aplicadas no cotidiano, a presente tese busca se inserir de forma secundária (sendo a primária, voltada à compreensão dos objetos de estudo) na categoria de auxílio à correlação entre simulação e experimento, mostrando como algumas medidas podem ser explicadas por simulações computacionais.

A presente tese seguirá com a seguinte divisão:

- O capítulo 2 apresenta o arcabouço teórico por trás das simulações apresentadas nesta tese, desde as primeiras aproximações (Born-Oppenheimer e Tratamento Clássico dos Núcleos) até os princípios envolvidos em simulações de primeiros princípios e de campos de força clássicos.
- No capítulo 3 são apresentados os resultados do estudo sobre a hidrogenação de grafeno e criação do grafano. Tal trabalho pode ser encontrado na referência [4], que atualmente conta com 54 citações.
- O capítulo 4 apresenta uma sugestão de nova estrutura de nanotubo de carbono com seção transversal quadrada (3 citações) [5].
- No Capítulo 5 são apresentados cálculos de dinâmica molecular para criação de cadeias atômicas lineares de carbono (CLACs - *Carbon Linear Atomic Chains*).
- O capítulo 6 traz um estudo realizado em uma molécula receptora de fulereno, o “buckycatcher”.
- O Capítulo 7 apresenta os estudos realizados com Nanocarros.
- Por fim, são apresentadas conclusões gerais da tese no Capítulo 8.

2 *Cálculos de Primeiros Princípios*

Introdução

Neste capítulo, discutirei os princípios teóricos envolvidos nos cálculos apresentados nesta tese. Tentarei construir um raciocínio partindo de primeiros princípios até chegar à necessidade de aproximações, que finalmente resultarão nos pilares do arcabouço teórico necessário para compreensão dos cálculos aqui efetuados. Uma leitura mais extensa dos métodos aqui citados podem ser encontrados nas seguintes referências [6, 7, 8], além das referências mais específicas citadas no decorrer do texto.

2.1 Base Teórica

Sistemas em nível atômico e molecular são regidos pelos princípios e leis da mecânica quântica, cuja equação fundamental é a equação de Schrödinger. Entretanto, a solução para ela ocorre de forma exata apenas para sistemas extremamente simples, *e.g.* em uma partícula sujeita a um potencial conhecido. Assim, sistemas com mais elétrons que átomos hidrogenóides ou o átomo de hélio não apresentam solução analítica exata.

Dado o Hamiltoniano para sistemas multieletrônicos, a equação de Schrödinger não-relativística dependente do tempo será:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\{\vec{r}_i\}; t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\{\vec{r}_i\}; t) \quad (2.1)$$

na qual, de forma a simplificar a notação, definimos $\Psi(\{\vec{r}_i\}; t) \equiv \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; t)$, em que as coordenadas de spin da *i*-ésima partícula estão inseridas no conjunto de coordenadas denotada por \vec{r}_i . Um hamiltoniano adequado para sistemas multieletrônicos e multinucleares pode ser escrito no

sistema de unidades atômicas, em que $h = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$, da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_N$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I=1}^P \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.2)$$

onde usamos as letras minúsculas para variáveis relativas aos elétrons e as maiúsculas, para os núcleos. É interessante notar que todas as constantes são previamente conhecidas. Sabemos ainda que os elétrons são férmions e, portanto, a contribuição eletrônica total à solução da Equação de Schrödinger (Eq. 2.1) deve ser antissimétrica, ou seja, deve mudar de sinal sempre que as coordenadas de dois elétrons sejam trocadas. O sistema atômico-moléculas apresenta ainda uma contribuição dos núcleos, os quais apesar de se distinguirem para diferentes elementos, são indistinguíveis para combinações de núcleos de uma mesma espécie. Sendo assim, sabemos que a estatística a ser obedecida nesse caso vai depender do spin nuclear, podendo ser bósons (e.g. H_2) ou férmions (e.g. H) [8].

Atentando apenas para a parte eletrônica, poderíamos tentar resolver esse problema escrevendo a função de onda eletrônica como sendo o produto antissimetrizado de funções de onda de apenas um elétron (e.g. um determinante de Slater). Tal abordagem supõe, essencialmente, que a probabilidade de encontrarmos o elétron i na posição \vec{r}_i independe da probabilidade de encontrarmos outro elétron em qualquer outra posição. Outra forma de ver essa questão, é que tal produto de funções de elétrons independentes poderia levar à uma separação completa da equação de Schrödinger em $3N$ equações independentes. Tal proposição não ocorre, pois mesmo que a parte eletrônica cinética da Eq. 2.2 possa ser separada completamente, a interação repulsiva entre elétrons trabalha no sentido contrário. Dessa forma, a probabilidade de encontrarmos o elétron i na posição \vec{r}_i faz com que a probabilidade de encontrarmos qualquer outro elétron em uma posição muito próxima ao primeiro seja diminuída drasticamente, criando assim uma zona de exclusão. Sendo assim, a probabilidade de encontrarmos um elétron em uma posição \vec{r} qualquer depende da posição de todos os outros elétrons restantes, que é o chamado *efeito de correlação*.

Conforme dito inicialmente, apenas sistemas relativamente simples (como os chamados hidrogenoides ou a molécula H_2^+) são passíveis de solução analítica exata a partir da Eq. 2.1. O principal

dificultador de tal tarefa reside principalmente no fato de que sistemas multicomponente e de muitos corpos baseados em força central geram equações não separáveis, ou seja, temos um sistema com menos equações que variáveis. Tal problema não é exclusividade de sistemas eletrônicos, como vemos em física básica para o problema de mais de três corpos sob efeito de seus campos gravitacionais. Por fim, o problema de muitos corpos de um sistema multieletrônico e multinuclear nos obriga a lidar com $3(P+N)$ (onde P é número de núcleos e N , o de elétrons) graus de liberdade acoplados.

A fim de conseguirmos lidar com esse tipo de problema, algumas aproximações podem ser feitas. Entretanto, é importante ter sempre em mente os argumentos utilizados que as validam de forma que qualquer que seja o problema a ser resolvido usando métodos derivados a partir delas, esse obedeça as condições dispostas para se fazer as aproximações. De início, temos duas aproximações: (i) a separação adiabática dos graus de liberdade nuclear e eletrônico; e (ii) o tratamento clássico dos núcleos.

A seguir discutirei um pouco mais sobre tais aproximações, que são a base para a solução de qualquer sistema multiatômico.

2.1.1 Separação Adiabática dos Núcleos e Elétrons

Em uma primeira análise, percebemos que há uma clara discrepância entre as massas nuclear e eletrônica, de forma que para a situação mais conservadora (i. e. um átomo formado por um único próton e um elétron), temos que:

$$\frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{1836}$$

ou seja, a massa de um elétron corresponde a menos que 0,1% da massa do próton. Com uma visão clássica de um modelo atômico, sabemos que se afastarmos o elétron do próton, a atração eletrostática entre eles faria com que o sistema se modificasse de forma a se aproximarem. Sabemos, entretanto, que tal aproximação não ocorre indefinidamente até um colapso entre o sistema núcleo-elétron. Sabemos, ainda, que o elétron percorre uma órbita preestabelecida (i. e. quantizada) para um dado nível de energia e que essa energia não se dissipa radiativamente pelo fato do elétron estar acelerado. Dessa forma, podemos visualizar tal sistema como sendo um oscilador formado por dois elementos massivos com uma constante de acoplamento entre os dois. Nesse

cenário clássico, temos que se considerarmos o sistema descrito pelas coordenadas do centro de massa e coordenadas relativas, facilmente chegaríamos à conclusão de que o centro de massa estaria muito mais próximo da massa mais pesada (i. e. núcleo) do que da mais leve, fazendo com que possamos considerar os núcleos fixos enquanto analisamos apenas o movimento eletrônico. Em outras palavras, poderíamos dizer que o tempo de resposta eletrônico (T_e) a qualquer alteração no sistema é muito menor do que o nuclear (T_p), ou seja $T_e \ll T_p$.

Passemos agora à análise de um sistema molecular, que apresenta um espectro eletrônico discreto. Em tal sistema, existem basicamente três tipos de contribuições cinéticas: (i) devido ao movimento eletrônico; (ii) vibrações nucleares; e (iii) rotações nucleares. Cada uma dessas correspondem a diferentes escalas de tempo (ou energia) [7].

A escala de energia do movimento eletrônico é da mesma ordem de grandeza da energia do estado fundamental, e podemos descrever para uma dada distância interatômica a característica em uma molécula o seguinte:

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta p \sim h \rightarrow a \Delta p \sim h \rightarrow \Delta p^2 \sim \frac{h^2}{a^2} \rightarrow \frac{\Delta p^2}{2m} \sim \frac{h^2}{2ma^2} \\ \Rightarrow E_e \sim \frac{h^2}{2ma^2} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Sendo assim, dado que distâncias típicas em uma molécula são da ordem de poucos Å, teremos que as energias associadas ao movimento eletrônico seriam da ordem de 1 eV.

Considerando um oscilador harmônico, as energias de vibração nucleares podem ser escritas a partir da frequência de vibração ω , de forma que

$$E_v = h\omega \quad (2.4)$$

Podemos ter uma ideia da ordem de grandeza da energia vibracional acima usando uma aproximação clássica, na qual a energia é dada em termos da amplitude de oscilação a :

$$E_{cl} = M\omega^2 a^2 \quad (2.5)$$

A energia acima deve ser da ordem da energia eletrônica, uma vez que sendo a uma distân-

cia interatômica típica e sabendo que nessas distâncias, uma molécula apresenta ligação química interatômica, então a energia máxima para vibração deve ser da ordem de ruptura dessa ligação, portanto:

$$E_e \approx M\omega^2 a^2$$

$$\Rightarrow E_v \approx \sqrt{\frac{m}{M}} E_e \quad (2.6)$$

Por fim, nos resta analisar a energia rotacional, que resulta em sendo a menor, e está relacionada com o momento angular molecular, que está quantizado em níveis separados por $\approx h$. A energia é dada em termos do momento inércia molecular I por:

$$E_r = \frac{L^2}{I} \approx \frac{h^2}{Ma^2}$$

$$\Rightarrow E_r \approx \left(\frac{m}{M}\right) E_e \quad (2.7)$$

Em suma, temos que as energias rotacional, vibracional e eletrônica estão relacionadas da seguinte forma:

$$E_r \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{2}} E_v \approx \left(\frac{m}{M}\right) E_e \quad (2.8)$$

Para a molécula N_2 , temos que a razão de massas é $(m/M) \approx 1,89 \times 10^{-5}$, o que resulta em energias de rotação duas ordens de grandeza menores que as vibracionais, e estas são duas ordens de grandeza menores que energias eletrônicas. Nesse caso, teríamos para a primeira energia de excitação eletrônica, energia de excitação vibracional e o nível de separação rotacional respectivamente os seguintes valores:

$$\Delta E_e \sim 7,5eV$$

$$\Delta E_v \sim 300meV$$

$$\Delta E_r \sim 0,5 \text{ meV}$$

Dessa forma, vemos que os núcleos não conseguem provocar uma transição dos níveis eletrônicos de maneira não radiativa. E assim sendo, podemos avaliar que se tratarmos independentemente os núcleos dos elétrons, não correremos grandes riscos e, portanto, a aproximação adiabática sugere ser válida.

Aplicando as considerações acima na Equação de Schrödinger, teremos:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) \quad (2.9)$$

na qual

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (2.10)$$

Vamos, então propor que a solução do problema seja dado em termos de estados eletrônicos adiabáticos $\Phi_n(\vec{R}, \vec{r})$ e das funções descrevendo a evolução do subsistema nuclear $\Theta_n(\vec{R}, t)$. Se considerarmos que os termos acima são independentes (aproximação adiabática), então teremos que a solução da Equação de Schrödinger será da seguinte forma:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \sum_n \Theta_n(\vec{R}, t) \Phi_n(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.11)$$

que devem satisfazer a seguinte equação independente do tempo:

$$\hat{h}_e \Phi(\vec{R}, r) = E_n(\vec{R}) \Phi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.12)$$

sendo,

$$\hat{h}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} = \hat{H} - \hat{T}_n - \hat{V}_{nn} \quad (2.13)$$

de forma que $\Phi(\vec{R}, \vec{r})$ depende *parametricamente* das posições nucleares e são chamados de auto-estados adiabáticos. Substituindo 2.11 em 2.9, teremos:

$$\begin{aligned}
ih \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_k \Theta_k(\vec{R}, t) \Phi(\vec{R}, \vec{r}) \right] &= \left[\hat{h}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \right] \sum_k \Theta_k(\vec{R}, t) \Phi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.14) \\
\rightarrow ih \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) &= \sum_k \Theta_k(\vec{R}, t) \hat{h}_e \Phi_k(\vec{R}, \vec{r}) \\
\Leftrightarrow \sum_k \left[ih \frac{\partial}{\partial t} + \sum_I \frac{h^2}{2M_I} \vec{\nabla}_I^2 - \hat{V}_{nn} - E_k(\vec{R}) \right] \Theta_k(\vec{R}, t) \Phi_k(\vec{R}, \vec{r}) &= \\
= \sum_k \left[\frac{h^2}{2M_I} \nabla_I^2 \Phi_k(\vec{R}, \vec{r}) \right] \Theta_k(\vec{R}, t) - 2 \sum_k \frac{h^2}{2M_I} \left(\vec{\nabla}_I \Theta_k(\vec{R}, t) \right) \cdot \left(\vec{\nabla}_I \Phi_k(\vec{R}, \vec{r}) \right)
\end{aligned}$$

Multiplicando a equação acima por $\Phi_q^*(\vec{R}, \vec{r})$ e somando, teremos:

$$\begin{aligned}
\left[ih \frac{\partial}{\partial t} + \sum_I \frac{h^2}{2M_I} \nabla_I^2 - V_{nn} - E_q(\vec{R}) \right] \Theta_q(\vec{R}, t) &= \\
\sum_k \sum_I \frac{h^2}{2M_I} \langle \Phi_q | \nabla^2 | \Phi_k \rangle - 2 \sum_k \sum_I \frac{h^2}{2M_I} \vec{\nabla}_I \Theta_k(\vec{R}, t) \cdot \langle \Phi_q | \vec{\nabla}_I | \Phi_k \rangle
\end{aligned}$$

que constitui um conjunto de equações diferenciais parciais acopladas contendo termos fora da diagonal principal. Então, apesar de termos suposto uma solução através de um produto das soluções nuclear e eletrônica, ou seja, um sistema inicialmente preparado em um estado puro, os termos fora da diagonal misturam os diferentes autoestados eletrônicos durante a evolução temporal. Dessa forma, para que uma solução adiabática seja considerada, os termos fora da diagonal devem ser desprezíveis. Uma condição necessária para que isso ocorra é:

$$\frac{m}{M} \left| \frac{h\Omega_v}{E_q(\vec{R}) - E_n(\vec{R})} \right| \ll 1 \quad (2.15)$$

na qual Ω_v é a maior energia vibracional. Tal condição será satisfeita quando:

- $M \gg m$ e/ou,
- a diferença entre níveis eletrônicos excitados $[|E_q(\vec{R}) - E_n(\vec{R})|]$ for muito grande.

Nesse caso, a somatória some e teremos que 2.11 fica:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \Theta_n(\vec{R}, t) \Phi_n(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.16)$$

Por fim, chegamos à conclusão de que não apenas a relação entre massas do núcleo e do elétron é importante, como a diferença entre energias de diferentes estados eletrônicos também desempenha um papel fundamental. Sendo assim, a aproximação adiabática pode ser aplicada sem problema algum para sistemas semicondutores e isolantes, pois estes apresentam um *gap*. Entretanto, o mesmo não ocorre em metais, de forma que, em princípio, a aproximação adiabática não poderia ser empregada. O argumento que garante sua aplicação mesmo em sistemas metálicos é que a temperatura de Fermi (3000K) para os elétrons é muito maior que temperaturas típicas (300K) [7]. Dessa forma, excitações eletrônicas que ocorrem próximo a superfície de Fermi são bastante restritas e raras considerando um sistema periódico típico e, portanto, a aproximação adiabática pode ser aplicada sem incorrerem em grandes erros.

2.1.2 Tratamento Clássico dos Núcleos

A seção anterior mostrou que poderíamos separar a solução eletrônica da nuclear, de forma que o tratamento desses dois termos pode ser feito independentemente. A interpretação física dessa aproximação, conhecida como *Aproximação de Born - Oppenheimer*, é de que ao menor movimento nuclear, os elétrons instantaneamente se rearranjam de forma a recuperar a estrutura eletrônica para a nova configuração nuclear. Por outro lado, as variações sentidas pelos núcleos devido o movimento eletrônico podem ser negligenciadas, de modo que podemos considerar os núcleos “fixos” e desacoplar o movimento eletrônico do nuclear. Dessa forma, resolve-se a equação de Schrödinger para o hamiltoniano eletrônico, dada uma configuração nuclear, e se obtém um potencial efetivo, que seria utilizado no cálculo do movimento nuclear, de maneira iterativa.

Sabemos que grande parte dos fenômenos que ocorrem espontaneamente são de natureza eletrônica. O principal motivo é que sistemas multiatômicos ordinários apresentam uma grande localização do núcleo, de forma que fenômenos oriundos de interferência das funções de onda entre núcleos são desprezíveis se comparado com os efeitos eletrônicos. Uma boa medida desse argumento é se considerarmos que para o caso mais desfavorável (i. e. átomo de hidrogênio) em temperatura ambiente ($T = 300K$), o comprimento de onda térmico:

$$\lambda_T = \frac{h^2}{\sqrt{2Mk_bT}} \approx 0,2\text{\AA} \quad (2.17)$$

Sendo que a distâncias bem maiores que λ_T não apresentam coerência de fase quântica. Para sistemas moleculares e cristalinos típicos apresentam distâncias internucleares da ordem de $\approx 1\text{\AA}$ [7]. Para átomos de carbono (constituintes principais de sistemas orgânicos) esse valor é quase quatro vezes menor que para o hidrogênio e o comprimento de ligação típico para esse átomo é de no mínimo 1,2 Å (referente à ligação tripla), ou seja, mais de dez vezes maior que λ_T para esse átomo.

É importante ressaltar que, apesar de o comprimento de onda térmico acima ser um bom indicador, ele foi deduzido para um gás ideal sem estrutura eletrônica. Em situações típicas, interações eletrônicas (i. e. ligações covalentes, estrutura cristalina) conferem uma grande localização nuclear. Assim sendo, se λ_T (Eq. 2.17) for suficientemente pequeno (o que ocorre facilmente, com exceção do hidrogênio) ou se garantirmos uma grande localização nuclear, poderemos tratar os núcleos independentemente. Assim:

$$\Theta_n(\vec{R}, t) = \prod_{I=1}^P \Theta_n^I(\vec{R}, \vec{R}^I(t), t) \quad (2.18)$$

onde $\vec{R}^I(t)$ é a posição do centro dos pacotes de onda individuais. Diante do exposto acima, podemos, além de considerar as núcleos independentemente, associar posições médias dos núcleos como partículas clássicas. De acordo com o teorema de Ehrenfest, teremos para um observável A [6, 8]:

$$ih \frac{d}{dt} \langle A \rangle = \langle [A, H] \rangle + ih \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \quad (2.19)$$

Aplicando a equação acima ao operador posição nuclear, teremos:

$$ih \frac{d}{dt} \langle \vec{R} \rangle = \langle [\vec{R}, \hat{H}] \rangle = ih \frac{\langle \vec{P} \rangle}{M} \Rightarrow M \frac{d\langle \vec{R} \rangle}{dt} = \langle \vec{P} \rangle \quad (2.20)$$

e agora aplicando para o operador momento:

$$ih \frac{d\langle \vec{P} \rangle}{dt} = \langle [\vec{P}, \hat{H}] \rangle = -ih \langle \vec{\nabla} \varepsilon_n(\vec{R}) \rangle \quad (2.21)$$

onde,

$$ih \frac{\partial}{\partial t} \Theta_m(\vec{R}, t) = \left[\hat{T}_{nm} + \varepsilon_n(\vec{R}) \right] \Theta_m(\vec{R}, t)$$

de forma que $\varepsilon_n = E_n(\vec{R}) + \hat{V}_{nm}(\vec{R})$, que resultam em:

$$M \frac{d^2 \langle \vec{R} \rangle}{dt^2} = -\langle \vec{\nabla} \varepsilon_n(\vec{R}) \rangle \Rightarrow M \frac{d^2 R_I^{cl}(t)}{dt^2} = -\vec{\nabla}_I \varepsilon_n(\vec{R}^{cl}) \quad (2.22)$$

Por fim, usando o teorema de Hellmann-Feynman [9], que indica a variação da energia eletrônica em relação a um parâmetro externo λ acoplado a variáveis eletrônicas pode ser calculado variacionalmente por:

$$\frac{\partial \varepsilon_n(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle \Phi_n(\vec{R}) | \frac{\partial \hat{h}_e(\lambda)}{\partial \lambda} | \Phi_n(\vec{R}) \rangle$$

de forma que se $\lambda = \vec{R}_I$, teremos:

$$M \frac{d^2 R_I(t)}{dt^2} = -\langle \Phi_n(\vec{R}) | \frac{\partial \hat{h}_e(\lambda)}{\partial R_I} | \Phi_n(\vec{R}) \rangle - \frac{\partial V_{nm}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_i} \quad (2.23)$$

na qual \vec{R} representa a configuração nuclear clássica com:

$$\hat{h}_e(\vec{R}, \vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$V_{nm}(\vec{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

A solução numérica para as equações Newtonianas de movimento acima é chamada de *dinâmica molecular* de primeiros princípios (ou *ab initio*), enquanto que a solução para o problema estacionário (i. e. $\vec{\nabla} \varepsilon_n(\vec{R}) = 0$) corresponde ao que é conhecido como *otimização de geometria*.

2.2 O problema da estrutura eletrônica

Conforme visto na seção anterior, podemos separar a solução eletrônica da nuclear. Entretanto, tratar separadamente essas contribuições não significa que as mesmas sejam independentes, de forma que elas estão ligadas pelo termo de interação coulombiana elétron-núcleo. O que fizemos foi, simplesmente, ignorar a existência de estados eletrônicos induzidos pelo movimento nuclear, de forma que tal contribuição pode ser incorporada posteriormente de maneira perturbativa. Em outras palavras, o que conseguimos foi encontrar um caminho para solução do problema molecular, que consiste basicamente em encontrar uma solução para a parte eletrônica a partir de uma dada configuração nuclear. Esta, por sua vez, depende das interações eletrônicas. Como percebemos, esse é um problema em que a resposta que almejamos depende da resposta que daremos, ou como é mais conhecido: um problema autoconsistente. Dessa forma, a partir de uma solução para a função de onda total como sendo o produto entre as funções de onda eletrônica e nuclear, restará resolvermos dois problemas separadamente (apesar de não independentes, devido ao termo coulombiano), a dizer:

$$\hat{H}(\vec{R}) | \Theta_n(\vec{R}) \rangle = E_n | \Theta_n(\vec{R}) \rangle \quad (2.24)$$

$$\hat{h}_e(\vec{R}, \vec{r}) | \Phi_n(\vec{R}, \vec{r}) \rangle = \varepsilon_n | \Phi_n(\vec{R}, \vec{r}) \rangle \quad (2.25)$$

A equação 2.24 é facilmente resolvida através do tratamento clássico dos núcleos conforme discutido acima, ou seja, a solução da parte nuclear obedecerá essencialmente a dinâmica newtoniana. Por outro lado, é na equação 2.25 que o problema de muitos corpos reside, sendo que é a parte de solução mais difícil. É importante ressaltar que a solução eletrônica é paramétrica em relação às posições \vec{R} nucleares, ou seja, as posições nucleares geram um potencial externo ao problema eletrônico, para o qual existe apenas uma solução em função dessas posições. Também é nessa parte que várias outras aproximações acabam por ser feitas a fim de resolvermos o problema multiatômico.

Uma vez que podemos tratar o problema eletrônico separadamente do nuclear, onde este pode ser tratado classicamente, então uma solução possível (porém bastante limitada) é através de consideração puramente clássica para a parte eletrônica. Com essa visão, podemos supor que uma ligação química (fisicamente é uma superposição de funções de onda eletrônica de diferentes

átomos) pode ser descrita através de um campo de força. Dessa forma, sempre que estivermos num regime bem próximo do equilíbrio (e. g., sem alteração de hibridização atômica, sem reação química - criação ou quebra de ligações - etc.), tal aproximação poderá ser válida. Sendo assim, o que temos basicamente é o seguinte:

$$\hat{H}(\vec{R}) | \Theta_n(\vec{R}) \rangle = E_n | \Theta_n(\vec{R}) \rangle \rightarrow \vec{F} = m\vec{a} \quad (2.26)$$

$$\hat{h}_e(\vec{R}, \vec{r}) | \Phi_n(\vec{R}, \vec{r}) \rangle = \varepsilon_n | \Phi_n(\vec{R}, \vec{r}) \rangle \rightarrow \text{Campo de Força} \quad (2.27)$$

Com efeito, temos dois extremos de complexidade para resolvermos o problema de moléculas e sólidos. De um lado, podemos seguir um tratamento puramente quântico usando como aproximações apenas as duas postuladas inicialmente (aprox. adiabática e tratamento clássico dos núcleos). Por outro, podemos buscar simplificar o problema mais difícil de solução da parte eletrônica através da incorporação de seus efeitos principais em um *campo de força* e seguir com um tratamento clássico restrito às proximidades do equilíbrio. O que define se tal simplificação é aplicável são algumas questões relevantes, como:

- Quão próximo do equilíbrio o fenômeno a ser estudado está?
- Quais efeitos se está buscando? Por exemplo: transições eletrônicas fazem parte do fenômeno de interesse?
- Qual o tamanho do sistema de interesse?

É interessante notar que a última questão não se refere a qualquer limitação em relação à aproximação a ser utilizada na solução do sistema multiatômico, pois uma vez estabelecido uma forma geral para resolver o problema molecular, o tamanho do sistema, em princípio, não deveria ser importante. Entretanto, um ponto que não foi colocado, mas que está presente em qualquer simulação é o custo computacional envolvido. Não obstante, apesar dos primeiros métodos para solução do sistema multiatômicos serem contemporâneos dos primórdios da Mecânica Quântica no final da década de 1920 e início da década de 1930 com os trabalhos de Hartree, Fock e Slater [10, 11, 12, 13, 14] - além de posteriormente os trabalhos de Hohenberg e Kohn [15] terem trazido nova luz e alguma simplificação para essa questão, somente nas últimas duas décadas é que o problema multiatômico se popularizou. O principal fator que contribuiu para isso foi, basicamente,

o aumento da capacidade de processamento dos computadores, uma vez que a solução do problema multiatômico por métodos de estrutura eletrônica (baseados na Eq. de Schrödinger) frequentemente passam pela solução de um determinante $N \times N$, sendo N é o número de estados eletrônicos do sistema. É fácil ver que, mesmo para uma molécula simples como o benzeno, teremos que resolver um determinante 42×42 , ou seja, com 1764 (!) elementos, o que é um problema não trivial e de difícil computação manual.

A Figura 2.1 ilustra o que acabamos de dizer: restrições computacionais restringem métodos puramente quânticos ao limite em que o sistema é constituído por poucos átomos (portanto, apresenta dimensão pequena) e sua dinâmica poderá ser acompanhada por poucos femtosegundos, enquanto que aproximações puramente empíricas (como os supramencionados campos de força clássicos) nos permitem considerar grandes sistemas e evolução temporal de ordens de grandeza maior. Entretanto, há uma busca constante para que possamos preencher o *gap* entre esses dois extremos, ou seja, produzir ferramentas que nos permitam resolver o problema de sistemas grandes e complexos sem perder muita informação acerca da estrutura eletrônica com um custo computacional acessível. Obviamente, a evolução tecnológica e barateamento de computadores cada vez mais potentes nos permite evoluir para cálculos puramente quânticos em sistemas cada vez maiores e mais complexos e/ou dinâmicas mais extensas. Entretanto, métodos clássicos sempre poderão ser empregados em sistemas bem maiores que os quânticos.

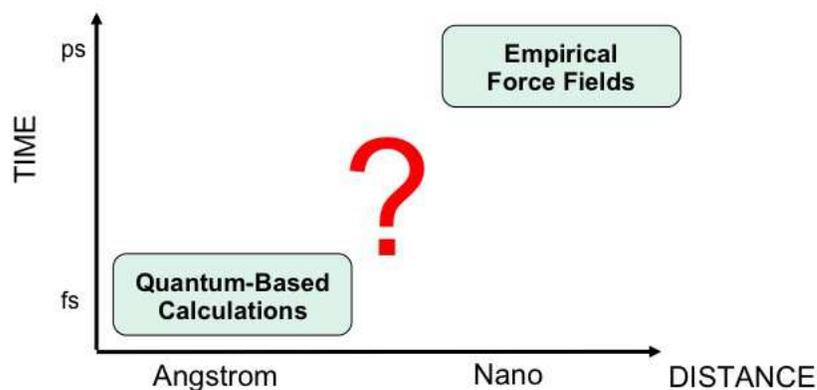


Figura 2.1: Limites típicos de aplicação de métodos de solução do problema multiatômico

Com isso em mente, basicamente duas abordagens foram feitas: (i) incorporar dados empíricos à solução quântica (e.g. B3LYP[16, 17], DFTB+[18, 19], AM1 e PM3[20, 21, 22]); (ii) adicionar efeitos quânticos, como reações químicas e alterações de hibridização atômica, em métodos empíricos (e. g. métodos Tersoff[23, 24, 25], Brenner[26, 27] e ReaxFF[28, 29]). É importante ressaltar

que os parâmetros empíricos utilizados nos métodos acima são derivados, geralmente, de cálculos quânticos mais elaborados (ou seja, o pertencente ao limite inferior esquerdo da Fig. 2.1)

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

As primeiras tentativas de resolver a Equação de Schrödinger (Eq. 2.1) para sistemas multiatômicos, consistiam na árdua tarefa de buscar resolver um problema de N partículas em N problemas de uma partícula, resultando em $4N$ equações a ser resolvidas, onde $3N$ se referiam às variáveis espaciais e N , à variável de spin. Tal proposta de solução oferece grandes desafios, pois acréscimo no número de partículas (elétrons) o torna praticamente proibitivo quando esse número é “grande” o suficiente (algo que pode ser em torno de 30 átomos de carbono), embora os avanços tecnológicos no poder computacional tenham permitido que o método de Hartree-Fock [6, 8, 10, 11, 12, 13, 14] seja utilizado em sistemas com até centenas de átomos [6].

Nessa seção, mostraremos uma outra maneira de resolver o problema multieletrônico, chamado *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT, na sigla em inglês de *Density Functional Theory*), que tem como objeto fundamental a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Basicamente, o método consiste em dada uma configuração nuclear encontrar a densidade eletrônica que minimiza a energia do sistema. Dessa forma, em vez de resolvermos um problema de N elétrons utilizando-se de $3N$ coordenadas espaciais e portanto obtendo $3N$ equações, resolvemos a densidade eletrônica com dependência em 3 coordenadas espaciais! Dessa forma, a teoria do funcional da densidade é atualmente o método escolhido para o estudo de propriedades estruturais, eletrônicas e dinâmicas em ciência dos materiais, pois fornece a possibilidade de que sistemas relativamente grandes (com 100 átomos ou mais) sejam abordados em detrimento de outros métodos de primeiros princípios, além de fazê-lo em um grau de precisão que pode ser alcançado para diversos sistemas de maneira sistemática [30].

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn publicaram o artigo intitulado “*Inhomogeneous Electron Gas*” [15] que lançou os fundamentos da DFT e fez com que Walter Kohn fosse agraciado com o Prêmio Nobel de Química de 1998 [31]. Nesse trabalho, foram apresentados dois teoremas que são os alicerces para o desenvolvimento da DFT.

Teorema 2.1 *O potencial externo $v(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$*

Demonstração: A demonstração desse teorema é baseada na indução por absurdo [8]. Imagi-

nemos dois potenciais externos $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ que levem à mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Assim, sejam ψ e ψ' os estados fundamentais para um sistema sem estados degenerados caracterizados pelos hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' , que apresentam a forma geral: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ (onde \hat{U} e \hat{V} são as energias de interação elétron-elétron e potencial, respectivamente) relacionados com os potenciais externos acima citados.

Pelo princípio variacional, temos que para o sistema caracterizado pelo potencial externo $v(\vec{r})$, a energia do sistema será dada por $E_0 = \langle \hat{H} \rangle \equiv \langle \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \rangle$. Se buscarmos o mínimo de energia para a classe de funções ψ' , teremos:

$$E[\psi'] \geq E_0,$$

onde a igualdade só será satisfeita caso ψ' seja a função de onda do estado fundamental, o que contraria a nossa hipótese. Repetindo o procedimento que levou à equação acima para o sistema caracterizado pelo potencial externo $V'(\vec{r})$, teremos que a energia do estado fundamental para a classe de funções ψ resultará na seguinte desigualdade:

$$E'[\psi] \geq E'_0$$

assim, para $\hat{H} = \hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}'$ chegaremos à seguinte relação:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle \quad (2.28)$$

de maneira análoga, teremos

$$E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.29)$$

Se definirmos a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e o potencial \hat{V} , de maneira usual, tendo as formas:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle \quad (2.30)$$

e

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (2.31)$$

então, teremos

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

considerando,

$$v(\vec{r}_i) = \int d^3 r v(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

resultará em:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_i \psi^* v(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \psi \int d^3 r_{i+1} \dots \int d^3 r_N \\ \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r \end{aligned} \quad (2.32)$$

Substituindo Eq. (2.32) de maneira sistemática nas Eqs. 2.28 e 2.29, chegaremos aos seguintes resultados:

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3 r$$

e

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3 r,$$

já que por hipótese, nós consideramos ambos potenciais $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ levam à mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Somando as duas últimas equações, chegaremos à conclusão que:

$$E + E' < E' + E \quad (2.33)$$

que é o absurdo que havíamos previsto que ocorreria, de acordo com a nossa hipótese inicial, devido

ao fato que $\psi \neq \psi'$. Assim, esse teorema revela que a densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda em questão.

■

De forma geral, podemos escrever a Eq. (2.30) na forma de um operador

$$\hat{\rho} \equiv \sum_i |\psi_i\rangle \rho_{ii} \langle \psi_i|, \quad (2.34)$$

sendo que ρ_{ii} é um “peso” que caracteriza a densidade dada pela medida de um observável O , definido a partir do operador \hat{O} , tal que a média, ou o valor esperado, desse operador para funções de onda normalizadas, será:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_i \rho_{ii} \langle \psi_i | \hat{O} | \psi_i \rangle$$

recorrendo à relação de fechamento $\sum_{b'} |b'\rangle \langle b'| = 1$, teremos:

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \sum_i \rho_{ii} \sum_{b''} \sum_{b'} \langle \psi_i | b' \rangle \langle b' | \hat{O} | b'' \rangle \langle b'' | \psi_i \rangle \\ \langle \hat{O} \rangle &= \sum_{b''} \sum_{b'} \left[\sum_i \langle b'' | \psi_i \rangle \rho_{ii} \langle \psi_i | b' \rangle \right] \langle b' | \hat{O} | b'' \rangle \\ \langle \hat{O} \rangle &= \sum_{b''} \sum_{b'} \langle b'' | \hat{\rho} | b' \rangle \langle b' | \hat{O} | b'' \rangle \\ \langle \hat{O} \rangle &= \sum_{b''} \langle b'' | \hat{\rho} \hat{O} | b'' \rangle \rightarrow \langle \hat{O} \rangle = Tr(\hat{\rho} \hat{O}), \end{aligned} \quad (2.35)$$

em que $Tr(\hat{\rho} \hat{O})$ é o traço da matriz formada pelo operador densidade $\hat{\rho}$ aplicado no operador \hat{O} , relativo ao observável O . Dessa forma, teremos que $O = O[\rho(\vec{r})]$, que é uma das grandes vantagens em se elaborar um formalismo baseado na densidade, pois a medida do observável é um funcional da densidade

Teorema 2.2 *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata,*

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.36)$$

Demonstração: A prova desse teorema é razoavelmente simples e está baseada no princípio variacional. De acordo com a Eq. (2.35), temos que a energia é um funcional da densidade, uma vez que E é o valor esperado do operador hamiltoniano \hat{H} , onde $E = E[\rho] = Tr(\hat{\rho}\hat{H})$. Pelo princípio variacional, temos para o estado fundamental que

$$E[\rho] \geq E[\rho_0], \quad (2.37)$$

onde a igualdade é satisfeita quando $\rho = \rho_0$ que leva a $\psi = \psi_0$, em que ρ_0 e ψ_0 são a densidade exata e a função de onda do estado fundamental, reciprocamente.

■

Os teoremas acima apresentados constituem o arcabouço fundamental para a DFT, uma vez que eles estabelecem: primeiro, a energia é um funcional da densidade, cujo mínimo de energia do estado fundamental é dado quando a densidade $\rho(\vec{r})$ equivale à exata; segundo, o potencial externo $v(\vec{r})$ é funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ou seja, o potencial externo em questão determina a densidade. Assim, para um sistema multiatômico, a solução eletrônica - de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer - será dada considerando um potencial “externo” gerado pela configuração nuclear. Portanto, se unirmos os dois teoremas, temos que dada a relação única entre esse potencial “externo” e a densidade $\rho(\vec{r})$, que deve ser a densidade exata, conseqüentemente, encontraremos a energia mínima do sistema, ou seja a densidade eletrônica para um dado arranjo nuclear que gera um mínimo de energia será a densidade exata. O grande problema da DFT consiste justamente no fato de que não se sabe como construir *ab initio* a dependência do funcional da energia com a densidade $\rho(\vec{r})$ exata, portanto recorreremos a métodos aproximados a saber os mais importantes: Aproximação Local da Densidade (LDA, do inglês *Local Density Approximation*); e Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*).

Para resolver o problema de encontrar a densidade para o sistema de muitos elétrons interagentes, em 1965, Kohn e Sham [32] demonstraram que existe uma equivalência entre as densidades eletrônicas do sistema real e de um sistema *modelo* de elétrons não-interagentes submetidos ao potencial efetivo, V_{ef} . Dessa forma, obtém-se a densidade eletrônica desse sistema não-interagente e a correlacionamos com o sistema real. A densidade pode ser expressa em termos dos orbitais $\psi_i(\vec{r})$

para um elétron, que são conhecidos como orbitais de Kohn-Sham (KS),

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.38)$$

em que a soma é realizada para todos os N elétrons. Como não sabemos a densidade $\rho(\vec{r})$ exata, de acordo com o segundo teorema de Hohenberg e Kohn apresentado acima (Eq. (2.37)), a energia será

$$E^{DFT} = \min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})] \quad (2.39)$$

Além de expressarmos o funcional da energia em termos da densidade (Eq. (2.39)), podemos fazê-lo em termos dos orbitais de um elétron, devido à Eq. (2.38):

$$E^{DFT} = \min_{\{\psi_i\}} E^{KS}[\{\psi_i(\vec{r})\}, \{\vec{R}_N\}], \quad (2.40)$$

em que E^{KS} pode ser escrito como

$$E^{KS} = \sum_i^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(\frac{-\nabla^2}{2} \right) \psi_i(\vec{r}) d^3r + \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.41)$$

em que $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ contém as energias de *troca e correlação* de um sistema interagente com densidade $[\rho(\vec{r})]$. Esse termo não é universal, dependendo portanto do sistema em questão, e sua forma funcional exata não é conhecida. Reescrevamos a Eq. (2.41), considerando o funcional de energia da seguinte forma:

$$E^{DFT}[\rho(\vec{r})] = \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + T_0[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int \rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (2.42)$$

e usemos o princípio variacional, tomando a variação de $E[\rho(\vec{r})]$, com o vínculo da conservação da carga total do sistema

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$$

De acordo com nossa proposição Eq. (2.39), de que a energia deve ser um mínimo e tomando o vínculo acima, teremos:

$$\delta \left(E^{DFT}[\rho] - \lambda \left[\int \rho(\vec{r}) d^3r - N \right] \right) = 0 \quad (2.43)$$

que resulta em

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + \frac{\delta V(\vec{r})}{\delta\rho} + V(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} - \lambda \right\} d^3r = 0$$

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V(\vec{r}) + v_{xc}[\rho] - \lambda \right\} d^3r = 0, \quad (2.44)$$

para o funcional dado por Eq. (2.42). $v_{xc}[\rho]$ é o potencial de troca-correlação, dado por

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \quad (2.45)$$

Para uma variação arbitrária da densidade dada por Eq. (2.38), a solução da Eq. (2.44) pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger para uma partícula submetida ao potencial efetivo de Kohn-Sham (v^{KS}):

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \rightarrow \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{v}^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.46)$$

ou

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V(\vec{r}) + v_{xc}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.47)$$

Vemos das Eqs. (2.46) e (2.47) que v^{KS} depende da densidade ρ e esta, por sua vez, depende do potencial v^{KS} , devido à definição da densidade dada por Eq. (2.38). Dessa forma, a solução da equação de Kohn-Sham se apresenta como um esquema autoconsistente, que pode ser resumido pelo fluxograma ilustrado na Figura 2.2. Além dessa autoconsistência, temos que v^{KS} depende do potencial de troca-correlação v_{xc} (Eq. (2.45)). Todos os termos da Eq. (2.47) podem ser calculados de forma exata, exceto $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ obtido a partir de Eq. (2.45) para o qual a DFT não fornece uma forma explícita, demonstrando apenas que existe uma expressão universal para a energia de

troca-correlação E_{xc}

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (2.48)$$

e é para a determinação desse termo que entram os métodos aproximados que serão discutidos a seguir, e.g. LDA e GGA.

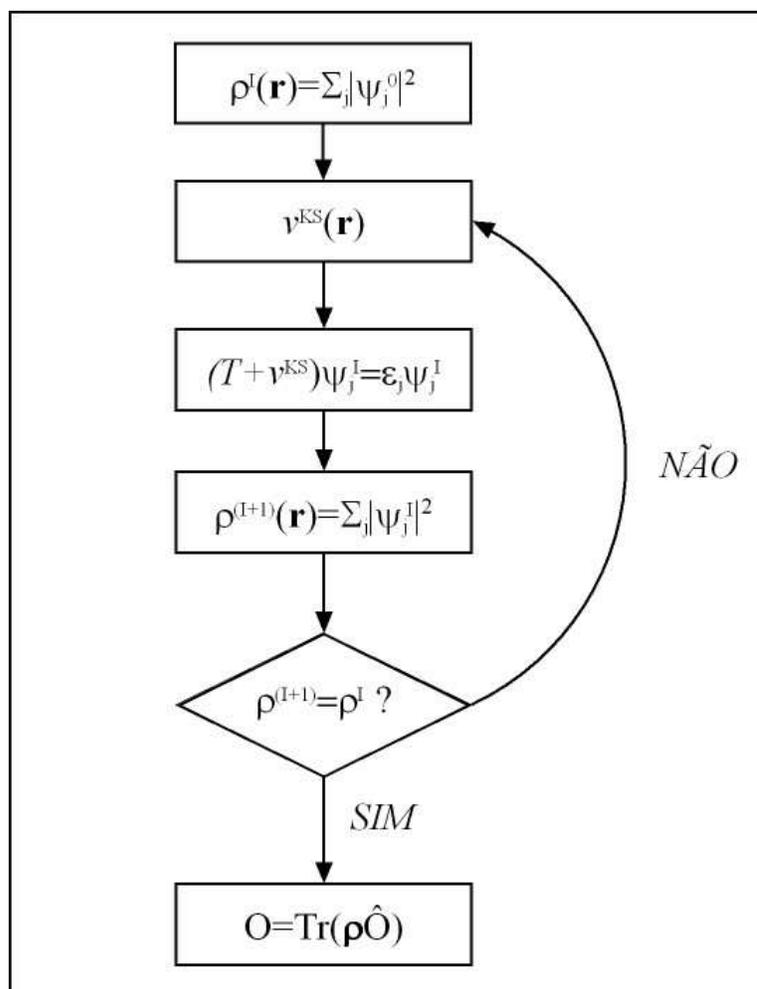


Figura 2.2: Ilustração do ciclo autoconsistente para resolver a equação de Kohn-Sham (2.46) até o cálculo dos observáveis $O = O[\rho]$. (Adaptado de [8])

Para obtermos o valor da energia total do sistema em função dos autovalores ϵ_i , faremos uso das equações de KS (2.46), de forma que multiplicando à esquerda da Eq. (2.47) por ψ_i^* , integrando em todo espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados, teremos para função de onda normalizada ($\int \psi_i^* \psi_i d^3r = 1$):

$$\sum_i^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + V(\vec{r}) + v_{xc}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \sum_i^N \int \varepsilon_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d^3r \quad (2.49)$$

que resulta em

$$T_0[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int v_{xc}[\rho] \rho(\vec{r}) d^3r = \sum_i^N \varepsilon_i d^3r \quad (2.50)$$

Se compararmos a equação acima com o funcional de energia semelhante à Eq. (2.42):

$$E[\rho] = \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + T_0[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho] d^3r \quad (2.51)$$

obteremos que a energia escrita em função dos autovalores ε_i será dada por:

$$E[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int \rho(\vec{r}) \{ \varepsilon_{xc}[\rho] - v_{xc}[\rho] \} d^3r \quad (2.52)$$

2.3.1 Aproximação da Densidade Local

A base da LDA, está em considerar a energia de troca-correlação E_{xc} para um sistema de densidade $\rho(\vec{r})$ como sendo a energia de troca-correlação para um gás de elétrons uniforme com a mesma densidade, que é conhecida de forma precisa. Ainda, ela supõe que a densidade $\rho(\vec{r})$ varia suavemente nas proximidades de \vec{r} , ou seja, a energia de troca-correlação de um elétron em um dado ponto depende da densidade eletrônica nesse ponto, em vez de depender da densidade eletrônica em todos os pontos do espaço. Dessa forma, sistemas fracamente interagentes são mal descritos por essa aproximação, como interações de van der Waals, por exemplo. Dessa forma, a energia de troca-correlação será escrita como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (2.53)$$

e o potencial v_{xc}

$$v_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{d}{d\rho(\vec{r})} \left(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] \right) \quad (2.54)$$

Uma das sugestões para o cálculo da E_{xc} , é separar os termos de troca (que para o caso do gás homogêneo pode ser obtido facilmente) e de correlação, e assim teremos

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \{ \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \} d^3r \quad (2.55)$$

Uma extensão da LDA para casos não restritos ou para sistemas de camadas abertas (ou seja, sistemas em que a configuração eletrônica apresenta elétrons não emparelhados) leva à Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA, do inglês *Local Spin-Density Approximation*). Para incluir esse efeito, consideraremos a função do spin $\xi(\sigma)$. Assim, a Eq. (2.53) fica:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})] d^3r \quad (2.56)$$

em que uma correção análoga a Eq. (2.55) pode ser feita. Ainda, pode-se usar a distribuição de densidade de spin para descrever onde elétrons α (\uparrow) e β (\downarrow) estão localizados em um dado sistema, ou seja, calcular a diferença $\rho_\alpha(\vec{r}) - \rho_\beta(\vec{r})$. Assim, em um sistema em que todos os elétrons estão emparelhados, a densidade de spin é zero em todos os pontos no espaço, enquanto que qualquer sistema que contenha elétrons desemparelhados irá mostrar regiões de densidade de spin não nulas. A integral da densidade de spin em todo o espaço

$$\int [\rho_\alpha - \rho_\beta] d^3r$$

fornece o número total de elétrons desemparelhados (*e.g.* zero para o estado singlete, um para o dubleto, dois para o tripleto, a assim por diante).

2.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Em sistemas que apresentam inhomogeneidades significativas na densidade eletrônica ρ (*e.g.* ligações ressonantes), métodos baseados na aproximação local da densidade (LDA e LSDA) não oferecem a precisão desejada (como ocorre para a maior parte das aplicações na química e na biologia), levando a erros de forma não sistemática, por exemplo, no comprimentos e nas energias de

ligação. Um avanço no sentido de resolver essas pendências que a LDA deixa consiste em introduzir a dependência do termo de correlação com o gradiente da densidade ($\nabla\rho(\vec{r})$) na expressão do funcional dado pela Eq. (2.48). Para um sistema de camada aberta, esse funcional pode ser genericamente escrito da seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d^3r \quad (2.57)$$

Também no formalismo da GGA, o funcional E_{xc}^{GGA} é geralmente dividido em duas partes, uma contendo os termos do funcional de troca E_x^{GGA} e a outra, do funcional de correlação E_c^{GGA} . No artigo de Filippi *et. al.* [33] é feita uma comparação entre funcionais de densidade exatos e aproximados para um modelo que pode ser resolvido exatamente, usando alguns dos funcionais mais utilizados.

Existem também os chamados funcionais híbridos, que são formados a partir de uma mistura de uma fração do termo de troca de Hartree-Fock no funcional de troca da DFT, a partir de dados experimentais para sistemas moleculares conhecidos, contendo parâmetros ajustáveis. O uso desses funcionais faz com que alguns autores questionem a DFT como sendo uma teoria de primeiros princípios ou *ab initio*. Para referência, podemos citar alguns dos funcionais mais conhecidos:

- **PBE** - baseado nos trabalhos de Perdew, Burke e Erzenhof [34];
- **BLYP** - combinação do termo de troca desenvolvido por Becke [35] com o de correlação, por Lee-Yang-Parr [16];
- **BP86** - combinação do termo de troca de Becke [35] e o de correlação dado por Perdew [36];
- **B3LYP** - termo de troca exato desenvolvido por Becke [17].
- **PW91** - aproximação do gradiente generalizado desenvolvido por Perdew-Wang [37, 38]

Embora o uso da GGA melhore consideravelmente a descrição de ligações (principalmente ligações de hidrogênio) quando comparado com a LDA sem que haja um aumento proibitivo do custo computacional, a descrição de ligações fracas (*e.g.* interações de van der Waals) permanecem problemáticas.

2.4 Os Campos de Força Clássicos

Problemas de natureza atômica e molecular envolvem a solução da Equação de Schrödinger para o sistema molecular

$$\hat{H}(\{R_v\}, \{r_i\}; t) | \Psi(\{R_v\}, \{r_i\}; t) \rangle = ih \frac{\partial}{\partial t} | \Psi(\{R_v\}, \{r_i\}; t) \rangle \quad (2.58)$$

o operador Hamiltoniano é formado tipicamente por dois termos cinéticos (um relacionado com o movimento dos núcleos e o outro relacionado com o momento eletrônico), um termo potencial de interação núcleo-núcleo, um termo potencial de interação elétron-elétron, outro relacionado com a interação elétron-núcleo, além de um termo potencial relacionado à aplicação de um campo externo. Como o interesse em estudos das propriedades eletrônicas e estruturais para o sistema molecular ocorre na ausência de qualquer campo externo, então a equação acima pode ser simplificada para uma equação independente do tempo, fazendo com que essa dependência temporal ocorra através de um fator de fase do tipo $\exp(-iEt/h)$. Os movimentos nucleares e eletrônicos, embora relacionados, podem, em boa aproximação, ser analisados separadamente, devido à razão entre as massas nuclear e eletrônica ser da ordem de 1000 vezes. Essa é a aproximação de Born-Oppenheimer, que basicamente reflete o fato não só de o movimento eletrônico não interferir no movimento nuclear, mas também nos diz que o movimento eletrônico se arranja instantaneamente pelo potencial criado pelos núcleos em todos os seus movimentos, e por isso essa aproximação também é chamada de Adiabática. Com isso, teremos que a equação acima se desmembra em duas, de forma que:

$$\hat{H}(\{R_v\}) | \Psi(\{R_v\}) \rangle = E_n | \Psi(\{R_v\}) \rangle \quad (2.59)$$

$$\hat{H}(\{R_v\}, \{r_i\}) | \Psi(\{R_v\}, \{r_i\}) \rangle = E_e | \Psi(\{R_v\}, \{r_i\}) \rangle \quad (2.60)$$

onde a primeira equação se refere ao movimento nuclear e a segunda ao movimento eletrônico, que depende parametricamente das posições dos núcleos. Simulações de mecânica clássica se relacionam com as aproximações descritas nas equações acima da seguinte forma:

$$\hat{H}_n | \Psi(\{R_v\}) \rangle = E_n | \Psi(\{R_v\}) \rangle \rightarrow \vec{F} = m\vec{a} \quad (2.61)$$

$$\hat{H}_e | \Psi(\{R_v\}, \{r_i\}) \rangle = E_e | \Psi(\{R_v\}, \{r_i\}) \rangle \rightarrow \text{Campo de Força} \quad (2.62)$$

ou seja, o movimento nuclear é tratado classicamente e tanto o movimento eletrônico quanto qualquer outro efeito quântico é tratado indiretamente através de parametrização por dados experimentais, chamada de campo de força. Tipicamente, o campo de força universal (UFF, Universal Force Field) [39], que foi o utilizado nessas simulações depende de seis termos, sendo dois relacionados com termos não ligados, de forma que

$$E_e = E_R + E_\theta + E_\phi + E_\omega + E_{vdw} + E_{el} \quad (2.63)$$

de forma que os termos ligados são: E_R , que consiste no estiramento da ligação; E_θ , na curvatura da ligação; E_ϕ , na torção do ângulo diedral; e E_ω , que são termos de inversão (relacionado, por exemplo, com transições entre isômeros estruturais do tipo cis e trans). As interações não-ligadas consistem de um termo de van der Waals (E_{vdw}) e outro eletrostático (E_{el}). Tais termos são descritos pelo campo de força universal como:

$$E_R = 1/2k_{IJ}(r - r_{IJ})^2 \quad (2.64)$$

$$E_\theta = K_{IJK} \sum_n^m C_n \cos(n\theta) \quad (2.65)$$

$$E_\phi = K_{IJKL} \sum_n^m C_n \cos(n\phi_{IJKL}) \quad (2.66)$$

$$E_\omega = K_{IJKL} (C_0 + C_1 \cos(\omega_{IJKL}) + C_2 \cos(2\omega_{IJKL})) \quad (2.67)$$

$$E_{vdw} = D_{IJ} \left\{ -2 \left[\frac{x_{IJ}}{x} \right]^6 + \left[\frac{x_{IJ}}{x} \right]^{12} \right\} \quad (2.68)$$

$$E_{el} = 332,0637 \left(\frac{Q_I Q_J}{\epsilon R_{IJ}} \right) \quad (2.69)$$

em que as constantes dos potenciais harmônicos ($k_{IJ}, K_{IJK}, K_{IJKL}, D_{IJ}$ etc.) são obtidas a partir de parâmetros experimentais. É interessante notar que métodos dessa natureza são bastante interes-

tes devido ao ganho computacional e acuidade dos resultados, entretanto os efeitos quânticos são inexistentes nessa aproximação que não permite a criação e/ou destruição de ligações, tornando-o útil apenas para os casos em que não haja qualquer tipo de reação.

2.4.1 Campos de Força Reativos: O ReaxFF

De forma a melhorar a descrição de fenômenos de natureza quântica, como reações químicas, alguns métodos clássicos têm sido desenvolvidos para incorporar esses efeitos [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29]. ReaxFF se baseia no método de energia de ligação e ordem de ligação (BEBO, na sigla em inglês para *Bond Energy Bond-Order*) proposto por Johnston [40] e é fundamentado na relação de Pauling entre o comprimento de ligação e energia de ligação, descrito matematicamente por:

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} = \exp \left[p_{bo1} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\sigma}} \right)^{p_{bo2}} \right] \quad (2.70)$$

$$+ \exp \left[p_{bo3} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\pi}} \right)^{p_{bo4}} \right] + \exp \left[p_{bo5} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo6}} \right] \quad (2.71)$$

É interessante notar em 2.70 que o ReaxFF consegue distinguir entre as contribuições oriundas de ligações sigma, pi e pi duplas. A idéia fundamental desse método está na consideração de que o caminho de menor energia para ir dos reagentes aos produtos é aquele que conserva a ordem de ligação total. Semelhantemente ao descrito na seção anterior, o campo de força reativo implementado no ReaxFF está dividido em diversas contribuições de energias parciais, que são elas:

$$E_{system} = E_{bond} + E_{lp} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{coa} \quad (2.72)$$

$$+ E_{C2} + E_{triple} + E_{tors} + E_{conj} + E_{H-bond} + E_{vdWaal} + E_{Coulomb} \quad (2.73)$$

O primeiro termo de 2.72 está relacionado com a ordem de ligação dada por 2.70. Baseado nessa equação (não corrigida para a ordem de ligação), alguns termos de correção de supercoordenação (átomos com número maior de ligações do que o permitido pela regra do octeto) podem ser definidos para os átomos como a diferença entre a ordem de ligação total em cerca dos átomos e o número de seus elétrons de valência. Além disso, para suavizar a correção para átomos que apresentam pares de elétrons livres, outros termos de supercoordenação são definidos [29], de forma que a energia de ligação (E_{bond}) é calculada em termos dessas ordens de ligação corrigidas, assim:

$$E_{bond} = -D_e^\sigma \cdot BO_{ij}^\sigma \cdot \exp [p_{be1} (1 - (BO_{ij}^\sigma)^{p_{be2}})] - D_e^\pi \cdot BO_{ij}^\pi - D_e^{\pi\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi\pi} \quad (2.74)$$

O segundo termo de 2.72 é a contribuição de pares de elétrons livres (LP da sigla *lone pair*) dada por:

$$E_{lp} = \frac{p_{lp2} \cdot \Delta_i^{lp}}{1 + \exp(-75 \cdot \Delta_i^{lp})} \quad (2.75)$$

onde Δ_i^{lp} é definido como a diferença entre o número de LP's ótimo para o átomo e o número de LP's calculado.

No caso de haver supercoordenação, é incluída uma penalidade energética ao sistema (E_{over}). Por outro lado, para o caso de um átomo subcoordenado, é tomada a contribuição de energia (E_{under}) para ressonância do elétron π entre os centros subcoordenados anexos. É interessante ressaltar que os termos acima são referentes apenas às contribuições ligadas (com papel semelhante ao E_R do campo de força universal apresentado na Eq. 2.64). Continuando na descrição das contribuições de energia presentes na Eq. 2.72, o termo seguinte (E_{val}) representa a contribuição de termos angulares de valência. Nesse caso, assim como os termos ligados, também é importante que essa contribuição tenda a zero à medida que a ordem de ligação vai se anulando. Esse termo é dado em relação a um ângulo de equilíbrio Θ_0 para Θ_{ijk} , que é o ângulo entre os átomos i, j e k.

$$E_{val} = f_7(BO_{ij}) \cdot f_7(BO_{jk}) \cdot f_8(\Delta_j) \cdot \left\{ p_{val1} - p_{val1} \exp \left[-p_{val2} (\Theta(BO) - \Theta_{ijk})^2 \right] \right\} \quad (2.76)$$

f_7 e f_8 são os termos que dependem da ordem de ligação e são os responsáveis por anular esse termo angular em E_{val} à medida que as ligações são quebradas, por exemplo.

O termo seguinte (E_{pen}) é introduzido a fim de reproduzir a estabilidade de sistemas com duas ligações duplas que dividem um átomo em um ângulo de valência, como os alenos. Dessa forma, uma penalidade energética adicional é imposta para sistemas dessa natureza. Além disso, para corrigir a estabilidade quando hidrocarbonetos estavam conjugados com grupos NO_2 é colocado o termo E_{coa} .

Analogamente ao UFF, ReaxFF também inclui um termo de quatro elementos relacionado com a energia de torção. Entretanto, a descrição reativa dada pelo ReaxFF (inexistente no UFF) torna esse termo mais elaborado a fim de garantir sua anulação nos casos em que não há átomos ligados (o que é determinado pela ordem de ligação), mas também só deve existir para BO's maiores que 1, o que é feito pela Eq. 2.77

$$E_{tors} = f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \sin(\Theta_{ijk}) \cdot \sin(\Theta_{jkl}) \quad (2.77)$$

onde f_{10} é a relação funcional com a ordem de ligação responsável pela sua anulação quando não houver ligação envolvendo os átomos em questão. Outra contribuição de quatro elementos está presente no termo seguinte da Eq. 2.72 (E_{conj}), que descreve os efeitos de conjugação à energia molecular. Uma contribuição máxima é obtida quando ligações sucessivas apresentam ordem de ligação maior que 1,5, tais quais as presentes em benzenos e outros aromáticos

$$E_{conj} = f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot p_{cot1} \cdot [1 + (\cos^2(\omega_{ijkl}) - 1) \cdot \sin(\Theta_{ijk}) \cdot \sin(\Theta_{jkl})] \quad (2.78)$$

O termo E_{Hbond} descreve o termo de ligações (ou pontes) de hidrogênio, enquanto que os dois termos seguintes (E_{C2} e E_{triple}) são correções para ligações triplas em carbono. Sem o primeiro termo, o ReaxFF descreveria que dois carbonos em uma molécula de C_2 formariam ligações triplas extremamente fortes, enquanto o que ocorre na realidade que é que essa ligação tripla é facilmente desestabilizada por elétrons de radicais terminais, portanto faz com que essa não seja uma ligação mais forte do que uma ligação dupla. O segundo termo (E_{triple}) afeta apenas os pares ligados C-O de forma e serve para descrever a ligação tripla presente no monóxido de carbono, fazendo CO tanto estável quanto inerte.

Por fim, estão os termos de interações não ligadas. Novamente, ReaxFF usa uma descrição mais elaborada para esses termos em relação ao UFF, pois aqui também deve haver uma dependência entre a existência entre esses termos e a ordem de ligação, pois no caso em que ocorra a formação de um par de átomos ligados, esses termos devem deixar se tornar menos relevantes. Entretanto, devido à dependência através de uma função da energia de ligação sempre contínua para todos os termos presentes na Eq. 2.72, esses termos estão sempre presentes em todos os cálculos, apesar de suas contribuições serem atenuadas para os termos atrativos, enquanto devido ao princípio de exclusão de Pauli, os termos repulsivos desempenham papel importante para impedir a

aproximação demasiada entre átomos.

A fim de evitar descontinuidade quando espécies carregadas se deslocam para dentro e fora da região do raio de corte para os átomos não ligados, o ReaxFF emprega a correção de Taper desenvolvida por de Vos Burchart [29]. Assim, para descrever as interações de van der Waals, ReaxFF usa o potencial de Morse corrigido para distância, que através da inclusão de interações blindadas, evitando assim repulsões excessivamente altas entre átomos ligados (interações 1-2) e átomos compartilhando um ângulo de valência (interações 1-3).

$$E_{vdWaals} = Tap \cdot D_{ij} \cdot \left\{ \exp \left[\alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdw}} \right) \right] - 2 \exp \left[\frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdw}} \right) \right] \right\} \quad (2.79)$$

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[r_{ij}^{p_{vdw1}} + \left(\frac{1}{\gamma_{\omega}} \right)^{p_{vdw1}} \right]^{\frac{1}{p_{vdw1}}} \quad (2.80)$$

Para finalizar, assim como as interações de van der Waals, interações de Coulomb são levadas em conta entre todos os pares de átomos. Nesse caso, também de forma a corrigir a superposição de orbitais entre átomos em distâncias muito pequenas, essa interação é tratada de forma blindada, de forma que:

$$E_{coulomb} = Tap \cdot C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{\left[r_{ij}^3 + (1/\gamma_{ij}) \right]^{1/3}} \quad (2.81)$$

As cargas atômicas são calculadas usando a aproximação do método de equalização eletrônica (EEM, na sigla em inglês para *Electron Equilibration Method*).

3 *Convertendo Grafeno em Grafano*

3.1 Introdução

Materiais baseados em carbono têm atraído alto interesse nas últimas décadas. Entretanto, apesar da enorme quantidade de trabalhos experimentais e teóricos, a descoberta de novas estruturas parece ilimitada, para citar apenas alguns exemplos mais recentes temos enormes tubos de carbono [41] e grafeno [42].

Grafeno é o assunto mais importante em ciências de materiais na atualidade [42, 43, 44], sendo foco do Prêmio Nobel de Física em 2010 outorgado para André Geim e Konstantin Novoselov por “experimentos pioneiros relativos ao material bidimensional grafeno” [45, 46].

Grafeno é uma estrutura bidimensional formada por átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 que apresenta propriedades eletrônicas e mecânicas muito interessantes e pouco usuais. Em 2007 foi predito teoricamente que uma estrutura correlacionada, chamada grafano [47], poderia existir em uma forma estável. Grafano é uma estrutura formada por uma camada de átomos de carbono completamente saturados (hibridização do tipo sp^3) através de ligações C-H em uma matriz alternada (átomos de hidrogênio acima e abaixo do plano formado pelos átomos de carbono). Nesse estudo foi proposto que poderiam haver pelo menos duas conformações estáveis, a dizer “chair-like” (átomos de hidrogênio em posições alternadas em sítios vizinhos) e “boat-like” (posições alternadas de hidrogênio a cada dois sítios) [47] (Figura 3.1). Além dessas duas estruturas, uma terceira estrutura bidimensional de carbono, chamada de grafino [48, 49, 50], também foi predita teoricamente. Entretanto, até então apenas fragmentos moleculares foram sintetizados [49].

Evidências experimentais indiretas de estruturas do tipo *Grafano* foram reportadas [51, 52], entretanto, apenas recentemente uma série de experimentos conduzido por Elias *et al.* [53] demonstraram a existência da formação de grafano através de uma hidrogenação reversível de membranas de grafeno. Tais descobertas abrem novas e importantes perspectivas para o uso de dispositivos ba-

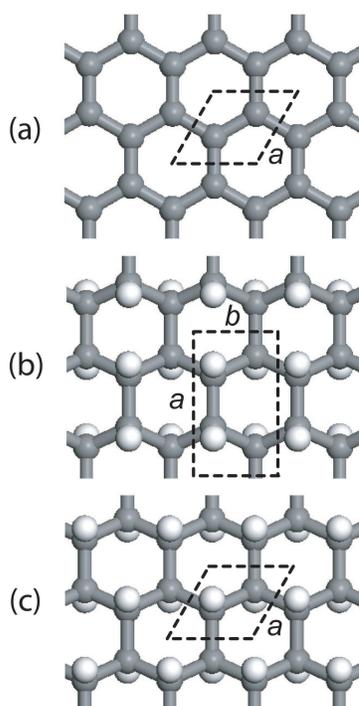


Figura 3.1: Modelo das estruturas das membranas de carbono considerado nos cálculos de otimização de geometria. (a) Grafeno, contendo dois átomos por célula unitária; (b) Grafano do tipo “boat” com quatro átomos de carbono e quatro de hidrogênio por célula unitária; (c) Grafano do tipo “chair”, contendo quatro (dois C e dois H) átomos por célula unitária. a e b se referem aos parâmetros de rede.

seados em grafeno, uma vez que os valores dos *gaps* eletrônicos em grafanos podem, em princípio, ser controlados através do grau de hidrogenação [53, 54].

Os experimentos realizados por Elias *et al.* consistiram em expor as membranas de grafeno a plasma frio H^+ . A incorporação de hidrogênio nas membranas resulta na alteração da hibridização do carbono de sp^2 para sp^3 . Os experimentos também foram realizados com as membranas sobre substratos de sílica (SiO_2), de forma que apenas um lado da membrana fica exposto ao H^+ , produzindo materiais com diferentes propriedades. Vários outros estudos de átomos de hidrogênio no grafeno foram reportados [55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62]. Entretanto nesse capítulo buscaremos descrever a dinâmica de incorporação de hidrogênio em matriz de grafeno, além de introduzir a o conceito de frustração do padrão alternado de hidrogênio como o responsável por alterações estruturais observados por Elias *et al.* [53].

3.2 Metodologia teórica

Foram utilizados diferentes métodos teóricos para realização das simulações presentes nesse trabalho. Inicialmente, foram realizados cálculos quânticos de primeiros princípios (*ab initio*) a fim de otimizar estruturas do tipo grafano. Para efeitos de comparação, estruturas de grafeno também foram simuladas. Em seguida, foi utilizada a aproximação reativa clássica (Seção 2.4) baseada na ordem de ligação com o intuito de investigar os efeitos da hidrogenação nas estruturas geométricas para uma série de modelos de membrana de grafeno. Por fim, simulações de dinâmica molecular (MD) foram realizadas para tratar da dinâmica de incorporação de hidrogênio nas membranas de grafeno.

Foram realizados cálculos *ab initio* de minimização de energia através da teoria do funcional da densidade, conforme implementado no programa DMol³ [63, 64]. Termos de troca e correlação foram tratados com funcional usando a aproximação do gradiente generalizado (GGA, da sigla em inglês para “Generalized Gradient Approximation”) desenvolvido por Perdew, Burke, e Ernzerhof [34]. Foi realizada a implementação do código que considera de maneira não relativística todos os elétrons, incluindo os de camadas mais internas. DMol³ é implementado utilizando bases numéricas. Para incluir efeitos não localizados, foi utilizado um conjunto de bases numéricas duplas com função de polarização (DNP, da sigla em inglês para “double numerical with polarization”), com um “cutoff” em espaço real de 3,7 Å. As tolerâncias para convergência em energia, gradiente e máximo deslocamento foram respectivamente de 0,00027 eV, 0,054 eV/Å e 0,005 Å.

Foram investigadas estruturas de grafeno infinitas hidrogenadas completa ou parcialmente através de condições de contorno periódicas (PBC) através da criação de supercélulas. Em seu trabalho com grafano Sofo, Chaudhari e Baker [47] consideraram estruturas compactas com camadas interagentes. Aqui, com o objetivo de imitar as condições experimentais [53], foram consideradas camadas isoladas não interagentes de grafeno. Para todos os casos aqui considerados, o eixo *c* foi fixado em 20Å (o que é grande o suficiente para prevenir interações entre camadas diferentes) e os demais parâmetros foram completamente otimizados (Figura 3.1). Posições atômicas internas ficaram livres para variar em todas os cálculos de otimização de geometria. Os resultados da energia total como função dos volumes de célula unitária foram ajustados seguindo o bem conhecido procedimento de Murnaghan [65]. Também foram consideradas pequenas estruturas finitas (Figura 3.2) com bordas passivadas por hidrogênio. Com o objetivo de investigar estruturas maiores, onde cálculos quânticos de primeiros princípios se tornam computacionalmente proibitivos (rever Figura

2.1 da Seção 2.2), foi utilizado o método implementado pelo ReaxFF de energia e ordem de ligação (BEBO - *binding energy bond order*) [66, 67, 68].

Conforme visto na Seção 2.4, o ReaxFF é semelhante aos campos de força não reativos usuais, como MM3 [69], em que a energia total do sistema é dividida em contribuições parciais de energia associadas a: flexão angular, estiramento da ligação, além de termos não ligados, como interações de Coulomb e van der Waals, entre outras [66, 68]. Porém, a principal diferença é que campos de força reativos conseguem arcar com alteração de tipo de átomos (mudança de hibridização, por exemplo), incluindo o limite em que ligações são criadas e/ou destruídas. No caso do ReaxFF, essa dinâmica ocorre como função dos valores da ordem de ligação. ReaxFF é parametrizado a partir de cálculos DFT, de forma que o desvio médio entre os valores de calor de formação preditos por esse programa e os observados experimentalmente é de 2,8 e 2,9 Kcal/mol, respectivamente para sistemas conjugados e não conjugados [68]. De maneira similar aos procedimentos adotados nos cálculos de DFT, foram consideradas estruturas tanto finitas quanto infinitas (PBC), além de terem sido realizadas otimizações de geometria usando técnicas de gradiente conjugado (condição de convergência para valores de gradiente inferiores a 10^{-3}).

A dinâmica da incorporação de hidrogênio em membranas de grafeno foi estudada sob diferentes condições de temperatura (300K, 500K and 650K) e concentrações de hidrogênio na atmosfera (número de átomos H com até o dobro do número de átomos de carbono). Assim como a realização experimental, foram considerados hidrogênios distribuídos sobre apenas um e por ambos os lados das membranas de grafeno (membranas infinitas a partir de uma supercélula formada por 11×11

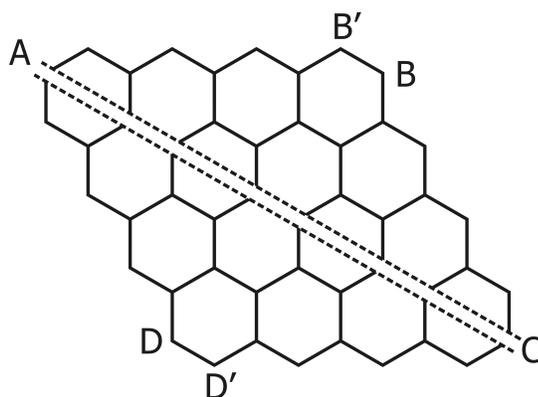


Figura 3.2: Desenho esquemático de um fragmento de grafeno antes da hidrogenação. As letras são pontos de referência para as distâncias diagonais mostradas nas Tabelas 3.2 e 3.3. A linha dupla diagonal (ligando os pontos A e C) serve para indicar que os tamanhos das membranas são diferentes e dependentes do tipo de cálculo em questão (DMol³ ou ReaxFF).

células unitárias). Para cada temperatura, diferentes distribuições de velocidades de H foram utilizadas. De maneira a acelerar a hidrogenação, nos primeiros 500 fs de simulação, após cada ciclo de MD de 10 fs, as velocidades de hidrogênio eram recalculadas e as componentes de velocidade dos átomos de hidrogênio eram rearranjadas a fim de priorizar a componente direcionada à superfície do grafeno. O tempo total das dinâmicas realizadas foram de 50 ps, com *timestep* de 0,5 fs, usando o termostato de Berendsen [70].

3.3 Resultados e Discussão

Inicialmente, foram realizados cálculos usando o DMol³ para as estruturas infinitas ilustradas na Figura 3.1. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.1. O grafano “chair-like” (Figura 3.1(c)) é mais estável que o “boat-like” (Figura 3.1(b)) por 0.03 Ha (~ 0.82 eV). O G-boat (grafano do tipo *boat*) apresenta duas distâncias intercarbono distintas devido à existência de dois alinhamentos C-H diferentes. Apesar das distâncias entre átomos de carbono no grafano serem bem maiores (8 %) que aquelas presentes no grafeno, seu parâmetro de rede é apenas marginalmente superior (3 %) devido a uma topologia mais enrugada fora do plano. Foi considerado ainda o caso da célula unitária mínima com átomos de H alinhados paralelamente (apenas um lado da membrana). Como resultado, tal sistema é instável com alta tendência de recombinação em H₂ e/ou quebra das ligações C-C. Tais resultados estão em boa concordância com trabalhos anteriores [47, 55, 56, 71] e com os dados experimentais disponíveis [42, 53].

Um importante aspecto a ser investigado é como diferentes padrões de hidrogenação afetam a geometria das membranas de grafeno. Uma forma prática de se fazer isso é através da medida de algumas distâncias representativas, como aquelas indicadas na Figura 3.2 e as distâncias de

Tabela 3.1: Resultados do DMol³ para as estruturas cristalinas mostradas na Figura 3.1. Estão mostradas a energia por átomo, os valores dos parâmetros de célula e as distâncias entre carbono. G-chair e G-boat se referem aos sistemas de grafano do tipo “chair” e do tipo “boat”, respectivamente.

	Grafeno	G-chair	G-boat
Energia (Ha)	-304.68	-309.41	-309.38
Parâmetros de rede:			
<i>a</i> (Å)	2.465	2.540	4.346
<i>b</i> (Å)	2.465	2.540	2.509
γ (°)	120	120	90
Ligação C-C (Å)	1.423	1.537	1.581, 1.537

segundos vizinhos C-C (o que corresponderia ao parâmetro de rede em estruturas cristalinas ideais).

Considerando que átomos H são incorporados de maneira randômica durante a exposição ao plasma [42], existe uma probabilidade significativa para a existência de domínios de hidrogênio frustrados (Figura 3.3), que é uma configuração onde a sequência de átomos de hidrogênio acima e abaixo do plano de grafeno é quebrada (frustrada) (ver informações suplementares de [72]). Tal esquema é similar ao de frustração de spin em materiais magnéticos [73]. Duas configurações diferentes de sítios de hidrogênio frustrados são possíveis (Figura 3.4), uma que apresente átomos de hidrogênio paralelos em sítios vizinhos (Frust-1) e outra em que o sítio está vazio de H (Frust-0).

Na Figura 3.3(a) é ilustrado um domínio de átomos H acima e abaixo do plano de grafeno. É esperado que após a primeira incorporação de H, o próximo sítio mais favorável seja o próximo vizinho em posição inversa ao primeiro, e assim sucessivamente. Se o sistema for suficientemente grande, domínios não correlacionados podem se formar (Figura 3.3(b)), de forma que, à medida que a membrana de grafeno seja recoberta por H, pode ocorrer que a sequência alternada de átomos H acima e abaixo não seja mais possível (Figura 3.3(c)).

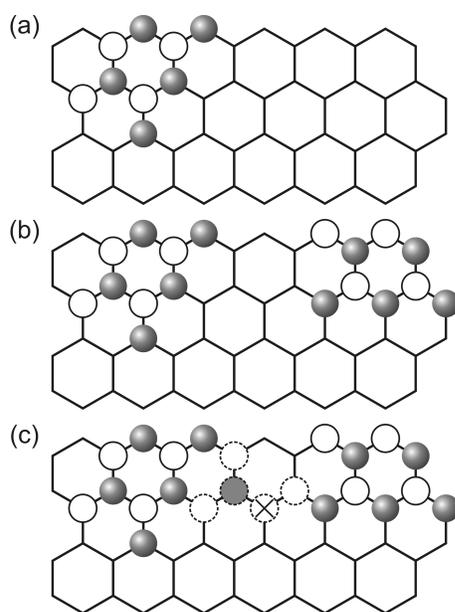


Figura 3.3: Esquema de formação dos domínios H frustrados. Círculos fechados se referem a átomos de hidrogênio acima do plano, enquanto que círculos abertos para os abaixo. Átomos de carbono foram omitidos para facilitar a visualização. (a) Estágio inicial da incorporação de hidrogênio; (b) Hidrogenação ocorrendo em diferentes regiões; (c) Sítio H frustrado, indicado por um triângulo aberto.

Foram investigados fragmentos finitos com domínios de H frustrados ou não. Foram ainda analisadas mudanças geométricas associadas (Figura 3.2) a fim de determinar se a estrutura se expande ou se contrai em relação à estrutura ideal do grafano. Realizou-se, então, cálculos de primeiros princípios com DMol³ (Tabela 3.2) e de potencial reativo clássico com ReaxFF (para fragmentos maiores - Tabela 3.3, Figura 3.2). Como se pode ver nessas tabelas, tanto DMol³ quanto ReaxFF apresentam resultados similares e consistentes. A presença de domínios H frustrados aumentam distorções fora do plano, induzindo um encolhimento geométrico no próprio plano. Tal efeito é amplificado quando sítios H primeiros vizinhos estão alinhados paralelamente (Figura 3.4).

As distâncias representativas indicadas na Figura 3.2 (Tabela 3.2 e Tabela 3.3) fornecem uma visão geral das mudanças geométricas produzidas por diferentes padrões de hidrogenação. Uma informação mais localizada pode ser obtida através da média das distâncias C-C entre segundos vizinhos, que corresponde ao parâmetro de rede para estruturas ideais. Como pode ser percebido a partir das Tabelas 3.2 e 3.3 e da Figura 3.5, sítios H frustrados reduzem sistematicamente essas distâncias quando comparado com estruturas de grafano ideais. Para configurações particulares, essas distâncias podem ser ainda menores que as correspondentes aos valores encontrados no grafano [72].

Por fim, foi investigada a dinâmica da incorporação de hidrogênio usando simulações de dinâmica molecular (MD, do inglês *Molecular Dynamics*) por campo de força reativo (i.e. ReaxFF). Foram realizados cálculos MD para investigar a formação de estruturas do tipo grafano através de reações de hidrogênio com átomos de carbono da membrana de grafeno. Para isso, foram utilizadas estruturas infinitas (PBC) de grafeno. Na Figura 3.6 são apresentados instantâneos representativos dos estágios inicial e final de uma simulação a 500K [72]. Os resultados indicam que um percen-

Tabela 3.2: Distâncias (em Å) entre pontos de referências para os sistemas moleculares mostrados na Figura 3.2 calculado com DMol³. G-chair (39.6% H) e G-boat (37.5% H) são relacionados com as estruturas da Tabela 3.1. Frust-1 (22.9% H) e Frust-0 (20.8% H) se referem aos átomos de hidrogênio paralelos (Figura 3.4(a)) e faltantes (Figura 3.3(b)) em domínios frustrados, respectivamente. Os parâmetros d e a (em Å) são os valores médios das distâncias C-C respectivamente entre primeiros e segundos vizinhos. Valores em parênteses se referem ao desvio padrão.

Sistema	d_{A-B}	$d_{B'-C}$	d_{C-D}	$d_{D'-A}$	d_{B-D}	d	a
Grafano	9.804	9.799	9.804	9.799	9.974	1.417(19)	2.462(12)
G-chair	9.861	9.841	9.882	9.847	10.050	1.470(61)	2.505(27)
G-boat	9.852	9.818	9.852	9.818	9.977	1.470(65)	2.513(43)
Frust-0	9.788	9.857	9.876	9.823	10.003	1.448(54)	2.496(35)
Frust-1	9.740	9.802	9.866	9.786	9.990	1.451(59)	2.500(48)

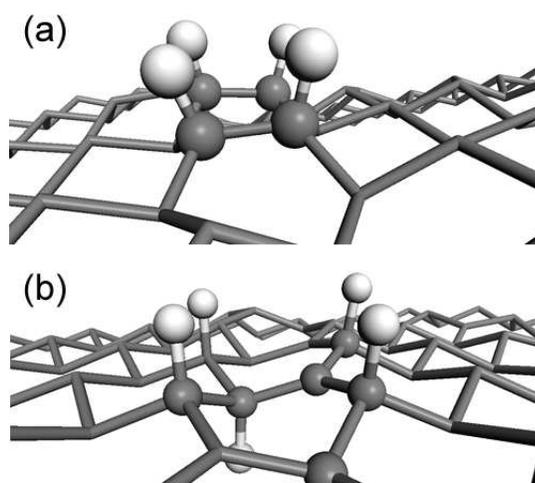


Figura 3.4: Exemplos de diferentes tipos de frustração possíveis. (a) Frust-1, frustração H com átomos de hidrogênio em sítios vizinhos alinhados paralelamente; (b) Frust-0, sítio frustrado com H faltante em sítios de primeiros vizinhos. Átomos em regiões “defeituosas” são mostrados por bolas bastões. Para facilitar a visualização, os átomos de H fora da região de interesse foram colocados como transparente.

tual significativo de sítios H não correlacionados são formados nos estágios iniciais do processo de hidrogenação levando a um encolhimento da membrana e seu enrugamento de maneira extensiva. Esses resultados também sugerem que longos domínios de estruturas do tipo grafano são improváveis de serem formadas, dado que sítios H frustrados devem sempre estar presentes. O número de tais domínios é sensível a pequenas variações de temperatura e densidade de hidrogênio na atmos-

Tabela 3.3: Distâncias (em Å) entre pontos de referência para os sistemas mostrados na Figura 3.2 calculado com ReaxFF. G-chair e G-boat se referem às estruturas de Grafano do tipo “chair” e “boat”, respectivamente. Frust-1 e Frust-0 se referem aos átomos de hidrogênio paralelos e faltantes em domínios frustrados (mostrados na Figura 3.4). O número em parênteses indica o número de domínios frustrados na estrutura. *Frust-1-in-line* e *Frust-0-in-line* se referem às frustrações (dos tipos 1 e 0, respectivamente) criadas em uma linha através da membrana de grafeno. O *Graphane-in-Graphene* se refere a uma pequena região da estrutura de grafano em uma membrana de grafeno.

Sistema	d_{A-B}	$d_{B'-C}$	d_{C-D}	$d_{D'-A}$	d_{A-C}	d_{B-D}
Grafeno	22.26	22.26	22.26	22.26	37.08	22.47
G-chair	22.95	22.94	22.95	22.94	38.40	23.01
Frust-1 (13)	22.21	22.92	22.80	22.90	37.95	22.47
Frust-0 (13)	22.38	22.98	22.77	22.82	38.12	22.37
Frust-1-in-line	22.82	20.93	22.98	22.92	37.84	22.81
Frust-0 in line	23.00	21.22	23.41	22.98	35.12	22.34
Graphane-in-Graphene	22.15	22.07	21.93	22.07	36.58	22.26

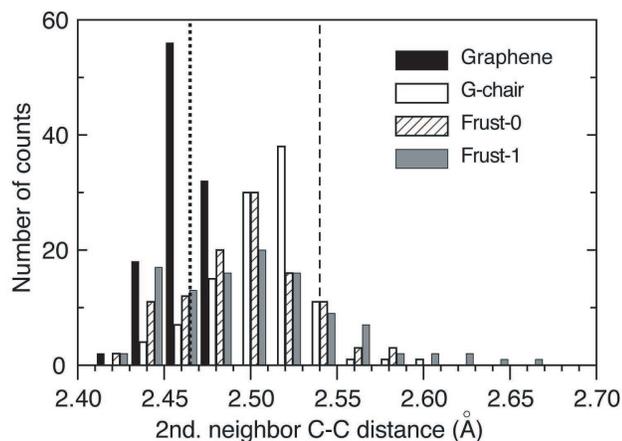


Figura 3.5: Distribuição de distâncias entre segundos vizinhos de átomos de carbono em fragmentos finitos listados na Tabela 3.2. Linhas verticais indicam os valores dos parâmetros de rede para uma estrutura ideal de grafeno infinito (pontilhado) e para o grafano do tipo “chair” (tracejado), respectivamente.

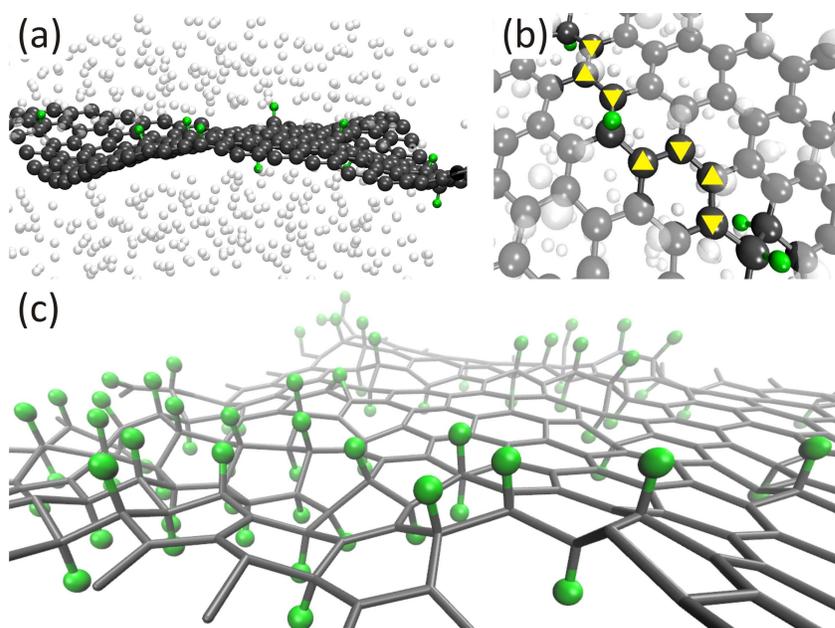


Figura 3.6: (a) Instantâneos representativos para os estágios iniciais de hidrogenação a partir de simulações moleculares a 500 K usando ReaxFF. Átomos H não ligados estão indicados em branco e os ligados em carbono, estão em verde. (b) Destaque da região indicando a formação de domínios H frustrados. O caminho em triângulo mostra que uma sequência de átomos H alternados não é mais possível. (c) Instantâneos representativos de estados finais de hidrogenação. Uma hidrogenação extensiva e formação de múltiplos domínios H é claramente observada.

fera a qual a membrana de grafeno está submetida. Foram ainda realizados ciclos de simulações de “annealing” para se analisar a estabilidade da estrutura após formação de tais domínios. Pôde ser observado que sítios H frustrados são altamente estáveis, de forma que altas temperaturas são necessárias para reverter (processo de de-hidrogenação) as estruturas do tipo grafano às configurações originais do grafeno. Dessa forma, um controle da hidrogenação poderia ser utilizado como ajuste do *gap* para futuros sistemas eletrônicos baseados em grafeno.

3.4 Conclusões

Foram realizadas simulações de otimização de geometria e simulações de dinâmica molecular usando tanto cálculos *ab initio* (DMol³) e de campos de força clássicos reativos baseados na ordem de ligação (ReaxFF) para o processo de hidrogenação de grafeno que leva a estruturas do tipo grafano. Grafano é um sistema bidimensional consistindo de uma única camada de carbono completamente saturados (hibridização sp³) com H anexados de forma alternada (acima e abaixo em relação ao plano definido pelos átomos de carbono).

Os resultados indicam que sítios H em que a sequência de átomos H alternados (frustrados) é quebrada são altamente prováveis. As frustrações de hidrogênio aumentam as distorções fora do plano (em relação a estruturas ideais de grafano), induzindo em encolhimento no plano. O resultado efetivo final é uma diminuição das distâncias carbono-carbono em relação aos valores de grafano ideais. Tal efeito é amplificado quando primeiros vizinhos de átomos de hidrogênio estão alinhados paralelamente. Os resultados mostram que um percentual significativo de domínios H frustrados não correlacionados são facilmente formados nos primeiros estágios do processo de hidrogenação, levando a uma diminuição dos valores dos parâmetros de rede e um enrugamento extensivo da membrana. Esses resultados sugerem, ainda, que largos domínios de estruturas perfeitas do tipo grafano são improváveis de acontecer, de forma que sítios H frustrados devem sempre estar presente. As simulações de dinâmica molecular da hidrogenação mostraram que uma vez formados, os domínios hidrogenados são estáveis.

4 *Previendo Novas Nanoestruturas: O Nanotubo de Carbono com Seção Transversal Quadrada*

4.1 Introdução

O estudo de propriedades mecânicas de sistemas em escala nanométricas apresentam continuamente novos desafios teóricos e experimentais [74, 75]. Os arranjos atômicos tanto em escalas nano quanto macro podem ser substancialmente diferentes, o que afetam as propriedades eletrônicas e mecânicas. Estruturas que não existem em escala macroscópica mas que podem ser formadas (pelo menos em estados metaestáveis) na nanoescala apresentam grande interesse, especialmente quando *stress* ou *strain* significativos está presente. Como exemplos desses casos estão cadeias atômicas suspensas [76, 77, 78] e nanofios helicoidais [79].

Mais recentemente foi descoberto o menor nanotubo metálico (prata) a partir de microscópio eletrônico de transmissão com alta resolução (HRTEM, do inglês *high resolution transmission electron microscopy*) [80]. Tais tubos são formados espontaneamente durante o alongamento de nanocontatos de prata. Estudos de modelagem teórica *ab initio* sugerem que a formação dessas estruturas ocas existem uma combinação de tamanho mínimo e alto gradiente de *stress*. Tal resultado pode explicar porque tais estruturas não haviam sido descobertas anteriormente, apesar dos vários anos de investigação. Mesmo do ponto de vista teórico, onde regimes de baixa tensão e estruturas diminutas têm sido a abordagem usual, nenhum estudo previu sua existência. A descoberta dessa nova família de nanotubos sugere que tal nanoestruturas “exóticas” podem existir. Uma questão que surge naturalmente é se podem existir nanotubos baseados em carbono semelhantes (i. e., nanotubos de carbono com seção quadrada - CNTSC), conforme ilustrado na Figura 4.1.

Do ponto de vista topológico, tubos CNTSC devem exigir átomos de carbono arranjados em

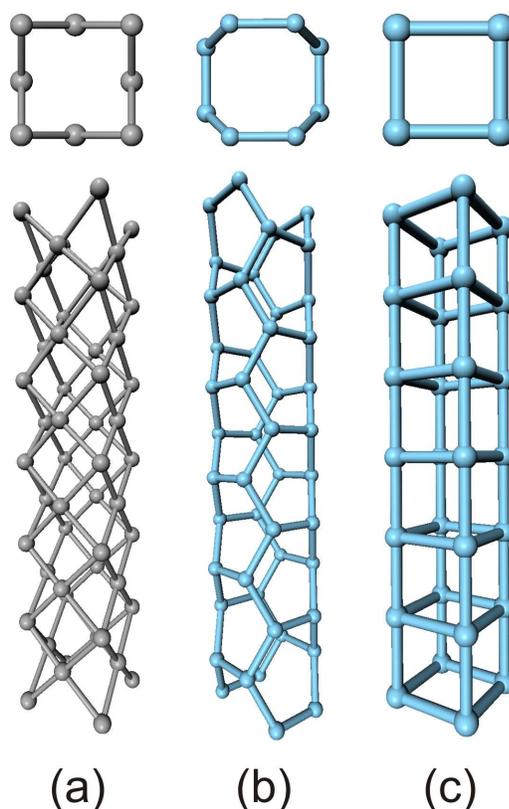


Figura 4.1: Modelos estruturais de nanotubos. Visões frontais e laterais: (a) Tubo de prata [80], (b) SWNT(2,2), e (c) CNTSC.

configurações quadrangulares. É importante ressaltar que existem matrizes moleculares que satisfazem tais condições, os chamados cubano, que são estáveis em temperatura ambiente (Figura 4.2) [81]. Cubano (C_8H_8) é um hidrocarbono que consiste em 8 átomos de carbono em um arranjo cúbico praticamente perfeito. Átomos de hidrogênio são ligados a cada átomo de carbono (Figura 4.2), completando sua tetravalência. Os ângulos de 90 graus entre os átomos de carbono criam uma estrutura altamente tensionada. Por conta dessa hibridização não usual, a molécula do cubano foi considerada como um hidrocarboneto “platônico” e creditado como sendo praticamente impossível de ser sintetizado [82]. Entretanto, em 1964 Eaton e Cole [82] conseguiram um grande avanço com sua síntese. Desde então, a química do cubano se desenvolveu rapidamente [81, 83]. Em estado sólido, mostrou-se altamente estável [84] e polímeros contendo até 40 unidades de cubanos já foram sintetizados [81], apesar de também serem utilizados como matriz para explosivos. Entretanto, até hoje nenhuma estrutura tubular foi reportada [85, 86]. Além disso, existem nanotubos de carbono de camadas simples (SWNT, da sigla em inglês *Single Wall NanoTubes*) [87, 88, 89, 90] que são topologicamente semelhantes ao CNTSC que serão apresentados como rota viável para criação

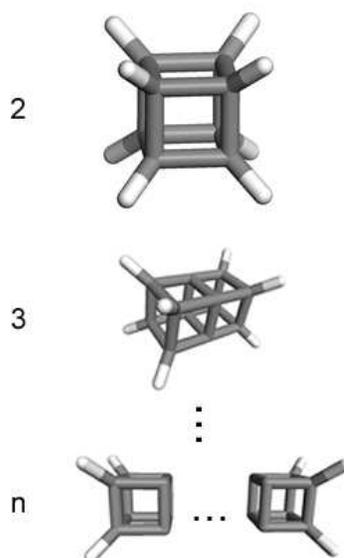


Figura 4.2: Cubano e suas unidades “polimerizadas”. Os rótulos se referem ao número de seções transversais quadradas na estrutura. Foram consideradas estruturas desde o cubano ($n=2$) até $n=10$. Carbono e Hidrogênio estão representados em cinza e branco, respectivamente.

desse.

No presente trabalho, são mostradas investigações teóricas das propriedades estruturais, eletrônicas e de estabilidade de nanotubos de carbono com seção transversal quadrada (CNTSC). Foram consideradas tanto estruturas infinitas (considerando condições de contorno periódicas - PBC) quanto finitas (Figura 4.2).

4.2 Metodologia Teórica

Foram realizados cálculos de minimização da energia total de primeiros princípios através da teoria do funcional da densidade (DFT), conforme implementado no programa DMol³ [64]. Termos de troca e correlação foram tratados com funcional usando a aproximação do gradiente generalizado (GGA, da sigla em inglês para “Generalized Gradient Approximation”) desenvolvido por Perdew, Burke, e Ernzerhof [91]. Foi realizada a implementação do código que considera de maneira não relativística todos os elétrons, incluindo os de camadas mais internas. DMol³ é implementado utilizando bases numéricas. Para incluir efeitos não localizados, foi utilizada um conjunto de bases numéricas duplas com função de polarização (DNP, da sigla em inglês para “double numerical

with polarization”), com um “cutoff” em espaço real de 3.7 Å. As tolerâncias para convergência em energia, gradiente e máximo deslocamento foram respectivamente de 0,00027 eV, 0,054 eV/Å e 0,005 Å.

Inicialmente, foi otimizada a célula unitária do CNTSC os parâmetros a e b mantidos fixos em 20 Å, a fim de garantir que as estruturas tubulares estivessem isoladas (não interagentes). O parâmetro de rede axial c foi variado e a energia total por célula unitária, calculado. Todas as coordenadas atômicas internas permaneceram livres para variar. A energia total versus o volume da célula unitária foi ajustado usando o procedimento de Murnaghan [92] a fim de obter o parâmetro de rede c no ponto de equilíbrio. Para efeitos de comparação, foram ainda consideradas as estruturas de grafite, diamante e nanotubo de carbono de camada simples com quiralidade (2,2) (SWNT(2,2)). O SWNT(2,2) foi escolhido porque, apesar de nanotubos de carbono ultra pequenos terem sido alvo de investigações teóricas [87, 88, 89, 90], esse permanece como sendo menor nanotubo de carbono (CNT) observado experimentalmente com um diâmetro estimado de 3 Å [93, 94]. Grafite e diamante também foram incluídos nos estudos, porque eles representam as estruturas de carbono mais estáveis, fornecendo uma marca de referência para estabilidade relativa entre diferentes tubos e essas estruturas.

4.3 Resultados e Discussão

A Tabela 4.1 apresenta os resultados. Como esperado, grafite é a estrutura com a menor energia, sendo a mais estável, seguido pelo diamante, SWNT(2,2) e CNTSC, respectivamente. Apesar da energia por átomo do CNTSC ser relativamente alta (em parte devido a ligações tensionadas C-C, como nos cubanos), sua diferença relativa de energia em relação ao SWNT(2,2) (0,0384 Ha) é semelhante à diferença entre SWNT(2,2) e o diamante cúbico (0,0395 Ha).

Tabela 4.1: Resultados de DMol³ para estruturas cristalinas de diferentes alótropos de carbono: (a) Grafite, (b) Diamante, (c) SWNT(2,2), e (d) CNTSC.

	(a)	(b)	(c)	(d)
Energia/atom (Ha)	-38,085	-38,081	-38,041	-38,003
Parâmetros de rede:				
a (Å)	2,46	3,57	20,0	20,0
c (Å)	6,80	3,57	2,53	1,62
C-C comprimento ligação (Å):	1,423	1,537	1,447	1,580
			1,464	1,616

A Figura 4.3 apresenta as energias de ligação por célula unitária para diferentes estruturas. Como uma comparação direta não é possível devido ao número diferente de átomos na célula unitária mínima para o SWNT(2,2) e CNTSC (oito e quatro, respectivamente), foi utilizada então uma célula unitária duplicada para o CNTSC. Como pode ser visto pela Figura 4.3, os resultados sugerem uma estrutura estável (ou pelo menos metaestável, uma vez que um mínimo de energia bem definido está presente) do CNTSC é plausível.

Ademais, os resultados sugerem ainda que uma interconversão direta do SWNT(2,2) para o CNTSC é improvável de ocorrer através de um estiramento axial (longitudinal). A extrapolação da curva do SWNT(2,2) estirado (Figura 4.3, pontos circulares) poderia enganosamente sugerir ser possível uma interceptação com a curva do CNTSC estirado (Figura 4.3, pontos quadrados). Entretanto, tal interconversão não ocorre, pois o SWNT(2,2) não preserva sua topologia tubular quando o valor do eixo c for além de 3,2 Å.

Em seguida, foi investigado se uma interconversão assistida seria possível, que no caso de interesse foi considerado uma diminuição contínua do raio do SWNT(2,2), deixando-o livre para se alongar ou contrair longitudinalmente (Figura 4.4). Esse mecanismo foi feito de maneira a imitar uma pressão externa aplicada radialmente [95].

Esses cálculos foram realizados começando a partir de um SWNT(2,2) com estrutura geométrica da célula unitária otimizada e, em seguida, diminuindo quasi-estaticamente os valores radiais através de otimizações sucessivas para cada tamanho de raio. Em cada passo foram medidos os novos valores do parâmetro c (Figura 4.3, pontos triangulares). Os resultados indicam que nes-

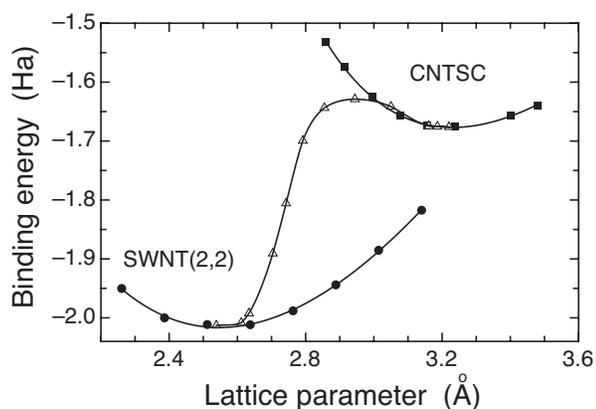


Figura 4.3: Energia de ligação por célula unitária em função do parâmetro axial c para SWNT(2,2) (círculos) e CNTSC (quadrados). Também está mostrada a curva de interconversão (triângulos).

nas condições existe um caminho que permite uma direta interconversão do SWNT(2,2) para o CNTSC.

A Figura 4.4 ilustra uma sequência de instantâneos obtidos das simulações representando o processo de interconversão. A energia de *strain* injetada no sistema pela compressão radial (Figura 4.4(a)) produz uma expansão do parâmetro *c* da rede, possibilitando uma transição estrutura (Figura 4.4(d)). O processo de compressão produz novas ligações C-C seguida da re-hibridização do carbono [95].

Em seguida, foram realizados cálculos para análise da estrutura eletrônica do CNTSC. Na Figura 4.5 são apresentadas a estrutura de bandas e a densidade de estados tanto para o SWNT(2,2) quanto para o CNTSC. Ambas estruturas apresentam uma densidade de estados finita no nível de energia de Fermi, característico de materiais metálicos. Apesar do CNTSC exibir uma hibridização de carbono não usual, ele segue a tendência geral em que nanotubos de carbono com diâmetros pequenos são metálicos [96, 97].

É possível que os métodos de síntese utilizados para produzir nanotubos de carbono (como

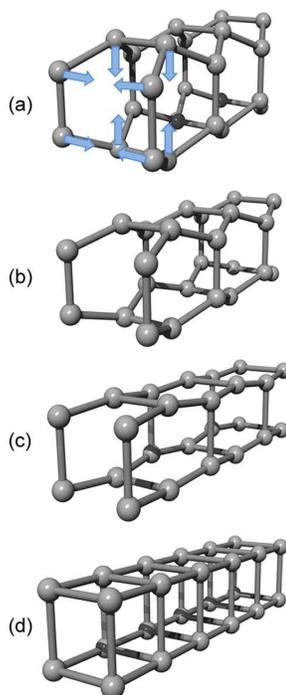


Figura 4.4: Instantâneos do processo de compressão axial, mostrando a interconversão do SWNT(2,2) para o CNTSC. (a) SWNT(2,2) inicial, (b) e (c) estruturas intermediárias, e (d) estrutura CNTSC final.

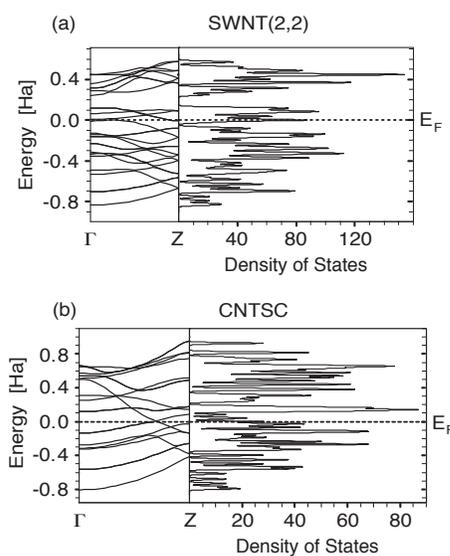


Figura 4.5: Resultados da estrutura de bandas e densidade de estados total (em elétrons/Ha) para o (a) SWNT(2,2) e (b) seção transversal quadrada CNTSC. Energia é relativa ao nível de Fermi (linha horizontal tracejada). Células das unidades primitivas têm oito e quatro átomos de carbono para SWNT(2,2) e CNTSC, respectivamente.

ablação por laser, deposição por vapor químico e descarga por arco [75]) também possam ser empregados para produzir CNTSC, especialmente no interior de CNTs de diferentes quiralidades, como no caso do SWNT(2,2) [93, 94]. Uma outra possibilidade pode ser uma aproximação polimérica, tal qual as recentemente utilizadas através de vias topoquímicas para produzir nanotubos de carbono de tipos específicos [98, 99]. Considerando que tanto moléculas quanto estruturas poliméricas de cubano existem de maneira estável, foi decidido investigar a estabilidade local e a endotermicidade de oligômeros tubulares de cubano, uma vez que são estruturas topologicamente correlacionadas com CNTSC. Para isso, foram realizados cálculos *ab initio* usando o DMol³ para as estruturas apresentadas na Figura 4.2. Os átomos de carbono nas extremidades das estruturas foram passivadas com átomos de hidrogênio.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da energia total por átomo de carbono em função do número de seções transversais quadradas. Os resultados indicam que apesar da formação oligomérica de CNTSC requerer um processo endotérmico (assistido energeticamente), as estruturas são estáveis e a energia por átomo de carbono converge assintoticamente para o valor correspondente do tubo infinito [95]

Tabela 4.2: Energia total por átomo de carbono (em Ha) para as estruturas apresentadas na Figura 4.2. O valor correspondente para a estrutura infinita também é apresentado.

n	$e_t(n)$
2	-38.647
3	-38.429
4	-38.323
5	-38.259
6	-38.216
7	-38.186
8	-38.163
9	-38.145
10	-38.131
⋮	⋮
CNTSC	-38.003

4.4 Conclusões e Perspectivas

Em resumo, baseado na recente descoberta do menor nanotubo de prata possível, que apresenta uma seção transversal quadrada [80], nesse capítulo foi apresentada uma investigação sobre a possibilidade de uma estrutura similar baseada em carbono também possa existir. Foi utilizada uma metodologia baseada em primeiros princípios para investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e de estabilidade de nanotubos de carbono com seção transversal quadrada (CNTSC). Os resultados apontaram que estruturas estáveis (ou pelo menos metaestáveis) de CNTSC (tanto finitas quanto infinitas) são possíveis de existir. Foi mostrado ainda que é possível converter SWNT(2,2) para CNTSC através da contração radial. Além disso, foi mostrado que do ponto de vista eletrônico e topológico os CNTSCs devem compartilhar a maioria das características pelos nanotubos “padrão”. Apesar dos CNTSCs ainda não terem sido observados, acredita-se que nesse capítulo foi mostrado sua viabilidade, estimulando futuros trabalhos para essa nova família de nanotubos de carbono.

5 *Dinâmica do Estiramento de Grafeno: A criação de cadeias atômicas lineares*

5.1 Introdução

Carbono é o principal composto de molecular orgânicas, desempenhando papel fundamental em biomoléculas, como proteínas e DNA. Conforme visto no Capítulo 1, tamanha hegemonia de compostos baseados em carbono na natureza se deve às suas propriedades eletrônicas peculiarmente versáteis, resultado de três hibridizações distintas (sp^3 , sp^2 e sp), garantindo sua presença em uma miríade de ambientes eletrônicos. Entretanto, os alótropos de carbono têm sido mais facilmente encontrados em hibridizações do tipo sp^3 (diamante) ou sp^2 (grafeno, nanotubos e fulerenos) - ver Seção 1.2.

Nesse capítulo, será apresentado um estudo para criação de cadeias atômicas lineares (LAC, da sigla *linear atomic chain*), que corresponderiam ao alótropo com hibridização do tipo sp . Apesar da hipótese de sua existência há muito ter sido divulgada [100], apenas nas últimas duas décadas a síntese de candidatos tem sido alcançada de maneira racional [101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109]. Em contraposição ao que tem sido encontrado para cadeias metálicas, que apresentam poucos átomos em sua estrutura [110, 111, 112], estudos mostram que as cadeias de carbono podem ter centenas de átomos quando formadas internamente ou anexadas a nanotubos [101, 104, 105]. Entretanto, mesmo com tais evidências de cadeias tão grandes, seu isolamento e/ou polimerização em estado sólido tem sido um grande desafio para experimentais [113], de forma que até então apenas pequenas LACs (dezenas de átomos de carbono) foram observadas sob as supramencionadas condições [102, 103, 106, 107, 108], sendo as maiores encontradas em solução [102, 103, 106].

Devido à natureza distinta das ligações do tipo π presentes nas LACs de carbono, tais cadeias têm sido alvo de grandes discussões, especialmente referente a quais condições elas se mostra-

riam como cadeias poli-ínicas ($\cdots C \equiv C - C \equiv C \cdots$) ou policumulênicas ($\cdots C = C = C = C \cdots$) [114, 115, 116], o que ainda é um tópico em aberto, apesar de se ter chegado a um denominador comum em que tal comportamento seja fortemente dependente de simetria e paridade (número ímpar de carbonos na LAC são poli-ínicas, enquanto número par geram policumulenos). Recentemente, Jin *et. al* [107] e Chuvilin *et. al.*[108] realizaram experimentos independentes de microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM) com metodologia similar àquelas realizadas com metais [112, 117], onde um feixe com alta densidade de corrente é aplicado em folhas suspensas do material de interesse (ouro - por exemplo no caso de metais - ou grafeno), criando “pescoços” quando dois buracos estejam razoavelmente próximos que, no tempo, podem evoluir para LACs. Tais experimentos levantaram questões sobre a dinâmica da formação de LAC e sua ruptura como informação fundamental na criação de nanocontatos. Wang *et. al.* [118, 119] realizaram experimentos computacionais utilizando temperatura ambiente com potencial clássico reativo (do tipo Brenner [120, 121, 122]) mostraram a formação de LACs de carbono gigantes (centenas de átomos) como resultado de desenovelamento de carbono a partir de folhas de grafeno sob tensão. Eles também realizaram simulações *ab initio* de dinâmica molecular (MD) com formalismo de Car-Parrinello e mostraram que tal desenovelamento poderia ocorrer, sendo responsável pela ocorrência da formação de LAC. Entretanto, é de amplo conhecimento que potenciais do tipo Brenner em sua forma original levam a sérias superestimções em situações de altas cargas tensões, conforme observado em mecânica de fraturas. Tal efeito se deve à rápida anulação da energia em sua formulação. Com o intuito de resolver esse problema, Pastewka *et. al.* propusera uma função de blindagem (*screening function*) no potencial de Brenner, a fim de evitar resultados não físicos [123]. Entretanto, química do carbono relacionada a ligações triplas continua sendo um desafio em potenciais derivados do Brenner.

Mais recentemente, Hobi Jr. *et. al.* [124] também realizaram estudos de dinâmica molecular *ab initio* em temperatura ambiente e mostraram a formação de LACs, entretanto, eles observaram que no momento da ruptura apenas alguns átomos estavam presentes na LAC. Dessa forma, acredita-se que, apesar de tais trabalhos terem elucidado importantes aspectos, eles fornecem acesso limitado às características experimentais observadas por Jin *et. al.* [107] e Chuvilin *et. al.* [108].

Nesse capítulo, será mostrado estudo dinâmica molecular com campo de força reativo para formação de LACs a partir de estiramento de fitas de carbono sob diferentes condições de temperatura, velocidade de estiramento, larguras e tipos de bordas.

5.2 Metodologia

Foram realizadas simulações de dinâmica molecular em nanofitas de grafeno (GNR, da sigla “*graphene nanoribbons*”) de diferentes tamanhos em condições periódicas de contorno em uma direção (conforme indicado por setas na Figura 5.1). Inicialmente, essas fitas foram criadas de maneira que as bordas ficassem com o padrão zigzag (ZZ) ou armchair (AC), tomando três diferentes tamanhos como input (Figura 5.1). Em seguida, o tamanho da célula foi lentamente aumentado com velocidades de estiramento constantes de diferentes magnitudes em cada simulação. O tamanho das GNRs é dado no formato $W \times L$, de forma que W e L sejam os números de átomos paralelos (conforme ilustrado na Figura 5.1 em pontos vermelhos) e perpendiculares (conforme mostrado na Figura 5.1 em pontos pretos) à direção periódica, respectivamente. Os valores de W foram 4, 6 e 8 independente do tipo de borda, enquanto L permaneceu como 10 e 16, respectivamente, para zigzag e armchair.

Nesse trabalho, as duas bordas possíveis (zigzag e armchair) foram submetidas a quatro diferentes velocidades contínuas de estiramento, são elas: 1.0×10^{-4} , 2.0×10^{-4} , 4.0×10^{-4} e 100×10^{-4} Å/fs. Diferentes concentrações de hidrogênio (0%, 20%, 40%, 60% e 100%) foram utilizadas a fim de passivarem as bordas das GNRs. Antes de se fazer o processo de estiramento, todas as moléculas foram submetidas a um processo de otimização de estrutura usando gradiente conjugado. O estiramento foi realizado por dinâmica molecular NVT com o integrador de veloci-

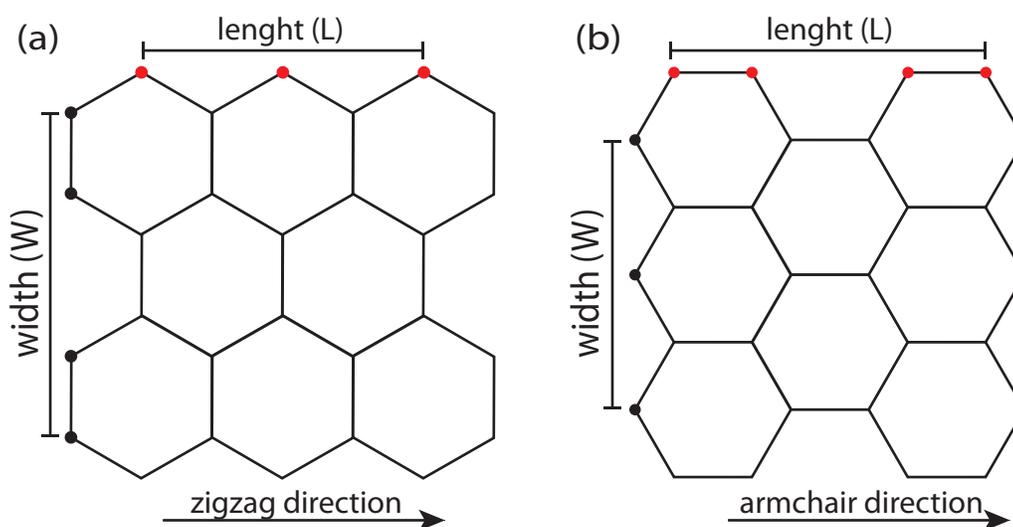


Figura 5.1: Representação esquemática das terminações das bordas para os GNR usados nos cálculos: (a) zig-zag e (b) arm-chair.

dades de “Verlet” e termostato de Berendsen. Foi utilizado um *timestep* de 0.5 fs, sendo o primeiro 1.0 ps reservado para o equilíbrio térmico. Quatro temperaturas (100K, 300K, 600K e 900K) foram utilizadas para cada condição acima descrita. O tempo total de simulação foi determinado pelo momento em que ocorresse a ruptura da GNR. Tal metodologia é similar à usada em trabalhos anteriores com nanofios metálicos [110, 111].

Todas as simulações foram realizadas utilizando a abordagem BEBO (*binding energy bond order*), conforme desenvolvido por A. C. T. van Duin *et. al.* e implementada no código ReaxFF [125, 126], que é um software designado para simulações de mecânica e dinâmica moleculares em sistemas reativos, ou seja, em que hibridizações e estados de ligação são permitidos de se alterarem.

5.3 Resultados e Discussão

Os cálculos realizados com o ReaxFF foram feitos usando coordenadas cartesianas para os átomos da célula, de forma que qualquer mudança no parâmetro de rede não gera um alinhamento instantâneo do arranjo atômico, como no caso de quando se usa coordenadas internas (relativas aos parâmetros de rede). Dessa forma, apenas os átomos nas posições de primeiros vizinhos em células adjacentes sofrem alguma consequência com o aumento de algum parâmetro de rede a cada passo. Entretanto, o aumento do parâmetro de rede em cada passo foi escolhido como pequeno o suficiente para permitir que o sistema se rearranje de maneira a contrabalancear a tensão externa.

As simulações mostraram formação de LACs para a maior parte dos casos estudados, independentemente das condições iniciais. Entretanto, pôde ser notada uma preferência clara na formação de LACs quando se tem bordas zigzag, o que pode ser explicado pela menor barreira de energia para flexão angular (“bond bending”) do que para estiramento de ligação. Dessa forma, praticamente 100% dos casos com borda do tipo zigzag estudados resultaram em formação de LAC, enquanto que esse número foi de 89% para as fitas com bordas do tipo armchair. Em média, as simulações mostraram LACs formadas por sete átomos por cadeia, mas casos particulares foram notados onde uma LAC foi formada por 15 átomos de carbono, o que está em boa concordância com os resultados experimentais [107, 108].

A Figura 5.2 ilustra diferentes cadeias atômicas lineares de carbono formadas por nanofitas de carbono sob tensão de estiramento. É interessante notar que a maior parte das estruturas apresentadas se assemelham às estruturas observadas independentemente por Jin *et. al.* [107] e Chuvilin

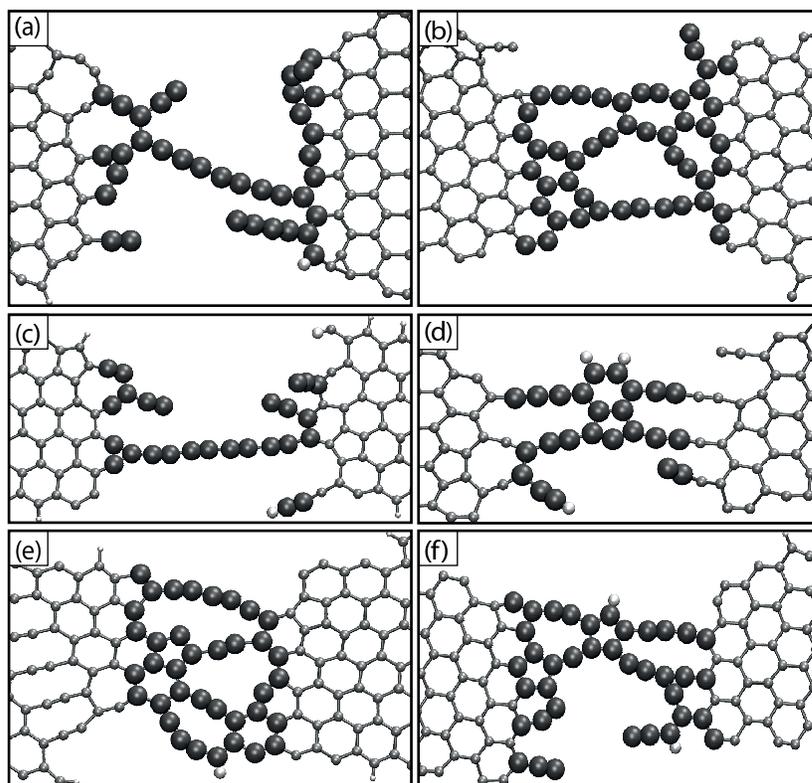


Figura 5.2: Formação característica de CLAC durante simulações de MD. (a) LAC única orientada diagonalmente; (b) regime fibroso; (c) CLAC longa; (d) regime fibroso com dois anéis de carbono ao centro; (e) regime fibroso com LAC curvada; e (f) regime fibroso com um anel de carbono ao centro.

et. al. [108]. Pode-se observar que a presença de duas cadeias ligando os resíduos das nanofitas de grafeno ocorre principalmente quando a borda é do tipo zigzag. Análises mais profundas sobre os processos dinâmicos de formação das CLACs mostram que os átomos da borda desempenham um papel importante em sua formação, o que é semelhante ao encontrado em metais [110, 111].

Apesar da influência de hidrogênio não ser acessível do ponto de vista experimental, foram realizadas simulações com nanofitas de carbono com as bordas passivadas em diferentes concentrações de hidrogênio, do caso em que todos os átomos de carbono têm uma ligação faltante (concentração de 0%) até o caso em que nenhum carbono apresenta ligação faltante (concentração de 100%). Através de uma simples contagem, a presença de hidrogênio teve pouco efeito na existência de LAC, uma vez que a maior parte das simulações realizadas resultaram na formação de cadeia. Entretanto, quanto maior a concentração de H, menor a ocorrência de formação de LAC. De maneira geral, a presença de H afeta mais diretamente o tempo de vida da LAC, devido ao fato de que a presença de átomos de hidrogênio tendem a enfraquecer a ligação carbono-carbono, resultando em

cadeias menores e mais fáceis de se romper do que aquelas sem (ou com baixa concentração de) hidrogênio. Dessa forma, apesar de praticamente 100% dos casos resultarem em formação de LAC para as duas menores concentrações de hidrogênio, apenas 80% das simulações com fitas de bordas totalmente passivadas resultaram na ocorrência de cadeias.

A Figura 5.3 ilustra instantâneos da evolução temporal do processo de estiramento das nanofitas de grafeno apresentadas na Figura 5.2(c) com uma distância de corte de $1,8 \text{ \AA}$. O esquema de cores indica a diferença relativa das distâncias (ΔL_b) entre carbonos vizinhos, tomando como referência o comprimento médio de ligação (i.e. $L_0 = 1.402 \text{ \AA}$). Pode-se observar que inicialmente a distribuição de comprimentos de ligação permanece praticamente constante (menos de 3%) com relação a L_0 . À medida que o estiramento começa a ocorrer, pode-se observar uma maior distribuição de comprimentos de ligação. É importante perceber que apesar de algumas ligações verticais (na direção do estiramento) aumentarem, existem ligações horizontais (perpendicular à direção de estiramento) no meio da nanofita que permanece inalterado, forçando a estrutura manter seu aspecto original. Dessa forma, no momento em que ocorrer a ruptura, existirão partes da nanofita de grafeno com comprimentos de ligação menores, de forma que uma maior energia de dissociação será necessária. É nesse momento que se pode observar a formação de um estado fibroso a partir de várias cadeias atômicas (conforme mostrado nos instantes $22,75 \text{ ps}$ e $30,00 \text{ ps}$). Tal estrutura intermediária está grande concordância com observações experimentais [108].

À medida que o estiramento continua a agir sobre a GNRs, o regime fibroso começa a desaparecer e menos cadeias atômicas se tornam aparentes ($t = 34,50 \text{ ps}$) até a formação de uma única cadeia atômica. Ao analisar a CLAC, foi encontrado que a maior parte das simulações levam a estruturas do tipo poli-ínicas ($\cdots C \equiv C - C \equiv C \cdots$), em detrimento de estruturas do tipo policumulênicas ($\cdots C = C = C = C \cdots$). Tal observação está de acordo com os resultados obtidos por Jin *et. al.*, onde policumulenos são observados principalmente quando algumas simetrias geométricas são encontradas nas cadeias atômicas suspensas, tornando sua observação um tanto quanto difícil. Dessa forma, pode-se observar que a formação de estruturas do tipo policumulenos ocorre apenas quando ocorre uma ruptura altamente simétrica ($t = 45,85 \text{ ps}$ e $t = 47,75 \text{ ps}$), sendo a sua ocorrência um tanto quanto rara de acontecer e de se acessar experimentalmente. Uma vez que a energia necessária para se dissociar uma ligação é menor quando uma alta alternância de comprimentos ocorre (i.e. poli-inos), as estruturas cumulênicas geralmente evoluem para o rompimento da ligação de algum anel na junção LAC-GNR até que apareça uma estrutura do tipo poli-inos ($t = 50.70 \text{ ps}$), sendo o último estágio antes do rompimento total. É importante notar que o pro-

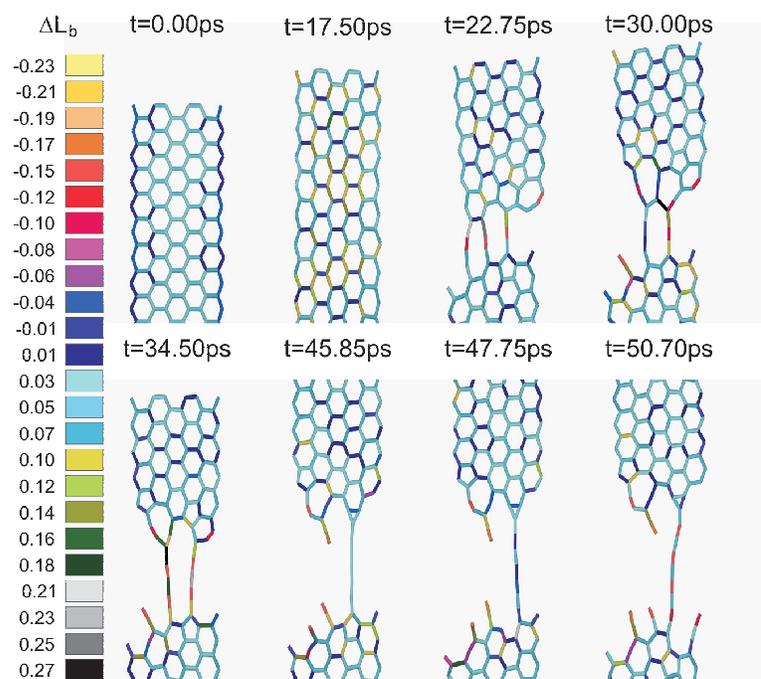


Figura 5.3: Instantâneos para a evolução temporal do grafeno sob tensão para o caso mostrado na Figura 5.2c (átomos de H não mostrado para facilitar visualização). ΔL_b indica a diferença relativa do comprimento de ligação instantâneo em relação ao comprimento médio de ligação no instante inicial.

cesso geral de descolamento das nanofitas de carbono ocorre como efeito de tensão localizada, de maneira que a formação de estados fibrosos e LACs resultam em localizar a tensão nessa região, mantendo as partes restantes das GNRs com uma distribuição de comprimentos de ligação semelhante à da estrutura não estirada.

5.4 Conclusões

Foram realizados cálculos de dinâmica molecular com campo de força reativo (ReaxFF) do processo de estiramento de nanofitas de grafeno. Durante esse processo foi observada a formação de cadeias atômicas lineares de carbono (CLACs) através de um processo semelhante ao utilizado em metais. Foram utilizadas nanofitas de grafeno de várias dimensões e com diferentes concentrações de hidrogênio para passivar as bordas. Um resultado importante foi a formação de CLACs para todas as concentrações de hidrogênio estudadas, entretanto tais cadeias são sensíveis à velocidade de estiramento. Além disso, os resultados mostraram uma preferência por formação de políinos em vez de policumulenos, uma vez que esse último é mais provável de ocorrer em condições de

alta simetria. Por fim, é importante ressaltar que os resultados aqui mostrados apresentam boa concordância com os dados experimentais existentes.

6 *Buckycatcher*

6.1 Introdução

Estruturas moleculares funcionalizadas têm ganho grande atenção de diversos grupos, pois além de contribuir com a melhora de técnicas de síntese, também contribuem como facilitador do entendimento de estruturas mais complexas de natureza similar. Por exemplo, a base de inúmeros processos bioquímicos se dá pelo reconhecimento molecular, de forma que a funcionalização molecular possa servir como sistema de prova para auto construção, reconhecimento molecular etc. [127, 128]. Nesse sentido, diversos grupos vêm pesquisando os chamados cliques e tesouras moleculares, que por definição são receptores moleculares caracterizados por duas pinças interligadas [128, 129].

O estudo dessas estruturas é desafiador tanto do ponto de vista de síntese, quanto do ponto de vista teórico, especialmente em relação à teoria do funcional da densidade (DFT) quando se simulam tais estruturas. As principais complicações encontradas em tais simulações se devem à natureza de interação entre a molécula receptora e a hospedeira, que são baseadas em interações moleculares que, apesar de fracas, são razoavelmente específicas, como ligações de hidrogênio, pareamento iônico, interações areno-areno, além das forças de dispersão de van der Waals, que são menos específicas [130, 131, 132].

Como um novo representante dessa classe de moléculas funcionalizadas, Sygula *et. al.* [127] reportaram a síntese e cristalização de uma molécula estável baseada em carbono com um formato de cálice, que apresenta a propriedade de atuar como receptor de fulereno (Figura 6.1). Tal estrutura tem sido alvo de vários trabalhos teóricos [131, 132, 133, 134], entretanto a maioria deles visa o estado estacionário da estrutura eletrônica do complexo formado pelo receptor e o fulereno. B. M. Wong estudou o papel de diferentes funcionais de DFT em sistemas desse tipo e mostrou que apenas funcionais extremamente elaborados (e. g. meta-GGA) fornecem resultados satisfatórios

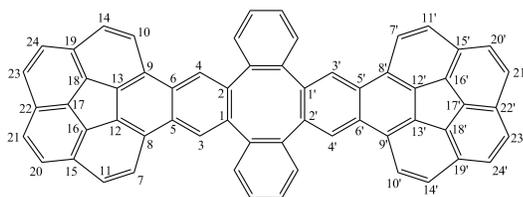


Figura 6.1: Estrutura do Buckycatcher.

para sistemas conjugados não covalentes. Entretanto, tal abordagem torna o custo extremamente alto para o estudo desses sistemas do ponto de vista dinâmico (ver Figura 2.1 do Capítulo 2).

Nesse capítulo é mostrada a primeira tentativa em direção ao entendimento do processo de encapsulamento do fulereno para o chamado *buckycatcher* usando simulações de dinâmica molecular a partir de campos de força clássicos. O principal motivo de se usar tal nível de aproximação é que tais métodos resolvem de maneira empírica o principal contratempo encontrado pelos métodos *ab initio* usuais, devido a sua fraca descrição das interações de van der Waals [131, 132]. Aqui também será mostrada que interações de van der Waals potencializadas por polarização de carga, aumentam consideravelmente o momento de dipolo do sistema. Tal característica é responsável pela alta afinidade entre as partes que mantêm o sistema conjugado estável, sendo essa uma condição necessária para o reconhecimento molecular.

6.2 Metodologia

Foram realizados simulações de dinâmica molecular tanto para a molécula *buckycatcher* quanto para o complexo *buckycatcher*-C60. Foi utilizado o formalismo baseado em BEBO (sigla para *binding energy bond order*) implementado no código do ReaxFF [135, 136, 137], que é um campo de força reativo clássico desenvolvido por Adri van Duin no grupo de William Goddard III para uso em simulações MD onde se deseja simular vários tipos de reações químicas, incluindo dissociação de ligação química (criação e ruptura). Apesar de não se esperar que reações químicas (i. e. formação ou destruição de ligações covalentes), o ReaxFF fornece uma bom equilíbrio de cargas, de forma que pode-se obter uma boa aproximação da polarização de carga do sistema. ReaxFF foi parametrizado a partir de cálculos de DFT com inclusão de dados empíricos para interações de van der Waals. O desvio médio entre os valores de calor de formação preditos pelo ReaxFF em comparação com os observados experimentalmente são de 2,8 e 2,9 Kcal/mol, respectivamente, para

sistemas não conjugados e conjugados [136]. Além disso, ReaxFF resolve a principal dificuldade encontradas em métodos *ab initio* através da incorporação de ótimos parâmetros para descrever interações de van der Waals [132], fazendo com que ele seja uma boa escolha para estudos de aspectos dinâmicos em sistemas conjugados.

Todos os cálculos foram realizados usando rigorosos critérios numéricos. Todas as otimizações de estruturas usaram técnicas de gradiente conjugado com o critério de convergência de desvio médio quadrático ajustado em 10^{-4} . O *timestep* de integração para os cálculos de dinâmica molecular foram ajustados para 0,25fs utilizando o integrador de velocidade de Verlet e tempo total de simulação de 20ps. Nos cálculos de MD foi utilizado o ensemble NVT e o termostato de Berendsen [138].

Adicionalmente, foram realizados cálculos de DFT [139, 140] a fim de investigar a estrutura do complexo *buckycatcher*-C60 usando três funcionais diferentes: um baseado na aproximação local da densidade (PWC [141]) e os dois funcionais corrigidos pelo gradiente dos mais utilizados, a dizer BLYP [142, 143] e PBE [144], utilizando como input uma geometria otimizada por métodos clássicos. Todos os cálculos de DFT também foram realizados aplicando critérios de convergência rigorosos, usando um conjunto de bases numéricas duplas com função de polarização (DNP, da sigla em inglês para “double numerical with polarization”) e uma tolerância para o campo auto-consistente de 1.0×10^{-6} . Ademais, os limites de energia, máxima força e máximo deslocamento foram determinados respectivamente por 1.0×10^{-5} Ha, 2×10^{-3} Ha/Å e 5×10^{-3} Å.

6.3 Resultados e Discussão

O *buckycatcher* consiste de duas subunidades de coranulenos ligados por uma junta baseada em carbono, o que poderia, em princípio, fornecer algum grau de flexibilidade à sua estrutura, além de ser responsável pela direção da concavidade dos bojos. Dessa maneira, três estruturas podem virtualmente ser construídas tirando vantagem de tal flexibilidade, conforme já reportado por Sygula *et. al.* [127] e será reportado de aqui em diante por estrutura do tipo “cálice” (CL), “flancos semiabertos” (HOWL, de *half opened wings - like structures*) e “flancos abertos” (OWL, de *opened wings-like*), conforme ilustrado nas Figuras 6.2a-c, respectivamente. Os supramencionados flancos estão relacionados ao arranjo formado pelos átomos numerados na Figura 6.1. Nesse trabalho, inicialmente foi analisada a estabilidade relativa dessas estruturas, incluindo nessa análise a do sistema conjugado equivalente (com um C₆₀ encapsulado). Para isso, foi feita simulação

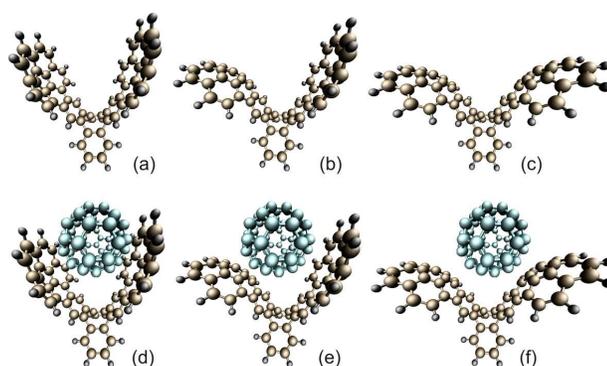


Figura 6.2: Possíveis conformações do buckycatcher levando a estruturas estáveis: (a) estrutura do tipo cálice; (b) estrutura do tipo flancos semiabertos; (c) estrutura do tipo flancos abertos; e suas estruturas complexadas (d-f)

utilizando ReaxFF e comparado com cálculos quânticos baseados em DFT. As energias relativas para as estruturas mostradas na Figura 6.2a-c, juntamente com sua forma complexa (Figura 6.2d-f) estão mostradas na Tabela 6.1. De maneira equivalente aos resultados apresentados por Sygula, a estrutura CL permanece como a mais energeticamente favorável para ocorrer, apesar de suas energias relativas serem razoavelmente pequenas. A Tabela 6.1 apresenta a energia de interação ($I.E.$), definida como sendo a diferença de energia entre as estruturas isoladas e conjugadas, que pode ser escrita matematicamente como:

$$I.E. = E_{bcky+C60} - (E_{bcky} + E_{C60}). \quad (6.1)$$

Simulações de dinâmica molecular usando ReaxFF em três temperaturas diferentes (100K, 300K e 600K) foram realizadas de maneira a verificar se ocorre alguma interconversão entre as supramencionadas estruturas teóricas. Apesar da baixa diferença relativa de energia entre tais estruturas, simulações de até 20 ps indicam que a barreira de potencial para tais transições é suficientemente alta para prevenir qualquer mudança de configuração (Figura 6.3). Com o intuito de manter o controle de tais interconversões, foi definido o parâmetro ε , como sendo uma medida

Tabela 6.1: Energias relativas calculados pela Eq. 6.1 em kcal/mol para todas as estruturas presentes na Figura 6.2.

	CL	HOWL	OWL
I.E. (UFF[145])	-43.98	-36.07	-26.84
I.E. (ReaxFF)	-46.30	-36.33	-26.68

da concavidade relativa de cada flanco, sendo igual ao cosseno do ângulo formado por um vetor de curvatura (direcionado para fora da concavidade) e o vetor na direção da linha imaginária que conecta os centroides de ambos flancos. Dessa maneira, a principal característica a ser percebida na Figura 6.3 é que o sinal do parâmetro ε deve se alterar apenas na situação em que a concavidade da estrutura inicial é alterada, indicando uma interconversão de estrutura. Embora não seja observada nenhuma interconversão em nenhum dos casos mostrados, ela pode ocorrer se o fulereno for colocado suficientemente próximo ($< 2,5 \text{ \AA}$) ao flanco do buckycatcher. Entretanto, de acordo com as simulações MD do processo de encapsulamento, tal condição é improvável de ocorrer devido ao termo repulsivo de van der Waals. Ademais, investigando o complexo buckycatcher-C60 para as estruturas menos estáveis mostrou que o fulereno permanece encapsulado para todas as temperaturas investigadas.

B. M. Wong estudou o papel de diferentes funcionais de DFT aplicado a estruturas côncavo-convexa, incluindo o buckycatcher, e mostrou que uma razão para a estabilidade de tais sistemas

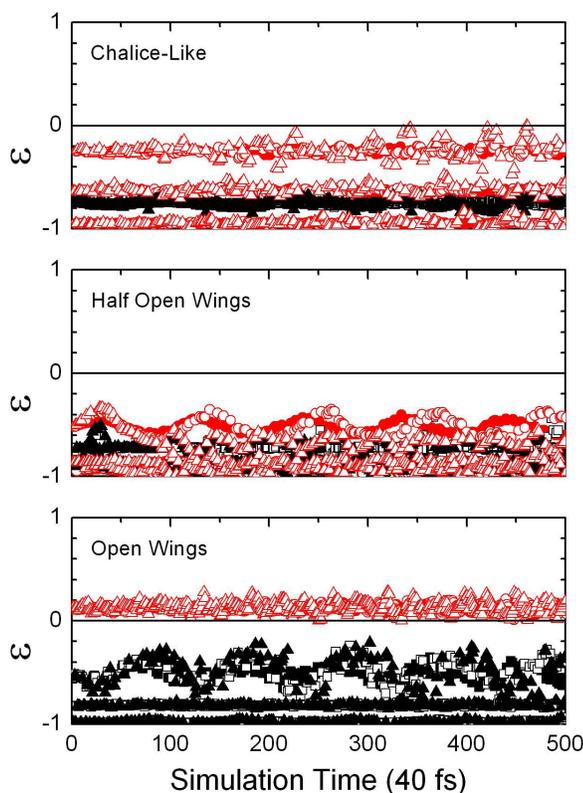


Figura 6.3: Parâmetro ε para rastreamento da mudança de curvatura em qualquer dos flancos do buckycatcher.

se baseava na transferência de cargas entre as unidades, que eram melhor modeladas usando funcionais meta-GGA [132]. Essa característica desempenha um papel central para o processo de encapsulamento devido ao alto momento de dipolo criado no sistema devido a transferência de carga. Conforme esperado, as simulações mostram que não há qualquer momento de dipolo presente na molécula do fulereno no vácuo, devido à alta simetria esférica, enquanto que um baixo momento de dipolo se fez presente no buckycatcher isolado (Tabela 6.2). Entretanto, quando se conjugaram ambos sistemas, o momento de dipolo aumentou praticamente em uma ordem de grandeza. Esse grande aumento se deve à transferência de carga para o fulereno, garantindo a alta estabilidade do complexo. A Tabela 6.2 ilustra ainda o momento de dipolo das estruturas restantes apresentada na Figura 6.2, juntamente com suas formas complexadas. É importante notar que, apesar do momento de dipolo para HOWL e OWL serem maiores do que para a estrutura CL, esta apresenta a maior componente paralela à direção do eixo formado pelo fulereno e buckycatcher, garantindo uma maior afinidade entre as estruturas. Além disso, a estrutura experimental CL apresenta o maior aumento percentual quando C60 está presente.

Uma outra consequência da transferência de carga reside na dinâmica do processo de encapsulamento do C60, que desempenha um papel fundamental quando lidamos com reconhecimento molecular e conjugação de estruturas. Por isso, foram realizados vários cálculos MD para diferentes posições iniciais do C60 em relação ao buckycatcher. Apesar de sua alta simetria, o buckycatcher não consegue interceptar o fulereno quando esse estava posicionado em qualquer posição arbitrária, o que pode ser explicado em parte pelo alto custo energético para torcer as ligações duplas presentes nos flancos. Entretanto, apenas quando o C60 se apresenta fortuitamente sobre a maior concavidade do buckycatcher (Figura 6.4) é que se consegue uma interceptação eficiente guiada pela transferência de carga para o fulereno e um consequente aumento na atração entre as unidades de maneira desimpedida por altas barreiras de torção. Esse resultado indica que apenas os pares buckycatcher-fulereno estatisticamente relevantes condizentes com essa condição podem eficiente-

Tabela 6.2: Momentos de dipolo para todas as estruturas mostradas na Figura 6.2.

	Momento de Dipolo (Debye)
CL	0.1345
CL+C ₆₀	4.5082
HOWL	1.6905
HOWL+C ₆₀	6.5478
OWL	2.1619
OWL+C ₆₀	8.3475

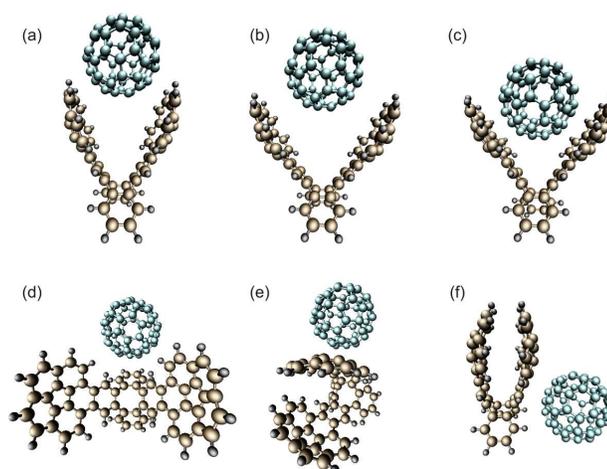


Figura 6.4: Instantâneos dos passos das simulações de MD: (a-c) encapsulamento realizado; (d-f) encapsulamento fracassado.

mente formar a estrutura conjunta. A Figura 6.4 apresenta instantâneos da evolução temporal do aprisionamento do C60. É importante notar que solventes podem desempenhar um papel central por habilitar algumas rotas de encapsulamento, inviabilizadas pelos métodos aqui mostrados. De qualquer forma, a solução onde tanto o buckycatcher quanto o fullereno estavam durante sua síntese e/ou complexação fornece uma condição necessária para a distribuição aleatória de posicionamentos relativos, garantindo o encapsulamento via uma rota preferencial estatisticamente relevante, apesar de que o solvente pode aumentar o número de tais rotas ao adicionar mais opções para interação de dipolo entre unidades.

Por fim, a natureza da interação eletrônica entre C60 e o buckycatcher tem sido objeto de debate [131, 132, 133, 134], uma vez que um dos mais comuns métodos para cálculo de estrutura eletrônica (e.g. DFT), falha em corretamente descrever interações não ligadas, como van der Waals. De fato, tais problemas com o DFT surgem especialmente a partir da sub- e super-coordenação da ligação relacionados respectivamente pelos funcionais de aproximação local (LDA) e de gradiente generalizado (GGA), levando a uma previsão incorreta da geometria para sistemas conjugados desse tipo. Uma análise mais profunda na junta da estrutura CL mostra que o desvio na distância entre os átomos de cada flanco ao centroide do C60 depende fortemente do funcional utilizado, conforme ilustrado na Figura 6.5. O flanco mais próximo foi determinado como “Wing 01” e os números atômicos correspondem aos rótulos dados na Figura 6.1 para cada flanco. Ambos flancos tiveram a mesma numeração devido à simetria da molécula. É importante perceber que as distâncias relevantes são entre átomos não ligados, que são fracamente descritas por métodos DFT. A

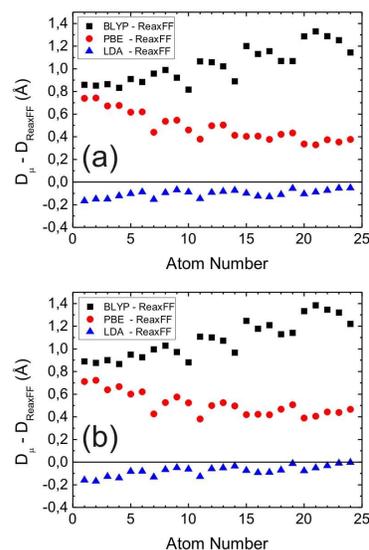


Figura 6.5: Distância relativa ($D_\mu - D_{ReaxFF}$) entre cada átomo dos flancos ao centroide do C60 na estrutura complexada. O índice μ se refere a LDA/PWC, GGA/BLYP e GGA/PBE. (a) Wing 01; e (b) Wing 02.

Figura 6.5 ilustra a bem conhecida subestimação para o LDA e a superestimação para o GGA, mas quando analisado conjuntamente com a Tabela 6.3, pode-se ver que LDA gera uma estrutura do buckycatcher de menor curvatura (átomos dos flancos e do fullereno estão mais próximos) quando comparada às estruturas obtidas com as outras aproximações, o que virtualmente aumenta a interação C60-buckycatcher. Por outro lado, os resultados com GGA vão na direção oposta, aumentando a curvatura do buckycatcher e virtualmente diminuindo a interação entre os elementos. Quando comparamos os dois métodos GGA empregados, vemos que o BLYP leva a uma curvatura ainda maior, o que pode ser percebida pelo aumento do desvio das distâncias para átomos rotulados com números maiores. Devido à sua parametrização com resultados experimentais ao bom ajuste para interações de van der Waals (especialmente para carbono), o ReaxFF garante uma ótima distância interatômica, conduzindo a uma melhor geometria e, por isso, foi usado como uma linha de referência na Figura 6.5.

Os cálculos de DFT indicaram resultados sensíveis ao funcional adotado durante as simulações (ver Figura 6.6). O funcional PWC, baseado na aproximação local da densidade, levou à mesma interpretação feita por Sygula *et. al.* [127] em relação à sobreposição de orbitais entre as unidades, onde a interação responsável pela alta estabilidade da estrutura complexada é primordialmente $\pi - \pi$, enquanto tanto o funcional PBE quanto o BLYP não determinaram nenhuma sobreposição

Tabela 6.3: Parâmetros geométricos obtidos a partir de diferentes métodos para o complexo buckycatcher-C60. As distâncias estão em Angstrom (Å).

	BLYP	PBE	LDA	ReaxFF
r_{C60}	3.564	3.550	3.522	3.614
W1-W2	10.492	9.704	9.518	10.686
W1-C60	7.205	6.590	5.946	6.133
W2-C60	7.261	6.621	5.979	6.135

entre orbitais de fronteira. Dessa forma, ambos funcionais GGA levaram a interpretações similares, indicando que o rearranjo nos orbitais de fronteira nessas estruturas que levam a uma transferência de carga entre seus constituintes menos eficiente, uma vez que o HOMO (*highest occupied molecular orbital*) está totalmente localizado no buckycatcher, enquanto o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) está completamente localizado no fulereno. Dessa forma, a preferência pela forma agregada em vez da não encapsulada pode ser interpretada como sendo devido à interação de van der Waals, pois é o termo adicional que cálculos clássicos poderiam contribuir para levar à conformação estável. Entretanto, quando a estrutura eletrônica foi computada usando a geometria obtida pelo ReaxFF, todos os funcionais DFT aqui apresentados chegaram a conclusões similares, mostrando sobreposição de orbitais entre unidades, indicando assim uma alta interação do tipo $\pi - \pi$.

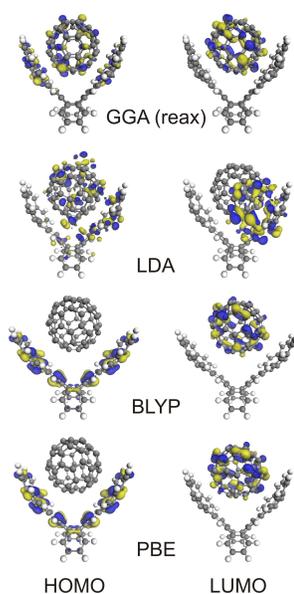


Figura 6.6: Representação dos orbitais de fronteira para o complexo buckycatcher-C60 calculado com os funcionais LDA, BLYP e PBE. A dependência da estrutura eletrônica com a escolha do funcional é notável.

6.4 Conclusões

De maneira geral, podemos concluir que a natureza do complexo formado pelo buckycatcher e o C60 se baseia no tenuous limite onde interações fracas do tipo van der Waals e eletrônicas $\pi - \pi$ fortes acontecem. Esse resultado é sustentado por simulações onde foram levadas em consideração as fragilidades do DFT ao calcular a geometria de estruturas conjuntas não covalentemente ligadas. No presente trabalho, foram realizados cálculos DFT de energia para a estrutura otimizada por mecânica molecular e foi obtido que todos os funcionais DFT utilizados foram capazes de descrever a natureza de interação $\pi - \pi$. Por fim, cálculos de dinâmica molecular mostraram que há uma rota preferencial para o encapsulamento do C60 pelo buckycatcher, que ocorre quando há um alinhamento. Entretanto, na presença de solvente tal encapsulamento pode ser favorecido devido à aleatoriedade das disposições relativas do buckycatcher e o fulereno.

7 Construção e Cálculos dos “Nano-Carros”

7.1 Introdução

Embora não tenham gerado tanta repercussão quanto nanotubos e nanofios, as máquinas moleculares baseadas em compostos orgânicos têm sido, recentemente, alvo de inúmeras investigações, principalmente utilizando técnicas de STM [146]. Moléculas dessas classes já foram sintetizadas compreendendo uma série de funcionalidades tais como motores, tesouras, elevadores, chaves etc [147]. No presente trabalho, serão apresentados resultados de investigação computacional para as estruturas chamadas de nanocarros baseados em C60 [146, 147] para a dinâmica de locomoção. Apesar de experimentalmente, as análises dos “carros” baseados em fulerenos terem sido feitas principalmente em superfície de ouro, investiguei também a interação de dois nanocarros baseados em fulereno (Fig. 7.1) em três diferentes superfícies: (i) Grafite - devido ao já conhecido deslocamento de fulerenos com atrito ultra baixo nessa superfície [148], que em princípio pode favorecer a mobilidade dos carros; (ii) Au(111) - condição em que os carros foram analisados experimentalmente; e (iii) Cu (110) - devido ao relativamente grande espaçamento interatômico, que pode “fornecer” o torque necessário ao rolamento das rodas, segundo hipótese inicial dada por trabalhos da literatura [146, 147].

7.2 Metodologia

Inicialmente, a geometria dos carros foi otimizada para uma correspondente a um mínimo de energia usando o programa Forcite [149, 150], baseado no campo de força universal (UFF) através do algoritmo “smart” de otimização, que leva em conta diversos métodos como gradiente conjugado e “steepest descent”. Foram utilizados critérios de convergência ultrafino e tempo de dinâmica de

500 ps com passos de 1fs, usando ensemble NVT (onde é permitida a variação de energia, mas mantendo a temperatura constante) em diversas temperaturas, variando de 50 K a 150 K. Além disso, foram feitas simulações de dinâmica de impulso com tempos de simulação de 500 a 800 ps no ensemble NVE (equivalente ao microcanônico).

7.3 Resultados e Discussão

A Fig. 7.1 mostra os parâmetros estruturais dos nanocarros de três (trímero) e quatro (tetramero) rodas obtidas com UFF, que estão em excelente conformidade com os valores esperados experimentalmente.

Com base nessa metodologia, pudemos ver que para as temperaturas estudadas, a mobilidade apresentada pelos nanocarros é muito inferior à da indicada na literatura. De acordo com a Figura 7.2, podemos ver que uma possível causa para a baixa mobilidade está no achatamento do “chassi” do nanocarro em relação à superfície, e esse é um efeito que se reproduz para todas as superfícies estudadas. Como, em princípio, o mecanismo de movimentação dos nanocarros deve estar relacionado com o rolamento sincronizado dos fullerenos (que fazem as vezes de rodas) em vez de efeitos difusivos, buscamos alternativas para aumentar essa mobilidade sem o aumento na temperatura de simulação (pois isso evidenciaria mais a difusão e serviria como máscara para demonstrar o efeito esperado). Para tanto, tomamos dois caminhos: (i) simulação de efeito de campo elétrico, com a inserção de um gradiente de cargas na superfície; (ii) aplicação de um impulso inicial no nanocarro de 4 rodas. Essas medidas se justificam, pois há a possibilidade da ponta do microscópio interferir

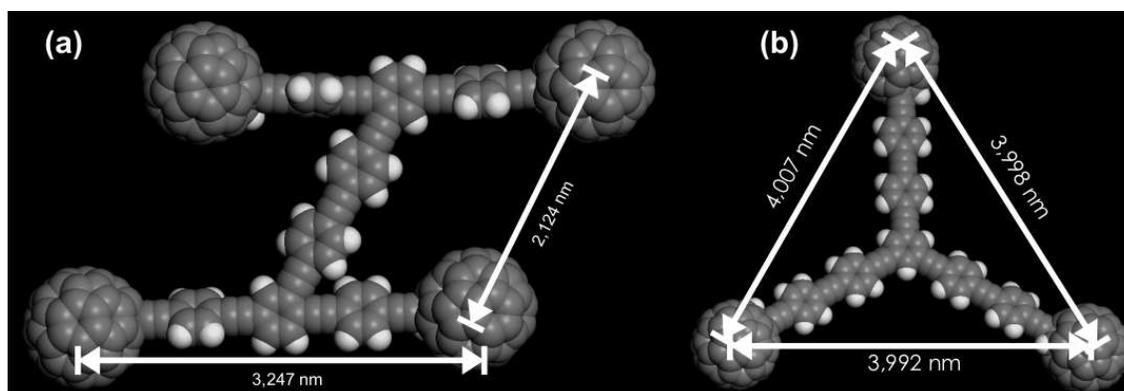


Figura 7.1: Estrutura do nanocarro de (a) 4 e (b) 3 rodas otimizada por UFF.

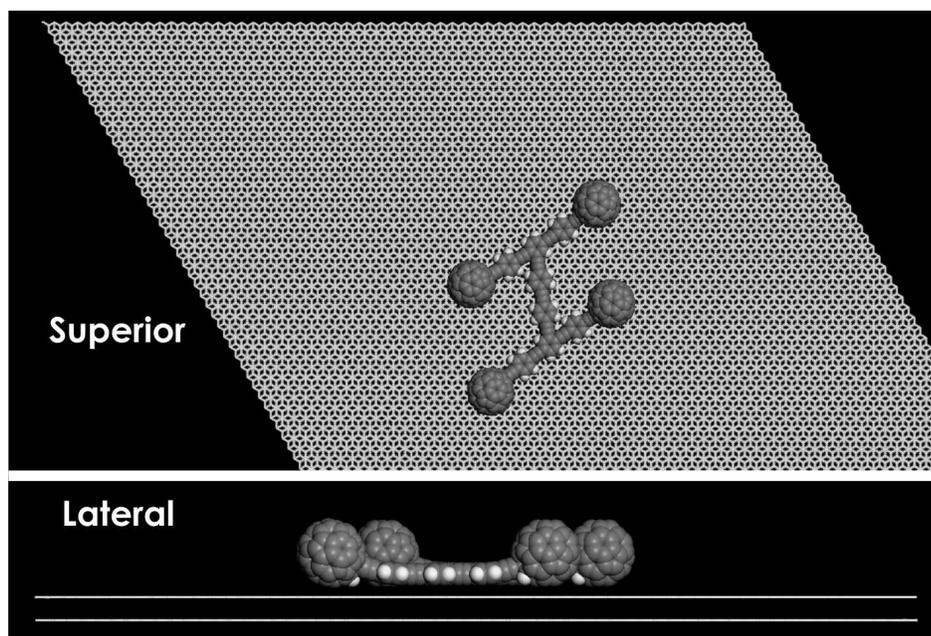


Figura 7.2: Tetrâmero sobre superfície de grafeno.

no direcionamento do movimento dos nanocarros, que pensamos ser ou de natureza eletrostática (devido ao campo elétrico que o STM pode eventualmente induzir na superfície, dada a corrente de tunelamento) ou como resultado de um efeito dinâmico, aqui simulado por um impulso inicial dado ao nanocarro.

De acordo com a primeira abordagem justificada acima, inserimos um efeito eletrostático com a inclusão de cargas nos átomos de todas as superfícies estudadas, entretanto não foi feita nenhuma equilibrção das cargas, de forma que as cargas dadas inicialmente, permaneceram fixas durante toda a simulação. A Fig. 7.3 mostra apenas as posições inicial e final, onde a visão do carro em branco corresponde à final. Foram marcados em verde os átomos da parte superior das rodas a fim de mapear a sincronia do rolamento, o que não foi observado nas nossas simulações. Entretanto, o efeito dessas cargas aumentou a mobilidade, fazendo com que o tetrâmero transladasse cerca de 2 nm. Esse efeito deve ser melhor percebido se analisado algum efeito de polarização de cargas em vez de apenas fixar cargas sem equilibrá-las durante a simulação. Com efeito, os orbitais de fronteira tanto do carro quanto do trîmero são bastante deslocalizados e quase degenerados (Tab. 7.1 e Fig. 7.4), o que sugere que o efeito de polarização possa ser importante para o deslocamento dos mesmos.

Com essa abordagem, não houve qualquer melhora em relação ao pivotamento esperado para o

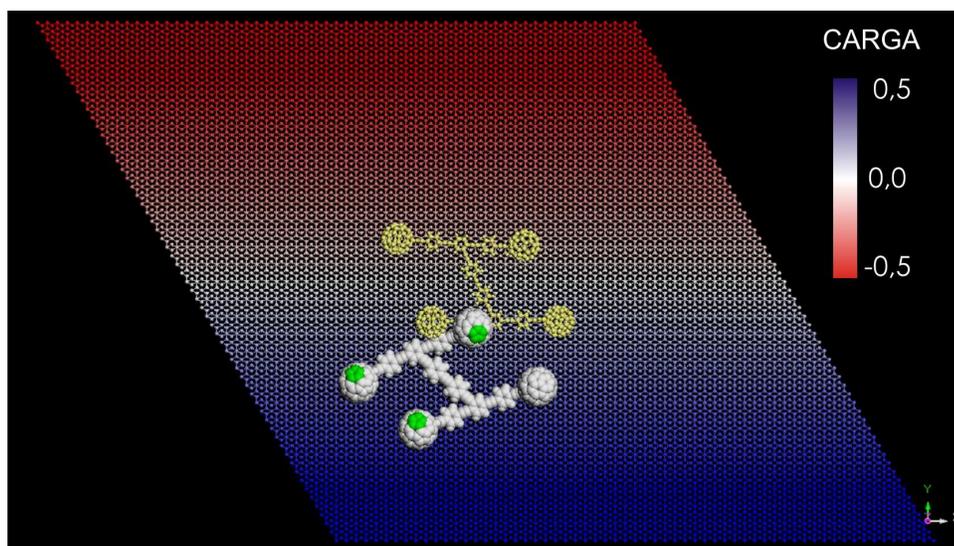


Figura 7.3: Tetrâmero sobre superfície de grafeno carregada gradualmente.

trímero. Por isso, foi buscada outra abordagem para o trímero, de forma que foram incluídos efeitos de carga de forma a simular um efeito repelente entre a superfície e o chassi (colocada mesma carga), enquanto que a roda foi mantida em contato com a superfície através ou de interações não ligadas (interação de van der Waals) ou de efeito eletrostático (cargas de sinais opostos na superfície e nas rodas). Antes de estudar o efeito dinâmico nesses casos, foram realizados cálculos de otimização de geometria a fim de estabelecer qual a distribuição de cargas que diminuísse o

Tabela 7.1: Autovalores (eV) para os orbitais de fronteira do trímero e do carro.

	Trímero	Carro
HOMO-5	-5.79538806	-5.79556177
HOMO-4	-5.79391914	-5.71629679
HOMO-3	-5.79328965	-5.65212056
HOMO-2	-5.64207272	-5.64560220
HOMO-1	-5.63878313	-5.64462644
HOMO	-5.63868776	-5.64268917
LUMO	-4.04059453	-4.05201152
LUMO+1	-4.03876533	-4.04405548
LUMO+2	-4.03826842	-4.04385476
LUMO+3	-3.97585541	-4.04081298
LUMO+4	-3.97372578	-3.98722683
LUMO+5	-3.97337338	-3.97978958

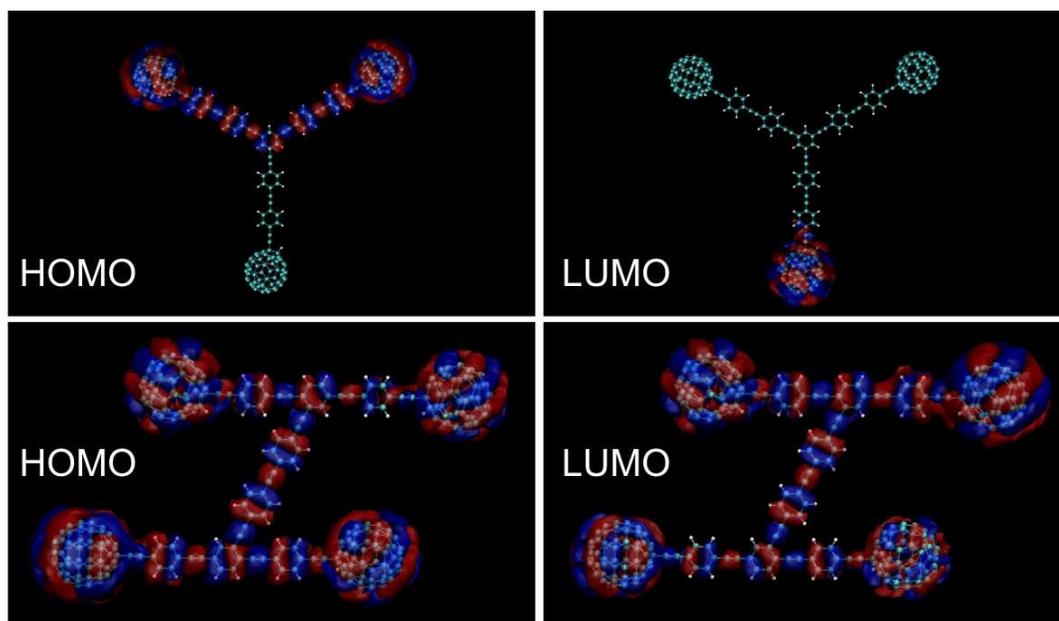


Figura 7.4: Orbitais de fronteira HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A deslocalização orbital é proporcional ao tamanho da molécula.

achatamento do chassi sem que o efeito repelente fosse muito pronunciado e terminasse por expelir o carro da superfície. Os resultados estão mostrados na Fig. 7.5 e para as simulações de dinâmica, foram utilizadas configurações referentes à Fig.7.5c e d, entretanto o estudo dessa última não foi levado em conta, pois com a inclusão de qualquer efeito de temperatura, o trímico perdeu contato com a superfície. Com a primeira configuração não foi obtido qualquer movimento pivotante (giro em torno de um eixo), apesar do nanocarro ter se mantido em contato com a superfície.

Tomando o caminho da aplicação de um impulso inicial à dinâmica, conseguimos aumentar a translação, que foi realizada nos primeiros passos da simulação. Entretanto, devido à restrição de podermos simular esse impulso apenas no ensemble NVE, a energia cinética inicial dada aos átomos do tetrâmero não poderiam ser transferidas para algum reservatório e com isso, ela foi convertida para modos internos de vibração, aumentando sua amplitude, chegando a criar estruturas não esperadas.

7.4 Conclusões

Nossos resultados mostrados acima estão em acordo com resultados publicados recentemente por Akimov *et. al.* [151]. Nesse trabalho, foram feitas simulações de dinâmica de corpo rígido com

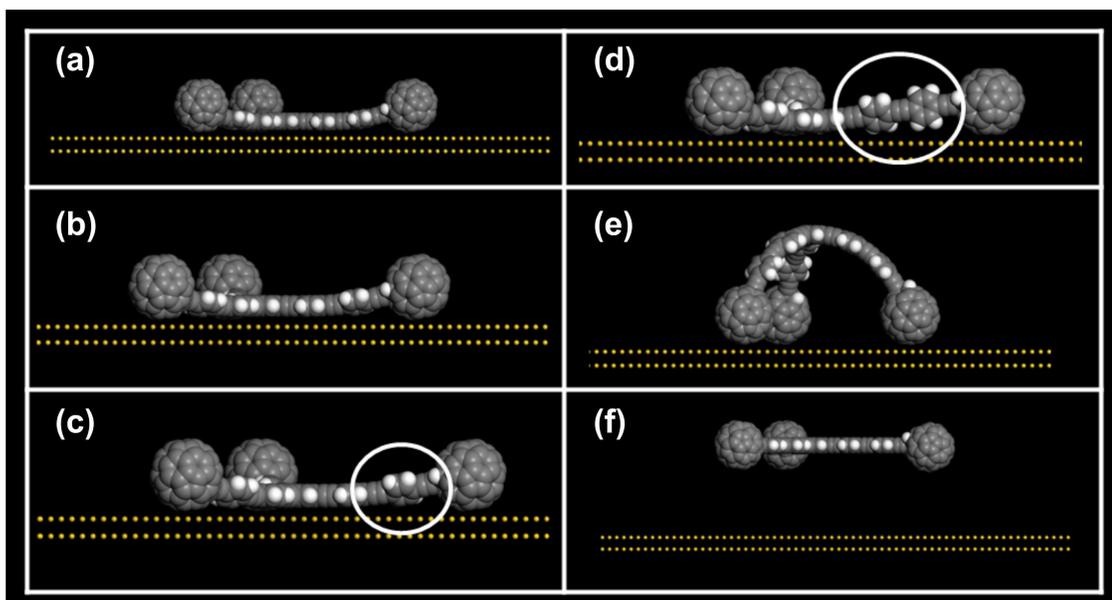


Figura 7.5: Trímero sobre Au(111) com cargas para diferentes partes de acordo com a notação Superfície(carga)Wheel(carga)Axle(carga) (a) S0,01W0,00A0,01; (b) S0,02W0,00A0,01; (c) S0,03W0,00A0,01; (d) S0,04W0,00A0,01; (e) S0,05W0,00A0,01; (f) S0,06W0,00A0,01.

nanocarros baseados em fulereno, ou seja, toda a estrutura foi mantida fixa, dando liberdade apenas à ligação das rodas com o chassi a fim de permitir um rolamento (que não foi sincronizado no caso deles também). As simulações feitas por Akimov foram realizadas usando temperaturas de 150K a 500K e foram feitos ajustes nos parâmetros de van der Waals do campo de força utilizado por eles. As temperaturas relativamente altas utilizadas para simulação sugerem que o efeito térmico difusivo sejam os mais relevantes para os resultados deles, enquanto que temperaturas mais baixas permitem isolar o efeito térmico (uma vez que o efeito de difusão térmica é esperado para qualquer molécula adsorvida em superfície). Apesar de nossos resultados serem incipientes, conseguimos mostrar que outros efeitos presentes no experimento também contribuem significativamente para a mobilidade das moléculas estudadas sobre a superfície, entretanto efeitos de carga só poderão ser trabalhados através de um esquema de equilibração de cargas. Adicionalmente, deseja-se entender melhor o efeito que polarização de cargas gera nessas moléculas sob campo elétrico (p. ex. oriunda do STM).

8 *Conclusões Gerais*

A presente tese teve como objetivo estimular o uso de simulações computacionais de sistemas moleculares. Tais simulações ocorreram em vários níveis de precisão, buscando sempre utilizar a técnica que melhor se aplicava ao sistema de estudo em questão. Obviamente fatores externos, como limitação computacional, impediram que cálculos com o maior grau de precisão fossem utilizados indistintamente. Entretanto, como regra geral dados os cuidados que cada método e ferramenta exige, não existe simulação errada, mas interpretação equivocada dos resultados obtidos. Isso ocorre, principalmente, quando se busca observar fenômenos que estão além do escopo a que cada nível de aproximação confere. Do ponto de vista prático, pode ser preferível fazer simulações clássicas (com menos rigor do ponto de vista dos primeiros princípios) do que simulações com parâmetros grosseiros de convergência em simulações baseadas em primeiros princípios quânticos quando o objetivo é a descrição estrutural do objeto de estudo. Entretanto, para que tal escolha seja confiável é necessário colocar à prova o método mais simplificado contra o mais rebuscado em sistemas-chave a fim de garantir que as tal método obtenha corretamente as informações mais relevantes.

Acredito ainda que foi possível enfatizar nos capítulos dessa tese a grande versatilidade de aplicação das técnicas de simulação computacional, especialmente quando o principal ator dos sistemas investigados é o átomo de carbono, que devido à grande variabilidade de hibridização permite a formação dos mais variados e “exóticos” compostos, como o cubano [82].

Dessa forma, parafraseando o cineasta Glauber Rocha: “*Com um computador em mãos e uma ideia na cabeça*” podemos simular uma grande quantidade de sistemas moleculares que porventura despertem algum interesse. É natural, entretanto, que a relevância de tais simulações estejam altamente correlacionadas com a dificuldade experimental em se acessar estados críticos do sistema estudado, além da novidade em si. É dessa forma, portanto, que as técnicas aqui utilizadas apresentam a sua maior contribuição científica. Por outro lado, é extramamente importante enfatizar que

seu escopo de atuação é muito superior a isso. Conforme mostrado no Capítulo 4, tais técnicas permitem, aliadas à imaginação e a um senso crítico da realidade, sugerir novos sistemas moleculares ainda não observados. Nesse ponto é interessante mostrar que, apesar desse caminho (imaginação teórica se transformar em realidade experimental) ser mais árduo, ele é passível de ocorrer, conforme experimentado por integrantes do GSONM (Grupo de Sólidos Orgânicos e Novos Materiais, onde desenvolvi integralmente a minha tese), onde um trabalho eminentemente teórico de 2003 em que nanotubos de carbono atuando como osciladores de alta frequência [152] foram posteriormente realizados experimentalmente em 2009 [153].

Nessa tese também é ressaltado o êxito obtido por Sofo *et. al.* [47] ao mostrar a viabilidade energética e topológica de estruturas de grafano dois anos antes de sua realização experimental por Elias *et. al.* [53]. Aqui, ainda podemos ver esse ciclo das descobertas científicas em ação, pois o Capítulo 3 põe luz sobre o processo dinâmico de incorporação de hidrogênio ao grafeno do ponto de vista teórico[4], mas que tem como ponto de partida os experimentos de Elias *et. al.* [53], que por sua vez surge após uma predição de viabilidade teórica [47].

Com tudo isso, acredito que os trabalhos realizados que originaram a presente tese têm a particularidade de abranger todo o escopo desde a especulação teórica (Capítulo 4) até o âmbito de simulações servindo para trazer luz a questões experimentais até então não respondidas (demais capítulos de resultados). Além disso, acredito que o método científico cartesiano também se mostra presente, não só do ponto de vista do cuidado em relação ao rigor utilizado nas análises, mas também do ponto de vista prático em que hipóteses geram projetos de pesquisa, que podem resultar em teorias e teses.

Diante de todo o exposto, tenho certeza de que a formação científica em todos esses anos foi consideravelmente ampla, desde a forte formação acadêmica exigida por um instituto de vanguarda como o IFGW até as felicidades e agruras da processo de desenvolvimento de um trabalho científico, pelo qual tive oportunidade de experimentar todos, onde os pontos altos certamente se sobressaíram com folga sobre os baixos.

Referências Bibliográficas

- [1] FALCAO, E. H.; WUDL, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 82, n. 6, p. 524–531, jun. 2007. ISSN 02682575.
- [2] LOUIE, A. S.; BROWN, M. S.; KIM, A. *Measuring the Return on Modeling and Simulation Tools in Pharmaceutical Development*. Farmingham, MA, 2007. 23 p.
- [3] SWENSON, M.; GOLDEN, J. *WHITE PAPER Modeling and Simulation : The Return on Investment in Materials Science*. Farmingham, MA, 2004. 24 p.
- [4] FLORES, M. Z. S. et al. Graphene to graphane: a theoretical study. *Nanotechnology*, v. 20, n. 46, p. 465704, nov. 2009. ISSN 1361-6528.
- [5] AUTRETO, P. a. S. et al. Carbon nanotube with square cross-section: an ab initio investigation. *The Journal of chemical physics*, v. 133, n. 12, p. 124513, set. 2010. ISSN 1089-7690.
- [6] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory (Dover Books on Chemistry)*. [S.l.]: Dover Publications, 1996. 480 p. ISBN 0486691861.
- [7] KOHANOFF, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006. 370 p. ISBN 0521815916.
- [8] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. [S.l.]: Livraria da Física, 2004. 401 p. ISBN 8588325160.
- [9] FEYNMAN, R. Forces in Molecules. *Physical Review*, v. 56, n. 4, p. 340–343, ago. 1939. ISSN 0031-899X.
- [10] HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, CAMBRIDGE UNIV PRESS, v. 24, n. 01, p. 111–132, 1928. ISSN 03050041.
- [11] SLATER, J. The Self Consistent Field and the Structure of Atoms. *Physical Review*, v. 32, n. 3, p. 339–348, set. 1928. ISSN 0031-899X.
- [12] SLATER, J. Atomic Shielding Constants. *Physical Review*, v. 36, n. 1, p. 57–64, jul. 1930. ISSN 0031-899X.
- [13] FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, v. 61, n. 1-2, p. 126–148, jan. 1930. ISSN 1434-6001.

- [14] FOCK, V. ?Selfconsistent field? mit Austausch für Natrium. *Zeitschrift für Physik*, v. 62, n. 11-12, p. 795–805, nov. 1930. ISSN 1434-6001.
- [15] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964. ISSN 0031-899X.
- [16] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, v. 37, n. 2, p. 785–789, jan. 1988. ISSN 0163-1829.
- [17] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 7, p. 5648, 1993. ISSN 00219606.
- [18] ELSTNER, M. et al. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B*, v. 58, n. 11, p. 7260–7268, set. 1998. ISSN 0163-1829.
- [19] ARADI, B.; HOURAHINE, B.; FRAUENHEIM, T. DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method. *The journal of physical chemistry. A*, v. 111, n. 26, p. 5678–84, jul. 2007. ISSN 1089-5639.
- [20] DEWAR, M. J. S. et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, jun. 1985. ISSN 0002-7863.
- [21] STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *Journal of Computational Chemistry*, v. 10, n. 2, p. 209–220, mar. 1989. ISSN 0192-8651.
- [22] STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications. *Journal of Computational Chemistry*, v. 10, n. 2, p. 221–264, mar. 1989. ISSN 0192-8651.
- [23] TERSOFF, J. New empirical model for the structural properties of silicon. *Physical Review Letters*, v. 56, n. 6, p. 632–635, fev. 1986. ISSN 0031-9007.
- [24] TERSOFF, J. Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon. *Physical Review Letters*, APS, v. 61, n. 25, p. 2879–2882, dez. 1988. ISSN 0031-9007.
- [25] TERSOFF, J. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Physical Review B*, APS, v. 38, n. 14, p. 9902–9905, nov. 1988. ISSN 0163-1829.
- [26] BRENNER, D. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, APS, v. 42, n. 15, p. 9458–9471, nov. 1990. ISSN 0163-1829.
- [27] BRENNER, D. Erratum: Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, v. 46, n. 3, p. 1948–1948, jul. 1992. ISSN 0163-1829.

- [28] DUIN, A. C. T. van et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, out. 2001. ISSN 1089-5639.
- [29] CHENOWETH, K.; DUIN, A. C. T. van; GODDARD, W. a. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *The journal of physical chemistry. A*, v. 112, n. 5, p. 1040–53, fev. 2008. ISSN 1520-5215.
- [30] ANDREONI, W.; CURIONI, A.; MORDASINI, T. DFT-based molecular dynamics as a new tool for computational biology: First applications and perspective. *IBM Journal of Research and Development*, v. 45, n. 3, p. 397–407, maio 2001. ISSN 0018-8646.
- [31] KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, v. 71, n. 5, p. 1253–1266, out. 1999. ISSN 0034-6861.
- [32] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov. 1965. ISSN 0031-899X.
- [33] FILIPPI, C.; UMRIGAR, C. J.; TAUT, M. Comparison of exact and approximate density functionals for an exactly soluble model. *The Journal of Chemical Physics*, v. 100, n. 2, p. 1290, 1994. ISSN 00219606.
- [34] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996. ISSN 0031-9007.
- [35] BECKE, A. D. Density functional calculations of molecular bond energies. *The Journal of Chemical Physics*, v. 84, n. 8, p. 4524, 1986. ISSN 00219606.
- [36] PERDEW, J. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, jun. 1986. ISSN 0163-1829.
- [37] PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, v. 46, n. 11, p. 6671–6687, set. 1992. ISSN 0163-1829.
- [38] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, jun. 1992. ISSN 0163-1829.
- [39] RAPPE, A. K. et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 25, p. 10024–10035, dez. 1992. ISSN 0002-7863.
- [40] JOHNSTON, H. S.; PARR, C. Activation Energies from Bond Energies. I. Hydrogen Transfer Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 85, n. 17, p. 2544–2551, set. 1963. ISSN 0002-7863.
- [41] PENG, H. et al. Strong and Ductile Colossal Carbon Tubes with Walls of Rectangular Macropores. *Physical Review Letters*, v. 101, n. 14, out. 2008. ISSN 0031-9007.

- [42] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science (New York, N.Y.)*, v. 306, n. 5696, p. 666–9, out. 2004. ISSN 1095-9203.
- [43] GEIM, a. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, v. 6, n. 3, p. 183–91, mar. 2007. ISSN 1476-1122.
- [44] Castro Neto, A. H. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, v. 81, n. 1, p. 109–162, jan. 2009. ISSN 0034-6861.
- [45] GEIM, A. Nobel Lecture: Random walk to graphene. *Reviews of Modern Physics*, v. 83, n. 3, p. 851–862, ago. 2011. ISSN 0034-6861.
- [46] NOVOSELOV, K. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics*, v. 83, n. 3, p. 837–849, ago. 2011. ISSN 0034-6861.
- [47] SOFO, J.; CHAUDHARI, A.; BARBER, G. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B*, v. 75, n. 15, abr. 2007. ISSN 1098-0121.
- [48] BAUGHMAN, R. H.; ECKHARDT, H.; KERTESZ, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp² and sp atoms. *The Journal of Chemical Physics*, v. 87, n. 11, p. 6687, 1987. ISSN 00219606.
- [49] COLUCI, V. et al. Families of carbon nanotubes: Graphyne-based nanotubes. *Physical Review B*, v. 68, n. 3, jul. 2003. ISSN 0163-1829.
- [50] BAUGHMAN, R. H. et al. Fullerenynes: a new family of porous fullerenes. *Chemical Physics Letters*, v. 204, n. 1-2, p. 8–14, mar. 1993. ISSN 00092614.
- [51] LUEKING, A. D. et al. Combined Hydrogen Production and Storage with Subsequent Carbon Crystallization. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 24, p. 7758–7760, jun. 2006. ISSN 0002-7863.
- [52] RAY, N. R.; SRIVASTAVA, A. K.; GROTZSCHEL, R. In Search Of Graphane – A two-dimensional hydrocarbon. p. 15, fev. 2008.
- [53] ELIAS, D. C. et al. Control of graphene’s properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science (New York, N.Y.)*, v. 323, n. 5914, p. 610–3, jan. 2009. ISSN 1095-9203.
- [54] SAVCHENKO, A. Materials science. Transforming graphene. *Science (New York, N.Y.)*, v. 323, n. 5914, p. 589–90, jan. 2009. ISSN 1095-9203.
- [55] BOUKHVALOV, D.; KATSNELSON, M.; LICHTENSTEIN, A. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations. *Physical Review B*, v. 77, n. 3, jan. 2008. ISSN 1098-0121.
- [56] CASOLO, S. et al. Understanding adsorption of hydrogen atoms on graphene. *The Journal of chemical physics*, v. 130, n. 5, p. 054704, fev. 2009. ISSN 1089-7690.
- [57] XU, Z.; XUE, K. Strain engineering on graphene towards tunable and reversible hydrogenation. abr. 2009.

- [58] LEBÈGUE, S. et al. Accurate electronic band gap of pure and functionalized graphane from GW calculations. *Physical Review B*, v. 79, n. 24, jun. 2009. ISSN 1098-0121.
- [59] SAHIN, H.; ATACA, C.; CIRACI, S. Magnetization of Graphane by Dehydrogenation. p. 4, jul. 2009.
- [60] GHAREKHANLOU, B.; KHORASANI, S. Current-Voltage Characteristics of Graphane p-n Junctions. p. 209–214, maio 2009.
- [61] DORA, B.; ZIEGLER, K. Gaps and tails in graphene and graphane. p. 16, maio 2009.
- [62] LU, N.; LI, Z.; YANG, J. Chemical functionalization on planar polysilane and graphane. abr. 2009.
- [63] DELLEY, B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 92, n. 1, p. 508, 1990. ISSN 00219606.
- [64] DELLEY, B. From molecules to solids with the DMol[³] approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 113, n. 18, p. 7756, 2000. ISSN 00219606.
- [65] MURNAGHAN, F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 30, n. 9, p. 244–247, set. 1944.
- [66] DUIN, A. C. T. van et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, out. 2001. ISSN 1089-5639.
- [67] CHENOWETH, K.; DUIN, A. C. T. van; GODDARD, W. a. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *The journal of physical chemistry. A*, v. 112, n. 5, p. 1040–53, fev. 2008. ISSN 1520-5215.
- [68] DUIN, A. C. van; DAMSTÉ, J. S. Computational chemical investigation into isorenieratene cyclisation. *Organic Geochemistry*, v. 34, n. 4, p. 515–526, abr. 2003. ISSN 01466380.
- [69] ALLINGER, N. L.; YUH, Y. H.; LII, J. H. Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 1. *Journal of the American Chemical Society*, v. 111, n. 23, p. 8551–8566, nov. 1989. ISSN 0002-7863.
- [70] BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, n. 8, p. 3684, 1984. ISSN 00219606.
- [71] LEGOAS, S. B. et al. Graphene to Graphane: The Role of H Frustration in Lattice Contraction. mar. 2009.
- [72] FLORES, M. Z. S. et al. SUPPLEMENTARY MATERIALS: Graphene to graphane: a theoretical study. *Nanotechnology*, v. 20, n. 46, p. 465704, nov. 2009. ISSN 1361-6528.
- [73] TOULOUSE, G. No Title. *Commun. Phys.*, v. 2, p. 115, 1977.

- [74] HALL, L. J. et al. Sign Change of Poisson's Ratio for Carbon Nanotube Sheets. *Science (New York, N.Y.)*, v. 320, n. 5875, p. 504–7, abr. 2008. ISSN 1095-9203.
- [75] ROGERS, B.; PENNATHUR, S.; ADAMS, J. *Nanotechnology: Understanding Small Systems*. [S.l.]: CRC Press, 2007. 416 p. ISBN 0849382076.
- [76] OHNISHI, H.; KONDO, Y.; TAKAYANAGI, K. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. *Nature*, v. 395, n. 6704, p. 780–783, out. 1998. ISSN 0028-0836.
- [77] AGRAÏT, N. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Physics Reports*, v. 377, n. 2-3, p. 81–279, abr. 2003. ISSN 03701573.
- [78] BETTINI, J. et al. Experimental realization of suspended atomic chains composed of different atomic species. *Nature nanotechnology*, v. 1, n. 3, p. 182–5, dez. 2006. ISSN 1748-3395.
- [79] GÜLSEREN, O.; ERCOLESSI, F.; TOSATTI, E. Noncrystalline Structures of Ultrathin Unsupported Nanowires. *Physical Review Letters*, v. 80, n. 17, p. 3775–3778, abr. 1998. ISSN 0031-9007.
- [80] LAGOS, M. J. et al. Observation of the smallest metal nanotube with a square cross-section. *Nature nanotechnology*, v. 4, n. 3, p. 149–52, mar. 2009. ISSN 1748-3395.
- [81] EATON, P. E. Cubanes: Starting Materials for the Chemistry of the 1990s and the New Century. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 31, n. 11, p. 1421–1436, nov. 1992. ISSN 0570-0833.
- [82] EATON, P. E.; COLE, T. W. Cubane. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 86, n. 15, p. 3157–3158, ago. 1964. ISSN 0002-7863.
- [83] EATON, P. E.; GILARDI, R. L.; ZHANG, M.-X. Polynitrocubanes: Advanced High-Density, High-Energy Materials. *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH, v. 12, n. 15, p. 1143–1148, 2000. ISSN 1521-4095.
- [84] YILDIRIM, T. et al. Unusual Structure, Phase Transition, and Dynamics of Solid Cubane. *Physical Review Letters*, v. 78, n. 26, p. 4938–4941, jun. 1997. ISSN 0031-9007.
- [85] KONSTANTINOVA, E. et al. Some electronic properties of saturated and unsaturated cubane oligomers using DFT-based calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 868, n. 1-3, p. 37–41, nov. 2008. ISSN 01661280.
- [86] MASLOV, M. M. et al. Thermal stability of cubane C₈H₈. *Physics of the Solid State*, v. 51, n. 3, p. 645–648, mar. 2009. ISSN 1063-7834.
- [87] COX, B. J.; HILL, J. M. Geometric structure of ultra-small carbon nanotubes. *Carbon*, v. 46, n. 4, p. 711–713, abr. 2008. ISSN 00086223.
- [88] SCIPIONI, R.; BOERO, M.; OHNO, T. Hydrogenation of ultrasmall carbon nanotubes: A first principle study. *Chemical Physics Letters*, v. 480, n. 4-6, p. 215–219, out. 2009. ISSN 00092614.

- [89] YUAN, J.; HUANG, Y. Structural, electronic and optical properties of smallest (2,2) carbon nanotube: A plane-wave pseudopotential total energy calculation. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 942, n. 1-3, p. 88–92, fev. 2010. ISSN 01661280.
- [90] KUZMIN, S.; DULEY, W. W. Ab initio calculations of a new type of tubular carbon molecule based on multi-layered cyclic C6 structures. *Physics Letters A*, v. 374, n. 11-12, p. 1374–1378, mar. 2010. ISSN 03759601.
- [91] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996. ISSN 0031-9007.
- [92] MURNAGHAN, F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures . *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 30, n. 9, p. 244–247, set. 1944.
- [93] STOJKOVIC, D.; ZHANG, P.; CRESPI, V. Smallest Nanotube: Breaking the Symmetry of sp³ Bonds in Tubular Geometries. *Physical Review Letters*, v. 87, n. 12, ago. 2001. ISSN 0031-9007.
- [94] ZHAO, X. et al. Smallest Carbon Nanotube Is 3 Å in Diameter. *Physical Review Letters*, v. 92, n. 12, mar. 2004. ISSN 0031-9007.
- [95] AUTRETO, P. A. S. et al. SUPPLEMENTARY MATERIAL: Carbon nanotube with square cross-section: an ab initio investigation. *The Journal of chemical physics*, v. 133, n. 12, p. 124513, set. 2010. ISSN 1089-7690.
- [96] BLASE, X. et al. Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 72, n. 12, p. 1878–1881, mar. 1994. ISSN 0031-9007.
- [97] KAMAL, C.; CHAKRABARTI, A. Comparison of electronic and geometric structures of nanotubes with subnanometer diameters: A density functional theory study. *Physical Review B*, v. 76, n. 7, ago. 2007. ISSN 1098-0121.
- [98] BAUGHMAN, R. H. et al. Topochemical strategies and experimental results for the rational synthesis of carbon nanotubes of one specified type. *Synthetic Metals*, v. 141, n. 1-2, p. 87–92, mar. 2004. ISSN 03796779.
- [99] ESSER, B.; ROMINGER, F.; GLEITER, R. Synthesis of [6.8]cyclacene: conjugated belt and model for an unusual type of carbon nanotube. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 21, p. 6716–7, maio 2008. ISSN 1520-5126.
- [100] HOFFMANN, R. Extended hückel theory—v : Cumulenes, polyenes, polyacetylenes and cn. *Tetrahedron*, v. 22, n. 2, p. 521–538, 1966. ISSN 0040-4020.
- [101] RINZLER, A. G. et al. Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire. *Science (New York, N.Y.)*, v. 269, n. 5230, p. 1550–3, set. 1995. ISSN 0036-8075.
- [102] LAGOW, R. J. et al. Synthesis of Linear Acetylenic Carbon: The "sp"Carbon Allotrope. *Science (New York, N.Y.)*, v. 267, n. 5196, p. 362–7, jan. 1995. ISSN 0036-8075.

- [103] ROTH, G.; FISCHER, H. On the Way to Heptaheptaenyliene Complexes: Trapping of an Intermediate with the Novel MCCCCCCR 2 Moiety. *Organometallics*, v. 15, n. 26, p. 5766–5768, jan. 1996. ISSN 0276-7333.
- [104] WANG, Z. et al. Carbon-atom chain formation in the core of nanotubes. *Physical Review B*, v. 61, n. 4, p. R2472–R2474, jan. 2000. ISSN 0163-1829.
- [105] ZHAO, X. et al. Carbon Nanowire Made of a Long Linear Carbon Chain Inserted Inside a Multiwalled Carbon Nanotube. *Physical Review Letters*, v. 90, n. 18, p. 7–10, maio 2003. ISSN 0031-9007.
- [106] BOWLING, N. P. et al. Reactive carbon-chain molecules: synthesis of 1-diazo-2,4-pentadiyne and spectroscopic characterization of triplet pentadiynylidene (H-C[triple bond]C:C-C[triple bond]C-H). *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 10, p. 3291–302, mar. 2006. ISSN 0002-7863.
- [107] JIN, C. et al. Deriving Carbon Atomic Chains from Graphene. *Physical Review Letters*, v. 102, n. 20, p. 1–4, maio 2009. ISSN 0031-9007.
- [108] CHUVILIN, A. et al. From graphene constrictions to single carbon chains. *New Journal of Physics*, v. 11, n. 8, p. 083019, ago. 2009. ISSN 1367-2630.
- [109] BÖRRNERT, F. et al. Single-wall-carbon-nanotube/single-carbon-chain molecular junctions. *Physical Review B*, v. 81, n. 8, p. 1–5, fev. 2010. ISSN 1098-0121.
- [110] LEGOAS, S. et al. Origin of Anomalously Long Interatomic Distances in Suspended Gold Chains. *Physical Review Letters*, v. 88, n. 7, p. 5–8, fev. 2002. ISSN 0031-9007.
- [111] LEGOAS, S. et al. Contaminants in Suspended Gold Chains: An Ab Initio Molecular Dynamics Study. *Physical Review Letters*, v. 93, n. 21, p. 93–96, nov. 2004. ISSN 0031-9007.
- [112] BETTINI, J. et al. Experimental realization of suspended atomic chains composed of different atomic species. *Nature nanotechnology*, v. 1, n. 3, p. 182–5, dez. 2006. ISSN 1748-3395.
- [113] BAUGHMAN, R. H. Chemistry. Dangerously seeking linear carbon. *Science (New York, N.Y.)*, v. 312, n. 5776, p. 1009–110, maio 2006. ISSN 1095-9203.
- [114] YANG, S.; KERTESZ, M. Linear C(n) clusters: are they acetylenic or cumulenic? *The journal of physical chemistry. A*, v. 112, n. 1, p. 146–51, jan. 2008. ISSN 1089-5639.
- [115] FAN, X. et al. Density functional theory study of finite carbon chains. *ACS nano*, v. 3, n. 11, p. 3788–94, nov. 2009. ISSN 1936-086X.
- [116] HU, Y. H. Stability of sp carbon (carbyne) chains. *Physics Letters A, Elsevier B.V.*, v. 373, n. 39, p. 3554–3557, set. 2009. ISSN 03759601.
- [117] KONDO, Y.; TAKAYANAGI, K. Gold Nanobridge Stabilized by Surface Structure. *Physical Review Letters*, v. 79, n. 18, p. 3455–3458, nov. 1997. ISSN 0031-9007.

- [118] WANG, Y. et al. Preparation of long monatomic carbon chains: Molecular dynamics studies. *Physical Review B*, v. 76, n. 16, p. 1–4, out. 2007. ISSN 1098-0121.
- [119] WANG, Y. et al. Pulling long linear atomic chains from graphene: Molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, v. 80, n. 23, p. 1–4, dez. 2009. ISSN 1098-0121.
- [120] BRENNER, D. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, APS, v. 42, n. 15, p. 9458–9471, nov. 1990. ISSN 0163-1829.
- [121] BRENNER, D. Erratum: Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, v. 46, n. 3, p. 1948–1948, jul. 1992. ISSN 0163-1829.
- [122] BRENNER, D. W. et al. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 4, p. 783–802, fev. 2002. ISSN 0953-8984.
- [123] PASTEWKA, L. et al. Describing bond-breaking processes by reactive potentials: Importance of an environment-dependent interaction range. *Physical Review B*, v. 78, n. 16, p. 78–81, out. 2008. ISSN 1098-0121.
- [124] HOBI, E. et al. Formation of atomic carbon chains from graphene nanoribbons. *Physical Review B*, v. 81, n. 20, maio 2010. ISSN 1098-0121.
- [125] DUIN, A. C. T. van et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, out. 2001. ISSN 1089-5639.
- [126] CHENOWETH, K.; DUIN, A. C. T. van; GODDARD, W. a. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *The journal of physical chemistry. A*, v. 112, n. 5, p. 1040–53, fev. 2008. ISSN 1520-5215.
- [127] SYGULA, A. et al. A double concave hydrocarbon buckycatcher. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 13, p. 3842–3, abr. 2007. ISSN 0002-7863.
- [128] CHEN, C. W.; WHITLOCK, H. W. Molecular tweezers: a simple model of bifunctional intercalation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 100, n. 15, p. 4921–4922, jul. 1978. ISSN 0002-7863.
- [129] KLÄRNER, F.-G.; KAHLERT, B. Molecular tweezers and clips as synthetic receptors. Molecular recognition and dynamics in receptor-substrate complexes. *Accounts of chemical research*, v. 36, n. 12, p. 919–32, dez. 2003. ISSN 0001-4842.
- [130] HARMATA, M. Chiral molecular tweezers. *Accounts of chemical research*, v. 37, n. 11, p. 862–73, nov. 2004. ISSN 0001-4842.
- [131] PÉREZ, E. M. et al. Weighting non-covalent forces in the molecular recognition of C(60). Relevance of concave-convex complementarity. *Chemical communications (Cambridge, England)*, n. 38, p. 4567–9, out. 2008. ISSN 1359-7345.

- [132] WONG, B. M. Noncovalent interactions in supramolecular complexes: a study on corannulene and the double concave buckycatcher. *Journal of computational chemistry*, v. 30, n. 1, p. 51–6, jan. 2009. ISSN 1096-987X.
- [133] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Computational characterization and modeling of buckyball tweezers: density functional study of concave-convex pi...pi interactions. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 10, n. 19, p. 2813–8, maio 2008. ISSN 1463-9076.
- [134] VOITYUK, A.; DURAN, M. Buckycatcher. A New Opportunity for Charge-Transfer Mediation? *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 5, p. 1672–1678, fev. 2008. ISSN 1932-7447.
- [135] DUIN, A. C. T. van et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, out. 2001. ISSN 1089-5639.
- [136] DUIN, A. C. van; DAMSTÉ, J. S. Computational chemical investigation into isorenieratene cyclisation. *Organic Geochemistry*, v. 34, n. 4, p. 515–526, abr. 2003. ISSN 01466380.
- [137] CHENOWETH, K.; DUIN, A. C. T. van; GODDARD, W. a. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *The journal of physical chemistry. A*, v. 112, n. 5, p. 1040–53, fev. 2008. ISSN 1520-5215.
- [138] BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, n. 8, p. 3684, 1984. ISSN 00219606.
- [139] DELLEY, B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 92, n. 1, p. 508, 1990. ISSN 00219606.
- [140] DELLEY, B. From molecules to solids with the DMol[^{sup} 3] approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 113, n. 18, p. 7756, 2000. ISSN 00219606.
- [141] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, jun. 1992. ISSN 0163-1829.
- [142] BECKE, a. D. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 88, n. 4, p. 2547, 1988. ISSN 00219606.
- [143] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, v. 37, n. 2, p. 785–789, jan. 1988. ISSN 0163-1829.
- [144] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996. ISSN 0031-9007.
- [145] FLORES, M.; SATO, F.; GALVAO, D. S. No TitleStructural and Electronic Properties of a Buckycatcher. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Boston, MA: [s.n.], 2008. p. 1130–W06–24.
- [146] SHIRAI, Y. et al. Directional control in thermally driven single-molecule nanocars. *Nano letters*, v. 5, n. 11, p. 2330–4, nov. 2005. ISSN 1530-6984.

- [147] SHIRAI, Y. et al. Recent progress on nanovehicles. *Chemical Society reviews*, v. 35, n. 11, p. 1043–55, nov. 2006. ISSN 0306-0012.
- [148] LEGOAS, S. B.; GIRO, R.; aO, D. S. G. Molecular dynamics simulations of C60 nanobearings. *Chemical Physics Letters*, v. 386, n. 4-6, p. 425–429, mar. 2004. ISSN 00092614.
- [149] RAPPE, A. K. et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 25, p. 10024–10035, dez. 1992. ISSN 0002-7863.
- [150] ACCELRYYS. *Universal Force Field available in Cerius2 package from Accelrys*.
- [151] AKIMOV, A. V. et al. Molecular Dynamics of Surface-Moving Thermally Driven Nanocars. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 4, n. 4, p. 652–656, abr. 2008. ISSN 1549-9618.
- [152] LEGOAS, S. et al. Molecular-Dynamics Simulations of Carbon Nanotubes as Gigahertz Oscillators. *Physical Review Letters*, v. 90, n. 5, p. 5–8, fev. 2003. ISSN 0031-9007.
- [153] SOMADA, H. et al. A molecular linear motor consisting of carbon nanotubes. *Nano letters*, v. 9, n. 1, p. 62–5, jan. 2009. ISSN 1530-6984.

Anexo - Produção Bibliográfica

Durante o período de formação em nível de Doutorado, foram publicados dois artigos em periódicos indexados, que se encontram anexados a seguir.

Graphene to graphane: a theoretical study

M Z S Flores¹, P A S Autreto¹, S B Legoas² and D S Galvao¹

¹ Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, CP 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

² Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Roraima, 69304-000, Boa Vista, Roraima, Brazil

E-mail: galvao@ifi.unicamp.br

Received 20 July 2009, in final form 18 September 2009

Published 21 October 2009

Online at stacks.iop.org/Nano/20/465704

Abstract

Graphane is a two-dimensional system consisting of a single layer of fully saturated (sp^3 hybridization) carbon atoms. In an ideal graphane structure C–H bonds exhibit an alternating pattern (up and down with relation to the plane defined by the carbon atoms). In this work we have investigated, using *ab initio* and reactive molecular dynamics simulations, the role of H frustration (breaking the H atoms' up and down alternating pattern) in graphane-like structures. Our results show that a significant percentage of uncorrelated H frustrated domains are formed in the early stages of the hydrogenation process leading to membrane shrinkage and extensive membrane corrugations. These results also suggest that large domains of perfect graphane-like structures are unlikely to be formed, as H frustrated domains are always present.

 This article features online multimedia enhancements

1. Introduction

Carbon-based materials have been intensely investigated in recent decades. However, in spite of the enormous amount of theoretical and experimental work, the discovery of new structures seems endless, colossal carbon tubes [1] and graphene [2] being recent examples.

Graphene is one of the most important subject in materials science today [2–4]. It is a two-dimensional structure of sp^2 carbon atoms with very unusual and interesting electronic and mechanical properties.

It has been theoretically predicted that a related structure, called graphane [5], could exist in a stable form. Graphane consists of a single-layer structure with fully saturated (sp^3 hybridization) carbon atoms with C–H bonds in an alternating pattern (up and down with relation to the plane defined by the carbon atoms). Its two most stable conformations are the so-called chair-like (H atoms alternating on both sides of the plane) and boat-like (H atoms alternating in pairs) [5] (figure 1). In this figure we present the graphene structure and also the two possible graphane configurations (boat and chair), which do not have the same symmetry and number of atoms in the unit cells. A third member of these two-dimensional planar carbon structures, called graphyne [6–8], has also been predicted to exist but up to now only molecular fragments have been synthesized [7].

Indirect experimental evidences of graphane-like structures have been reported [9, 10]. More recently, in a series of very elegant experiments, Elias *et al* [11] demonstrated the existence of graphane formation from graphene membranes through its hydrogenation. They also demonstrated that this process is reversible. These fundamental discoveries open new and important perspectives to the use of graphene-based devices since the electronic gap values in graphanes could be controlled by the degree of hydrogenation [11, 12].

The Elias *et al* experiments consisted in exposing graphene membranes to H^+ from cold plasma. The H incorporation into the membranes results in altering the C sp^2 hybridizations to sp^3 ones. The experiments were also done with the membranes over SiO_2 substrates (only one membrane side exposed to H^+) and produced a material with different properties. Detailed studies of hydrogen atoms on graphene have been recently reported [13–20]. One interesting aspect of graphane-like structures is the possibility of magnetism created by hydrogenation incorporation [17, 21], which could be the basis of many new potential applications in organic spintronics.

In this work we have investigated using *ab initio* and classical molecular dynamics methods the structural and dynamics aspects of the hydrogenation mechanisms leading to graphane formation from graphene structures. Our results suggest that large domains of perfect graphane-like structures are unlikely to be formed due to the always-

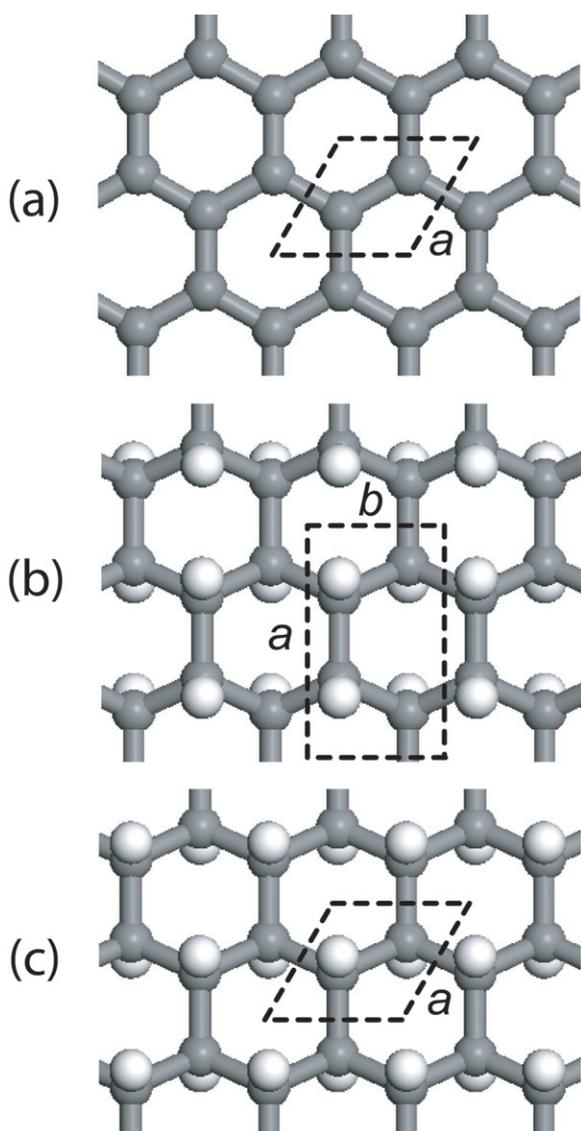


Figure 1. Structural carbon membrane models considered in the DMol³ geometry optimization calculations. (a) Graphene, having two atoms per unit cell, (b) graphane boat-like, with four carbon atoms and four hydrogen atoms per unit cell and (c) graphane chair-like, with four (two C and two H) atoms per unit cell. The dashed lines indicate the corresponding unit cell. *a* and *b* refer to the lattice parameters. See text for discussions.

present H frustrated domains, which significantly contribute to membrane shrinkage and extensive corrugations.

This paper is organized as follows: in section 2 we describe the methodology used. The results and discussions are presented in section 3, followed by the summary and our conclusions in section 4.

2. Methodology

We have used different methods to carry out our investigations. Initially, we performed *ab initio* quantum calculations in order to optimize the geometry of graphane-like structures. For comparison purposes, graphene structures were also calculated. Secondly, we used the classical reactive bond order

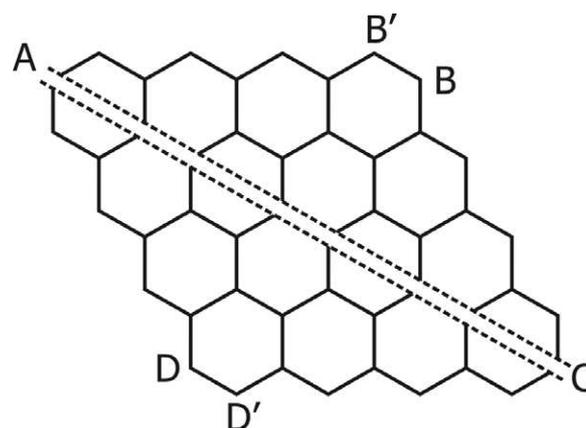


Figure 2. Schematic drawing of a graphene fragment before hydrogenation. The letters are the reference points for the distances displayed in tables 2 and 3. The diagonal bi-line (joining A and C points) is just to indicate that the size of the membranes are different depending on the calculation being considered (DMol³ or ReaxFF).

approach in order to investigate the effects of hydrogenation on geometrical structures for a number of graphene membrane models. Finally, molecular dynamics (MD) simulations were used to address the dynamics of hydrogen incorporation into graphene membranes.

We have carried out *ab initio* total energy calculations in the framework of the density functional theory (DFT), as implemented in the DMol³ code [22]. Exchange and correlation terms were treated within the generalized gradient (GGA) functional by Perdew *et al* [23]. Core electrons were treated in a non-relativistic all-electron implementation of the potential. A double numerical quality basis set with polarization function (DNP) were considered, with a real-space cutoff of 3.7 Å. The tolerances of energy, gradient and displacement convergence were 0.00027 eV, 0.054 eV Å⁻¹ and 0.005 Å, respectively.

We investigated fully and partially hydrogenated infinite (periodic boundary condition—PBC) graphene structures, which require the use of slab supercells. Sofo *et al* [5] in their graphane work considered compact (interacting layers) structures. Here, in order to mimic the experimental conditions [11], we have considered isolated (non-interacting) layers. For all cases considered here, the *c* axis was fixed at 20 Å (large enough to prevent interactions among different layers), and the remaining free parameters were fully optimized (figure 1). Internal atomic positions were free to vary in all the geometry minimization calculations. The total energy results as a function of the unit cell volumes were fitted following the well-known Murnaghan procedure [24]. We have also considered small finite structures (figure 2) with hydrogen passivated borders. For these molecular structures we have carried out spin unrestricted calculations. In order to investigate larger structures, where *ab initio* quantum calculations become computationally prohibitive, we used the ReaxFF binding energy bond order (BEBO) method [25–27].

ReaxFF is similar to standard non-reactive force fields, like MM3 [28], where the system energy is divided into partial energy contributions associated with, amongst others,

valence angle bending and bond stretching, as well as non-bonded van der Waals and Coulomb interactions [25, 26]. 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, the average deviation between the predicted ReaxFF heat of formation values and the experimental ones being 2.8 and 2.9 kcal mol⁻¹ for non-conjugated and conjugated systems, respectively [26]. ReaxFF is a reactive force field developed by van Duin, Goddard III and co-workers for use in MD simulations. This method allows the simulation of many types of chemical reactions. Similar to the procedures we adopted in DFT calculations we have considered both finite and infinite (PBC) structures. We have carried out geometry optimizations using gradient conjugated techniques (convergence condition, gradient values less than 10⁻³).

The dynamics of hydrogen incorporation on graphene layers was studied under different conditions of temperature (300, 500 and 650 K) and hydrogen atmospheres (number of H atoms up to twice the number of carbon ones). We considered H distributed over one and both sides of the graphene layers (infinite membranes with 11 × 11 unit cells). For each temperature different H velocity distributions were used. In order to speed up the hydrogen incorporation in the first 500 fs of the simulations, after each MD run of 10 fs, the hydrogen velocities were recalculated and the H atoms directed towards the graphene membrane. In order to verify whether our conclusions could be dependent on these accelerated dynamics protocols we run extensive tests. We observed that the overall conclusions were not affected by these protocols. Typical total MD runs were of 50 ps, timesteps of 0.5 fs and using a Berendsen thermostat [29]. These timescales are long enough to take into account hydrogen reorganization and defect elimination.

3. Results and discussions

We started carrying out DMol³ calculations for the infinite (PBC) structures shown in figure 1. The results are displayed in table 1. In table 1 we present the important geometrical data for the different structures. The values of the bond lengths, lattice parameters and energy per atom are presented. The chair-like graphane (figure 1(c)) is more stable than the boat-like (figure 1(b)) by 0.03 Ha (~0.82 eV). The G-boat presents two non-equivalent carbon-carbon distances due to the existence of two different C-H alignments. Although the C-C distances in graphane are much longer (8%) than the ones present in graphene, its cell parameter is just slightly larger (3%) than the latter due to out-of-plane topology. We have also considered the case of the minimum unit cell with H atoms parallelly aligned (just one side of the membrane). Our results show that this system is unstable, with the tendency of H₂ recombination and/or C-C breaking bonds. The results are in good agreement with previous work [5, 13, 14, 30] and with the available experimental data [2, 11].

One important aspect to be investigated is how different hydrogenation patterns affect the geometry of the graphene

Table 1. DMol³ results for the crystalline structures shown in figure 1. The energy per atom in the unit cell, the cell parameter values and the carbon-carbon distances are displayed. G-chair and G-boat refer to chair-like and boat-like graphane systems, respectively. More detailed geometrical data are provided in the supplementary materials (available at stacks.iop.org/Nano/20/465704).

	Graphene	G-chair	G-boat
Energy (Ha)	-304.68	-309.41	-309.38
Lattice parameters			
<i>a</i> (Å)	2.465	2.540	4.346
<i>b</i> (Å)	2.465	2.540	2.509
γ (deg)	120	120	90
C-C bond length (Å)	1.423	1.537	1.581, 1.537

membranes. One practical way to do this is to measure some representative distances, as the ones indicated in figure 2 and the second-neighbor C-C distances (which would correspond to the lattice parameter in ideal crystalline structures). In figure 2 we present a scheme of the graphene fragments we have investigated. We considered fragments of different sizes. The letters indicated in the figure are used to measure critical distances that allow us to evaluate the level of shrinkage and corrugation of the hydrogenated graphene fragments.

If we consider that H atoms are randomly incorporated during plasma exposure [2], there is a significant probability for the existence of H frustration (figure 3), which is a configuration where the sequence of alternating up and down H atoms is broken (frustrated) (see movie01 available at stacks.iop.org/Nano/20/465704). In figure 3 we present the scheme of the formation of hydrogenated domains that leads to this frustration. This is similar to spin frustration in magnetic materials [31]. Two different H frustration configurations are possible (figure 4), one with parallel H atoms (Frustr-1) and the other with missing H atoms (Frustr-0).

In figure 3(a) we show a domain of up and down H atoms. It is expected that, after the first (up or down) H incorporation, the next favorable site is its first inverse neighbor (down or up), and so on. If the system is large enough uncorrelated domains might be formed (figure 3(b)). As the number of incorporated H atoms is increased it can occur that an alternating sequence of up and down H atoms is no longer possible (figure 3(c)).

We have investigated finite fragments with and without H frustrations. We analyzed the associated geometrical changes (figure 2) in order to determine whether the structures expand or contract in relation to an equivalent ideal graphane structure. We have carried out DMol³ (table 2) and ReaxFF (for larger fragments) calculations (table 3 and figure 2). In these tables we present the values of the critical distances that allow us to have an estimate whether the hydrogen incorporation is producing an expansion or contraction of the graphene structures. As we can see from these tables, DMol³ and ReaxFF show similar and consistent results. The H frustration increases out-of-plane distortions which induce in-plane geometrical shrinkage. This effect is amplified when first-neighbor H atoms are parallelly aligned (figure 4).

The representative distances indicated in (figure 2) (tables 2 and 3) provide a general view of the geometric

Table 2. Distances (in Å) between reference points for the molecular systems depicted in figure 2 calculated with DMol³. G-chair (39.6% H) and G-boat (37.5% H) are related to the structures in table 1. Frust-1 (22.9% H) and Frust-0 (20.8% H) refer to parallel (figure 4(a)) and missing (figure 3(b)) hydrogen atoms in frustrated domains, respectively. Parameters \bar{d} and \bar{a} (in Å) are the mean value of the first- and second-neighbor carbon–carbon distances, respectively. Values in parentheses refer to the standard deviation, calculated over all atoms and configurations. More detailed geometrical data are provided in the supplementary materials (available at stacks.iop.org/Nano/20/465704).

System	d_{A-B}	$d_{B'-C}$	d_{C-D}	$d_{D'-A}$	d_{B-D}	\bar{d}	\bar{a}
Graphene	9.804	9.799	9.804	9.799	9.974	1.417(19)	2.462(12)
G-chair	9.861	9.841	9.882	9.847	10.050	1.470(61)	2.505(27)
G-boat	9.852	9.818	9.852	9.818	9.977	1.470(65)	2.513(43)
Frust-0	9.788	9.857	9.876	9.823	10.003	1.448(54)	2.496(35)
Frust-1	9.740	9.802	9.866	9.786	9.990	1.451(59)	2.500(48)

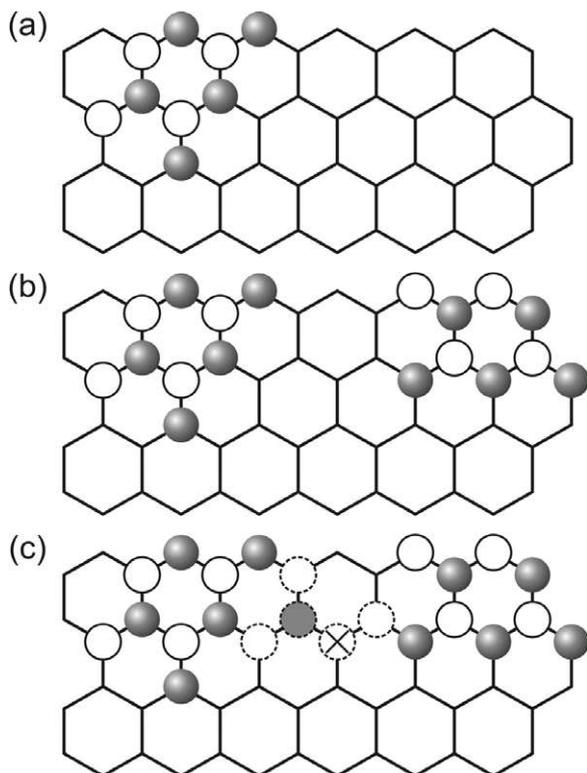


Figure 3. Scheme of the formation of H frustrated domains. Closed circles refer to up hydrogen atoms and open circles refer to down ones, in relation to the plane defined by the carbon atoms. Carbon atoms are omitted for clarity. (a) Initial stage of the hydrogen incorporation. (b) Hydrogenation occurring at different regions. (c) H frustrated site, shown by an open cross. See text for discussions.

changes produced by the different hydrogenation patterns. More local information can be obtained averaging the C–C second-neighbor distances (which would correspond to the lattice parameter for ideal structures). As can be seen from the tables and from figure 5 the H frustration systematically reduce these distances to smaller values in comparison to ideal graphene structures. For particular configurations these distances can be even smaller than the corresponding graphene values (see also supplementary materials available at stacks.iop.org/Nano/20/465704).

Finally, we investigated the dynamics of H incorporation using MD simulations. We have carried out MD calculations to investigate the formation of graphane-like structures

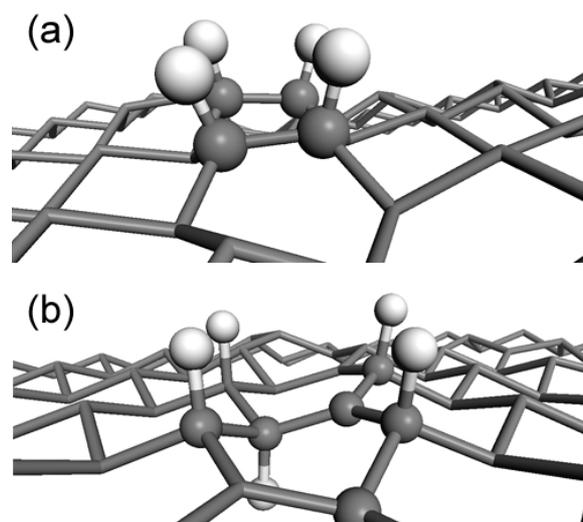


Figure 4. Examples of different possible frustration types. (a) Frust-1, H frustration with parallel first-neighbor H atoms; (b) Frust-0, H frustration with 'missing' first-neighbor H atoms. Atoms in the defect region are shown in a ball and stick rendering. For clarity the H atoms outside this region were made transparent.

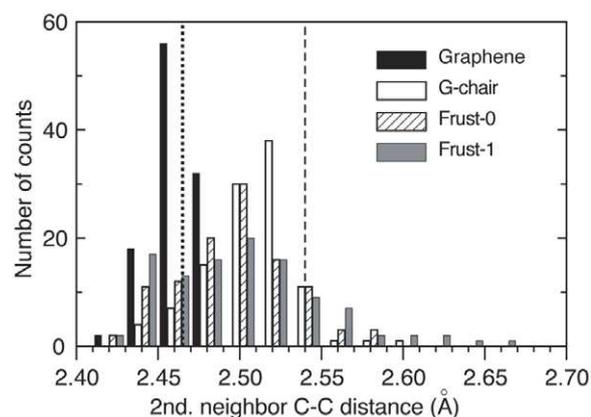


Figure 5. Distribution of the second-neighbor carbon–carbon distances of the finite fragments listed in table 2. Vertical lines indicate the lattice parameter values of ideal infinite graphene (dotted) and chair-like graphene (dashed), respectively.

through hydrogen reactions with the C carbons of the graphene layers. We have used infinite (using periodic boundary conditions) graphene structures. In figure 6

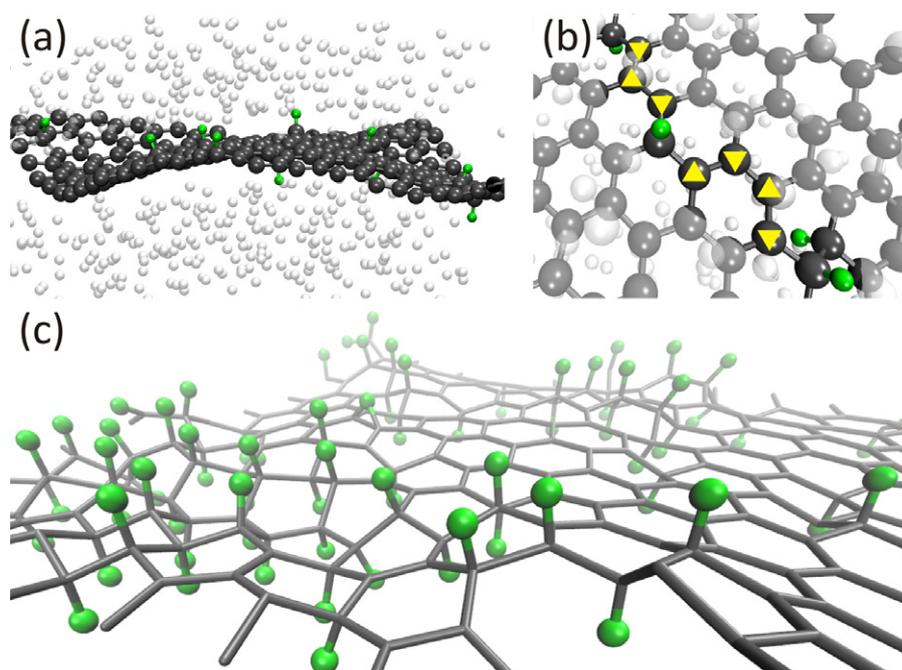


Figure 6. (a) Representative snapshot of the early hydrogenation stages from ReaxFF molecular simulations at 500 K. Non-bonded atomic H atoms are indicated in white and C-bonded ones in green. (b) Zoomed region indicating H frustrated domains formed. The triangle path shows that a sequence of up and down H atoms is no longer possible. (c) Representative snapshot of the final hydrogenation states. Extensive hydrogenation and multiple formed H domains are clearly visible.

(This figure is in colour only in the electronic version)

Table 3. Distances (in Å) between the reference points for the system depicted in figure 2 calculated with ReaxFF. G-chair refers to the chair-like graphane system. Frust-0 and Frust-1 refer to defects like those shown in (figure 4). The number in parentheses indicate the number of frustrated domains in the structure. Frust-1-in-line and Frust-0-in-line refer to frustration (of type 1 and 0, respectively) created along a line through the graphane membrane. The graphane-in-graphene refers to a small region of graphane structure in a graphene membrane. More detailed geometrical data are provided in the supplementary materials (available at stacks.iop.org/Nano/20/465704).

System	d_{A-B}	$d_{B'-C}$	d_{C-D}	$d_{D'-A}$	d_{A-C}	d_{B-D}
Graphene	22.26	22.26	22.26	22.26	37.08	22.47
G-chair	22.95	22.94	22.95	22.94	38.40	23.01
Frust-1 (13)	22.21	22.92	22.80	22.90	37.95	22.47
Frust-0 (13)	22.38	22.98	22.77	22.82	38.12	22.37
Frust-1-in-line	22.82	20.93	22.98	22.92	37.84	22.81
Frust-0-in-line	23.00	21.22	23.41	22.98	35.12	22.34
Graphane-in-graphene	22.15	22.07	21.93	22.07	36.58	22.26

we show representative snapshots from the early and final stages of a simulation at 500 K (see movie02 available at stacks.iop.org/Nano/20/465704). The results show that a significant percentage of uncorrelated H frustrated domains are formed in the early stages of the hydrogenation processes, leading to membrane shrinkage and extensive membrane corrugation. These results also suggest that large domains of perfect graphane-like structures are unlikely to be formed, as H frustrated domains are always present. The number of these domains seems to be sensitive to small variations of temperatures and H gas densities. We run annealing cycle simulations to analyze the stability of these domains once formed. Our results show that H frustrated domains are very stable, as high temperatures are needed to reverse (dehydrogenation processes) graphane-like structures to their original graphene configurations.

4. Summary and conclusions

We have performed geometry optimizations and molecular dynamics simulations using *ab initio* DMol³ and classical reactive bond order ReaxFF, respectively, for the hydrogenation process of graphene leading to graphane-like structures. Graphane is a two-dimensional system consisting of a single planar layer of fully saturated (sp³ hybridization) carbon atoms with H atoms attached to them in an alternating pattern (up and down in relation to the plane defined by the carbon atoms).

Our results show that H frustration are very likely to occur. H frustration is a configuration where the sequence of alternating up and down H atoms is broken (frustrated). The H frustration increases out-of-plane distortions (in relation to ideal graphane structures) which induces in-plane dimensional shrinkage. The net result is a decrease of the carbon-carbon

distances in relation to the ideal graphane values. This effect is amplified when first-neighbor H atoms are parallelly aligned. The results show that a significant percentage of uncorrelated H frustrated domains are easily formed in the early stages of the hydrogenation process leading to decreased lattice values and extensive membrane corrugation. These results also suggest that large domains of perfect graphane-like structures are unlikely to be formed, as H frustrated domains are always present. The molecular dynamics simulations of hydrogenation showed that, once formed, hydrogenated domains are very stable.

Acknowledgments

This work was supported in part by the Brazilian agencies CNPq, CAPES and FAPESP. The authors wish to thank Professor A van Duin for his very helpful assistance with the ReaxFF code, PASA and MZSF thank his kind hospitality in Pennsylvania. DSG wishes also to thank Professor A Geim for helpful discussions.

References

- [1] Peng H *et al* 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 145501
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V and Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [3] Geim A K and Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [4] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M, Novoselov K S and Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109 and references therein
- [5] Sofo J O, Chaudhari A S and Barber G D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 153401
- [6] Baughman R H, Eckhardt H and Kertesz M 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 6687
- [7] Coluci V R, Braga S F, Legoas S B, Galvao D S and Baughman R H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 035430 and references therein
- [8] Baughman R H, Galvao D S, Cui C and Tomanek D 1993 *Chem. Phys. Lett.* **204** 8
- [9] Lueking D, Gutierrez H R, Fonseca D A, Narayanan D L, Essendelft D V, Jain P and Clifford C E B 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 7758
- [10] Ray N R, Srivastava A K and Grotzschel R 2008 In search of graphane—a two-dimensional hydrocarbon arXiv:0802.3998v1
- [11] Elias D C *et al* 2009 *Science* **323** 610 (arXiv:0810.4706v1)
- [12] Savchenko A 2009 *Science* **323** 589
- [13] Boukhvalov D W, Katsnelson M I and Lichtenstein A I 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035427
- [14] Casolo S, Løvrvik O M, Martinazzo R and Tantardini G F 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 054704
- [15] Xu Z and Xue K 2009 Strain engineering on graphane towards tunable and reversible hydrogenation arXiv:0904.2938v1
- [16] Lebegue S, Klintonberg M, Eriksson O and Katsnelson M I 2009 *Phys. Rev. B* **79** 245117
- [17] Sahin H, Ataca C and Ciraci S 2009 Magnetization of graphane by dehydrogenation arXiv:0907.0549v1
- [18] Gharenkhanlou B and Khorasani S 2009 Current–voltage characteristics of graphane p–n junctions arXiv:0905.2812v2
- [19] Dora B and Ziegler K 2009 Gaps and tails in graphene and graphane arXiv:0905.2766v1
- [20] Lu N, Li Z and Yang J 2009 Chemical functionalization on planar polysilane and graphane arXiv:0904.4540v1
- [21] Zhou J, Wang Q, Sun Q, Chen X S, Kawazoe Y and Jena P 2009 *Nano Lett. ASAP* **9** 2565
- [22] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [23] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756 DMol³ is available from Accelrys, Inc., as part of Materials Studio and the Cerius2 program suites <http://www.accelrys.com>
- [24] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl Acad. Sci.* **30** 244
- [26] van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F and Goddard W A III 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9396
- [27] van Duin A C T and Damste J S S 2003 *Org. Geochem.* **34** 515
- [28] Chenoweth K, van Duin A C T and Goddard W A III 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 1040
- [29] Allinger N L, Yuh Y H and Lii J H 1989 *J. Am. Chem. Soc.* **111** 8551
- [30] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, DiNola A and Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [31] Legoas S B, Autreto P A S, Flores M Z S and Galvao D S 2009 Graphene to graphane: the role of H frustration in lattice contraction arXiv:0903.0278v1
- [32] Toulouse G 1977 *Commun. Phys.* **2** 115

Carbon nanotube with square cross-section: An *ab initio* investigation

P. A. S. Autreto,^{1,a)} S. B. Legoas,² M. Z. S. Flores,¹ and D. S. Galvao^{1,b)}

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

²Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, Roraima 69304-000, Brazil

(Received 10 May 2010; accepted 3 August 2010; published online 30 September 2010)

Recently, Lagos *et al.* [Nat. Nanotechnol. **4**, 149 (2009)] reported the discovery of the smallest possible silver square cross-section nanotube. A natural question is whether similar carbon nanotubes can exist. In this work we report *ab initio* results for the structural, stability, and electronic properties for such hypothetical structures. Our results show that stable (or at least metastable) structures are possible with metallic properties. They also show that these structures can be obtained by a direct interconversion from SWNT(2,2). Large finite cubanelike oligomers, topologically related to these new tubes, were also investigated. © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3483237]

I. INTRODUCTION

The study of the mechanical properties of nanoscale systems presents new theoretical and experimental challenges.^{1,2} The arrangements of atoms at nano- and macroscales can be quite different and affect electronic and mechanical properties. Of particular interest are the structures that do not exist at macroscale but can be formed (at least as metastable states) at nanoscale, specially when significant stress/strain is present. Examples of these cases are atomic suspended chains³⁻⁵ and helical nanowires.⁶

More recently,⁷ it was discovered the smallest metal (silver) nanotube from high resolution transmission electron microscopy experiments. These tubes are spontaneously formed during the elongation of silver nanocontacts. *Ab initio* theoretical modeling⁷ suggested that the formation of these hollow structures requires a combination of minimum size and high gradient stress. This might explain why these structures had not been discovered before in spite of many years of investigations. Even from theoretical point of view, where low stress regimes and small structures have been the usual approach, no study predicted their existence. The unexpected discovery of this new family of nanotubes suggests that such other “exotic” nanostructures may exist. One question that naturally arises is whether carbon-based similar nanotubes [i.e., carbon nanotubes with square cross-section [CNTSC]] could exist (Fig. 1).

From the topological point of view, CNTSC tubes would require carbon atoms arranged in multiple squarelike configurations. Molecular motifs satisfying these conditions, the so-called cubanes, do exist and they are stable at room temperature (Fig. 2).⁸ Cubane (C₈H₈) is a hydrocarbon molecule consisting of eight carbon atoms in an almost perfect cubic arrangement (thus its name). Hydrogen atoms are bonded to each carbon atom (Fig. 2), completing its four-bond valency.

The 90° angles among carbon atoms create a very high strained structure. Because of this unusual carbon hybridization, cubane was considered a “platonic” hydrocarbon and believed to be almost impossible to be synthesized.⁸ However, in 1964, Eaton and Cole⁹ achieved its breakthrough synthesis. Since then the cubane chemistry evolved quickly.^{8,10} Solid cubane¹¹ proved to be remarkably stable and polymers containing up to substituted 40 cubanes units have been already synthesized.⁸ However, up to now no tubular structure has been reported.^{12,13}

In this work we have theoretically investigated structural, stability, and electronic properties of CNTSC tubes. We have considered infinite (considering periodic boundary conditions) and finite (oligomers up to ten square units, Fig. 2) structures.

II. METHODOLOGY

We have carried out *ab initio* total energy calculations in the framework of density functional theory, as implemented in the DMol³ code.¹⁴ Exchange and correlation terms were treated within the generalized gradient functional by Perdew *et al.*¹⁵ Core electrons were treated in a nonrelativistic all electron implementation of the potential. A double numerical quality basis set with polarization function was considered, with a real space cutoff of 3.7 Å. The tolerances of energy, gradient, and displacement convergence were 0.000 27 eV, 0.054 eV/Å, and 0.005 Å, respectively.

Initially we optimized the CNTSC unit cell with fixed *a* and *b* parameters set to 20 Å in order to ensure isolated (noninteracting) structures. The axial *c* lattice parameter was varied, and the total energy per unit cell was calculated. All internal atomic coordinates were free to vary. Total energy versus unit cell volume was fitted using the Murnaghan procedure¹⁶ to obtain the equilibrium *c* lattice parameter. For comparison purposes we have also considered graphite, diamond, and carbon nanotube SWNT(2,2). SWNT(2,2) was chosen because, although ultrasmall carbon nanotubes have been theoretically investigated,¹⁷⁻²⁰ it remains the smallest

^{a)}Electronic mail: autretos@ifi.unicamp.br.

^{b)}Electronic mail: galvao@ifi.unicamp.br.

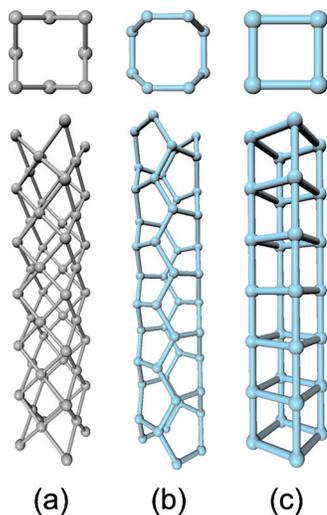


FIG. 1. Structural nanotube models. Frontal and lateral views: (a) Silver tube (Ref. 7), (b) SWNT(2,2), and (c) CNTSC. See text for discussions.

CNT experimentally observed with an estimated diameter of 3 Å.^{21,22} Graphite and diamond were also included in our study because they are the two most stable carbon form and to provide a benchmark for the relative stability between the different tubes and these structures.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

The results are presented in Table I. As expected, graphite is the structure with the lowest energy (most stable), followed by diamond, SWNT(2,2), and CNTSC, respectively. Although the CNTSC energy per atom is relatively high (in part due to the strained C–C bonds, as in cubanes), its relative energy difference to SWNT(2,2) (0.0384 Ha) is similar to the difference between SWNT(2,2) and cubic diamond (0.0395 Ha).

In Fig. 3 we present the binding energy per unit cell. As a direct comparison, it is not possible because the number of

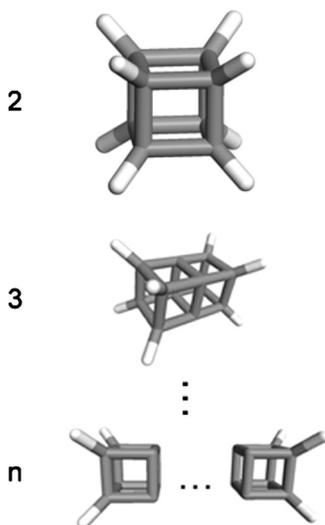


FIG. 2. Cubane and its “polymerized” units. The label refers to the number of square cross-sections in the structure. We considered structures from cubane up to $n=10$. Stick models, C and H atoms are in grey and white colors, respectively.

TABLE I. DMol³ results for crystalline carbon allotropic structures: (a) graphite, (b) cubic diamond, (c) SWNT(2,2), and (d) CNTSC.

	(a)	(b)	(c)	(d)
Energy/atom (Ha)	-38.085	-38.081	-38.041	-38.003
Lattice parameters:				
a (Å)	2.46	3.57	20.0	20.0
c (Å)	6.80	3.57	2.53	1.62
C-C bond-length (Å):	1.423	1.537	1.447	1.580
			1.464	1.616

atoms in the minimum unit cell is different for SWNT(2,2) and CNTSC (eight and four, respectively), we used a double CNTSC unit cell. As can be seen from Fig. 3, the results suggest that stable (or at least metastable, as a well defined minimum is present) CNTSC structures are possible.

Our results also suggest that a direct interconversion from SWNT(2,2) to CNTSC is unlikely to occur via axial (longitudinal) stretching. The extrapolation of the stretched SWNT(2,2) curve (Fig. 3, circle data points) could be misleading, suggesting that it would be possible an interception with the stretched CNTSC curve (Fig. 3, square data points). However, this did not occur, the SWNT(2,2) cannot preserve its tubular topology when its c -value is beyond 3.2 Å.

We then investigated whether if an assisted interconversion would be possible, in our case we considered a continuously decrease of the tube radii value [in order to mimic an applied external (radially) pressure] while keeping the tube free to expand/contract longitudinally [see Fig. 4 and video1 (Ref. 23)].

We have performed these calculations starting from an optimized SWNT(2,2) unit cell and then continuously decreasing its radii value and re-equilibrating the system and measuring the new c -values (Fig. 3, triangle data points). Our results show that under these conditions, there is a pathway that permits a direct interconversion from SWNT(2,2) to CNTSC.

In Fig. 4 we present a sequence of snapshots from the simulations representing the interconversion process. The strain energy injected into the system by the radial compression [Fig. 4(a)] produces a c -lattice expansion, leading to a structural transition [Fig. 4(d)]. The compression process produces new C–C bonds followed by carbon rehybridizations. The processes is better visualized in the supplementary materials (video1).²³

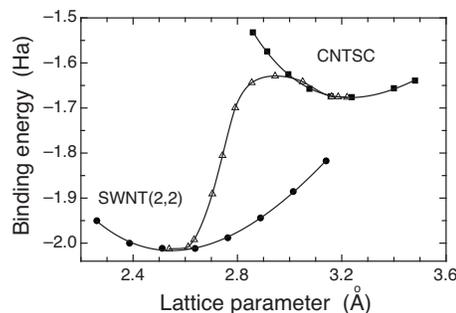


FIG. 3. Binding energy per unit cell as a function of axial c lattice parameter for SWNT(2,2) (circles) and CNTSC (squares). It is also shown its interconversion curve (triangles). See text for discussions.

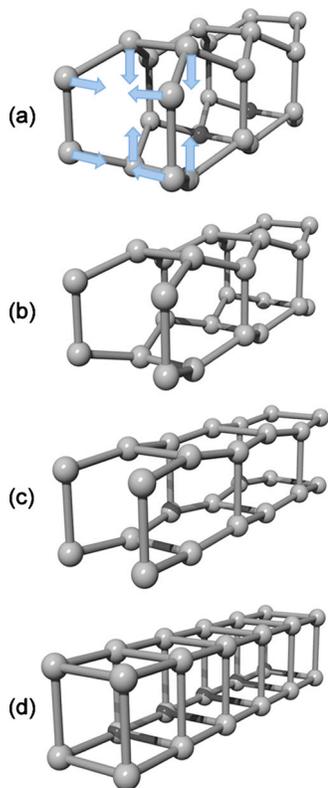


FIG. 4. Snapshots from the axial compression process, showing the interconversion of SWNT(2,2) to CNTSC. (a) Initial SWNT(2,2), [(b) and (c)] intermediates, and (c) final CNTSC structures (enhanced online). [URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3483237.1>]

We then proceeded with the CNTSC electronic structure analysis. In Fig. 5 we displayed the band structure and the density of states (DOS) for SWNT(2,2) and CNTSC tubes. Both structures present a finite DOS at the Fermi energy, characteristic of metallic regimes. Although CNTSC exhibits unusual carbon hybridization, it follows the general trends that small diameter carbon nanotubes are metallic.^{24,25}

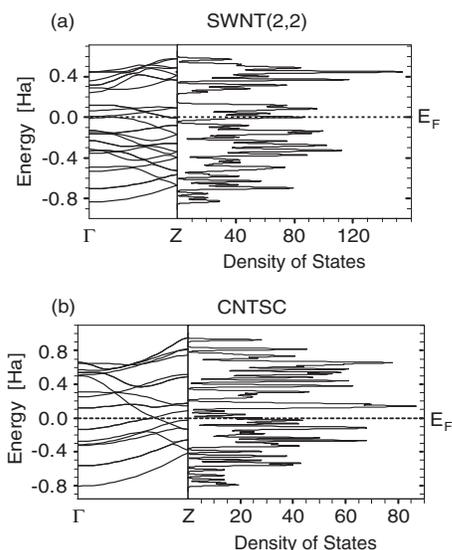


FIG. 5. Band structure and total density of states (in electrons/Ha) results for the (a) SWNT(2,2) and (b) carbon square-cross-section CNTSC. Energy is relative to Fermi level (dashed horizontal lines). Primitive unit cells have eight and four carbon atoms for SWNT(2,2) and CNTSC, respectively.

TABLE II. Total energy per carbon atom (in Ha) for the structures shown in Fig. 2. The corresponding value for the infinite structure is also presented.

n	$e_t(n)$
2	-38.647
3	-38.429
4	-38.323
5	-38.259
6	-38.216
7	-38.186
8	-38.163
9	-38.145
10	-38.131
\vdots	\vdots
CNTSC	-38.003

It is possible that synthetic methods used to produce CNTs (such as laser ablation, chemical vapor deposition, and arc discharge²) could also produce CNTSC, specially inside CNTs of different chiralities, as in the case of SWNT(2,2).^{21,22} Another possibility could be a polymeric synthetic approach, such as the topochemical ones to produce carbon nanotube of specific types that have been recently discussed in the literature.^{26,27} Considering that cubane molecules and their polymers exist and are stable, we decided to investigate the local stability and endothermicity of cubanelike tubular oligomers that are topologically related to CNTSC. We carried out DMol³ calculations for the molecular structures displayed in Fig. 2. The terminal C atoms were passivated with H atoms.

In Table II we present the results for the total energy per carbon atom as a function of the number of square cross-sections. Our results show that although the oligomer formation would require an endothermal (energetically assisted) process, the structures are stable and the energy per carbon atom converges asymptotically to the corresponding value of the infinite tube (see also supplementary materials²³).

In summary, based on a recent discovery of the smallest possible silver nanotube with a square cross-section,⁷ we have investigated whether a similar carbon-based structure could exist. We have used *ab initio* methodology to investigate the structural, stability, and electronic properties of carbon nanotubes with square cross-section (CNTSC). Our results show that stable (or at least metastable) CNTSC (finite and infinite) structures can exist. They also show that it is possible to convert SWNT(2,2) to CNTSC under radial contraction. CNTSCs should share most of the general features exhibited by “standard” nanotubes. Although the CNTSCs have not yet been observed, we believe our results had proven their feasibility. We hope the present work will stimulate further works for this new family of carbon nanotubes.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by the Brazilian Agencies CNPq, CAPES, and FAPESP. DSG thanks Professor D. Ugarte for helpful discussions.

¹L. Hall, V. Coluci, D. Galvao, M. Kozlov, M. Zhang, S. Dantas, and R. Baughman, *Science* **320**, 504 (2008).

- ²P. S. Rogers, S. Pennathur, and J. Adams, *Nanotechnology: Understanding Small Systems* (CRC, Boca Raton, FL, 2007).
- ³H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature (London)* **395**, 780 (1998).
- ⁴N. Agrait, A. Yeyati, and J. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
- ⁵J. Bettini, F. Sato, P. Coura, S. Dantas, D. Galvão, and D. Ugarte, *Nat. Nanotechnol.* **1**, 182 (2006).
- ⁶O. Gülseren, F. Ercolessi, and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3775 (1998).
- ⁷M. Lagos, F. Sato, J. Bettini, V. Rodrigues, D. Galvão, and D. Ugarte, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 149 (2009).
- ⁸P. Eaton, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 1421 (1992).
- ⁹C. T. Eaton and T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3157 (1964).
- ¹⁰P. E. Eaton, R. L. Gilardi, and M. X. Zhang, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **12**, 1143 (2000).
- ¹¹T. Yildirim, P. Gehring, D. Neumann, P. Eaton, and T. Emrick, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4938 (1997).
- ¹²E. Konstantinova, A. Camilo, Jr., P. Barone, S. Dantas, and D. Galvão, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **868**, 37 (2008).
- ¹³M. M. Maslov, D. A. Lobanov, A. I. Podlivaev, and L. A. Openov, *Phys. Solid State* **51**, 609 (2009).
- ¹⁴B. Delley, *J. Chem. Phys.* **113**, 7756 (2000).
- ¹⁵J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ¹⁶F. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244 (1944).
- ¹⁷B. Cox and J. Hill, *Carbon* **46**, 711 (2008).
- ¹⁸R. Scipioni, M. Boero, and T. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **480**, 215 (2009).
- ¹⁹J. Yuan and Y. Huang, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **942**, 88 (2010).
- ²⁰S. Kuzmin and W. Duley, *Phys. Lett. A* **374**, 1374 (2010).
- ²¹D. Stojkovic, P. Zhang, and V. Crespi, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 125502 (2001).
- ²²X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R. Jones, and Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 125502 (2004).
- ²³See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.3483237> for windows powerpoint file and movies in wmv format of simulations discussed in the paper.
- ²⁴X. Blase, L. Benedict, E. Shirley, and S. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1878 (1994).
- ²⁵C. Kamal and A. Chakrabarti, *Phys. Rev. B* **76**, 075113 (2007).
- ²⁶R. Baughman, M. Biewer, J. Ferraris, and J. Lamba, *Synth. Met.* **141**, 87 (2004).
- ²⁷B. Esser, F. Rominger, and R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6716 (2008).